

Universidad de

Cádiz

Tesis DOCTORAL

Diseño de la nanoestructura de
materiales semiconductores autoensamblados de InAs
crecidos mediante epitaxia de haces moleculares

David Sales Lérda

Departamento de Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica

Dirigida por: Sergio I. Molina Rubio
Rafael García Roja



UCA

Universidad
de Cádiz

Departamento de Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica

Diseño de la nanoestructura de materiales semiconductores autoensamblados de InAs crecidos mediante epitaxia de haces moleculares

David Sales Lériða

Memoria presentada para optar al grado de Doctor



UCA

Universidad
de Cádiz

Departamento de Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica

Diseño de la nanoestructura de materiales semiconductores autoensamblados de InAs crecidos mediante epitaxia de haces moleculares

David Sales Lériða

Dirigida por los Doctores:

Sergio I. Molina Rubio

Catedrático de Universidad
Área de Conocimiento: Ciencia de los
Materiales e Ingeniería Metalúrgica

Rafael García Roja

Catedrático de Universidad
Área de Conocimiento: Ciencia de los
Materiales e Ingeniería Metalúrgica



UCA

Universidad
de Cádiz

Departamento de Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica

TRIBUNAL

- Presidente:* **Prof. Dr. Fernando Briones Fernández-Pola**
Profesor de Investigación
Área de Ciencia y Tecnologías Físicas
Instituto de Microelectrónica de Madrid
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
- Vocales:* **Prof. Dr. Etienne Bustarret**
Profesor de Investigación
Área de Física de la Materia Condensada
Institut Néel
CNRS Grenoble (Francia)
- Dr. Juan Martínez Pastor**
Profesor Titular de Universidad
Área de Física Aplicada
Unidad de Materiales y Dispositivos Optoelectrónicos
Universidad de Valencia
- Dra. Lucia Nasi**
Investigadora
Istituto dei Materiali per l' Elettronica ed il Magnetismo
CNR, Parma (Italia)
- Secretario:* **Dr. Daniel Araújo Gay**
Profesor Titular de Universidad
Área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería
Metalúrgica y Química Inorgánica
Universidad de Cádiz

Sergio Ignacio Molina Rubio y Rafael García Roja, ambos Catedráticos de Universidad del Área de Conocimiento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Cádiz, en calidad de Directores, AUTORIZAN la presentación a trámite de la Tesis Doctoral del Ing. D. David Sales Lérída, titulada “Diseño de la nanoestructura de materiales semiconductores autoensamblados de InAs crecidos mediante epitaxia de haces moleculares”.

Puerto Real, 30 de Enero de 2008

Fdo.: Sergio I. Molina Rubio

Fdo.: Rafael García Roja

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 31 de Enero de 2008 se dio Visto Bueno a la presentación a trámite de la Tesis Doctoral presentada por D. David Sales Lérda.

Y para que así conste y surta los efectos oportunos, firmo el presente certificado en Puerto Real a 31 de Enero de 2008.

Fdo: M. Pilar Villar Castro

Agradecimiento

La mayoría de las actividades desempeñadas por el ser humano requieren de la interacción con otras personas, de tal manera que el resultado de esa actividad puede verse enormemente influenciada por estas relaciones. Siento que las relaciones, profesionales y personales, que he tenido con quienes me han rodeado estos últimos 42 meses se han materializado de alguna forma en estas páginas, añadiendo valor a esta Tesis Doctoral.

Gracias por permitirme caminar a vuestro lado.

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada en el grupo **Ciencia e Ingeniería de los Materiales** de la Universidad de Cádiz, con registro TEP-120 en el Plan Andaluz de Investigación, Desarrollo e Innovación (PAIDI) de la Junta de Andalucía, y ha sido parcialmente financiado por:

- La Comisión Europea, mediante la Red de Excelencia del VI Programa Marco *Self-Assembled semiconductor Nanostructures for new Devices in photonics and Electronics* (SANDiE), con contrato nº NMP4-CT-2004-500101.
- El Ministerio de Educación y Ciencia del Gobierno de España, a través de la beca del Programa de Formación del Profesorado Universitario (FPU) con referencia AP-2004-6751, y de los proyectos nacionales *NANOSELF I* (TIC2002-04096-C03-02) y *NANOSELF II* (TEC2005-05781-C03-02/MIC) del Plan Nacional de I+D+i.
- La Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía, con el proyecto *Reglas de Diseño para la Ingeniería de Nanomateriales Semiconductores Auto-Ensamblados*, con referencia PAI05-TEP-00383.
- La Universidad de Cádiz, por su Plan Propio de Investigación.

Se expresa el agradecimiento a 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 de Oak Ridge National Laboratory de Estados Unidos, por las facilidades tecnológicas prestadas.
- El Instituto de Microelectrónica de Madrid del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, al grupo Semiconductor Physics de University of Nottingham (Reino Unido), y a Istituto dei Materiali per l' Elettronica ed il Magnetismo del Consiglio Nazionale delle Ricerche (Italia), por el suministro de los materiales investigados y sus estudios preliminares.

Lista de Acrónimos

| Acrónimo | Descripción | Traducción (si procede) |
|-----------------|---|--|
| 0D | Zero-dimensional | Cerodimensional |
| 1D | One-dimensional | Unidimensional |
| 2D | Two-dimensional | Bidimensional |
| 3D | Three-dimensional | Tridimensional |
| ADF | Annular Dark Field | Campo oscuro anular |
| AFM | Atomic Force Microscopy | Microscopía de fuerza atómica |
| ALMBE | Atomic layer molecular beam epitaxy | Epitaxia de haces moleculares de capa atómica |
| BF | Bright Field | Campo brillante |
| CC | Capa Confinadora | |
| CCD | Charge-Coupled Device | Dispositivo de cargas (eléctricas) interconectadas |
| CCI | Capa Confinadora Inferior | |
| CCS | Capa Confinadora Superior | |
| CI | Circuito Integrado | |
| CNM | Centro Nacional de Microelectrónica | |
| CNR | Consiglio Nazionale delle Ricerche | Consejo nacional (italiano) de investigación |
| CSIC | Consejo Superior de Investigaciones Científicas | |
| CTEM | Conventional TEM | TEM convencional |
| DF | Dark Field | Campo oscuro |
| DW | Debye-Waller factor | Factor de Debye-Waller |
| EDS o EDX | Energy Dispersive X-ray spectroscopy | Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X |
| EELS | Electron Energy Lost Spectroscopy | Espectroscopia de pérdida de energía de electrones |
| EPO | European Patent Office | Oficina europea de patentes |

| | | |
|-------|---|---|
| FCC | Face Cubic Centered | Cúbica centrada en las caras |
| FEM | Finite element method | Método de los elementos finitos |
| FFT | Fast Fourier Transform | Transformada rápida de Fourier |
| FWHM | Full Width at Half Maximum | Ancho de pico a la mitad de altura |
| HAADF | High Angle Annular Dark Field | Campo oscuro anular de alto ángulo |
| HRTEM | High Resolution Transmission Electron Microscopy | Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución |
| IMEM | Istituto dei Materiali per l'Electronica ed il Magnetismo | Instituto de materiales para la electrónica y el magnetismo |
| IMM | Instituto de Microelectrónica de Madrid | |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry | Unión internacional de química pura y aplicada |
| JPO | Japan Patent Office | Oficina de patentes de Japón |
| LASER | Light amplification by stimulated emission of radiation | Amplificación de luz mediante emisión estimulada de radiación |
| MBE | Molecular beam epitaxy | Epitaxia de haces moleculares |
| MC | MonoCapa atómica | |
| MOCVD | Metal-organic chemical vapor deposition | Deposición química de vapores de organometálicos |
| NSF | National Science Foundation | Fundación nacional (norteamericana) para la Ciencia |
| PIPS | Precision Ion Polishing System | Sistema de adelgazamiento iónico de precisión |
| PL | PhotoLuminescence | Fotoluminiscencia |
| QD | Quantum Dot | Punto cuántico |
| QW | Quantum Well | Pozo cuántico |
| QWR | Quantum Wire | Hilo cuántico |
| RHEED | Reflection High-Energy Electron Diffraction | Difracción de electrones de alta energía en modo de reflexión |
| RT | Room Temperature | Temperatura ambiente |

| | | |
|-------|---|--|
| SI | Spectrum Imaging | Imagen de espectros |
| SI | Sistema Internacional de medida | |
| STEM | Scanning Transmission Electron Microscopy | Microscopía electrónica de transmisión barrida |
| TEM | Transmission Electron Microscopy | Microscopía electrónica de transmisión |
| TUB | Technische Universität Berlin | Universidad técnica de Berlín |
| UCA | Universidad de Cádiz | |
| UHV | UltraHigh Vacuum | Ultra-alto vacío |
| USPTO | United States Patent and Trademark Office | Oficina estadounidense de marcas y patentes |

Índice General

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO I: Introducción | 1 |
| I.1. Perspectiva y ubicación de la tesis | 5 |
| I.2. Los materiales semiconductores y el desarrollo de la micro- y opto-electrónica..... | 8 |
| I.2.1. El desarrollo de la micro- y opto-electrónica..... | 9 |
| El láser de semiconductor | 10 |
| Láseres nanoestructurados: la nueva generación..... | 11 |
| Láseres de hilos cuánticos | 12 |
| Láseres de puntos cuánticos | 13 |
| I.2.2. Propiedades y aplicaciones de los láseres semiconductores..... | 14 |
| I.2.3. El crecimiento epitaxial | 14 |
| Crecimiento de nanoestructuras autoensambladas | 15 |
| I.3. Necesidad de desarrollo de nuevas técnicas de análisis nanométrico..... | 16 |
| | |
| CAPÍTULO II: Parte Experimental: Materiales y Métodos de Investigación | 17 |
| II.1. Introducción | 21 |
| II.2. Materiales objeto de la investigación | 21 |
| II.2.1. Consideraciones generales | 22 |
| II.2.2. Sustratos de Arseniuro de Galio | 22 |
| II.2.3. Sustratos de Fosfuro de Indio | 23 |
| II.2.4. Capa activa de Arseniuro de Indio | 23 |
| II.3. Técnicas experimentales..... | 24 |
| II.3.1. Técnicas de crecimiento epitaxial | 24 |
| II.3.1.1 Epitaxia de haces moleculares | 24 |
| II.3.1.2 Epitaxia de haces moleculares de capa atómica | 25 |
| II.3.2. Técnicas de caracterización de epitaxias basadas en la interacción electrón-muestra..... | 25 |
| II.3.2.1 Microscopía electrónica de transmisión..... | 26 |
| Microscopía electrónica de transmisión convencional | 27 |
| Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución..... | 27 |
| II.3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión barrida | 28 |
| Detector Anular a alto ángulo | 29 |

| | |
|---|----|
| Correctores de aberración esférica | 29 |
| II.3.2.3 Espectroscopia de pérdida de energía de electrones | 30 |
| Análisis cuantitativo de la composición | 31 |
| Determinación del espesor de muestra: método relativo de la relación logarítmica | 34 |
| Determinación del espesor de muestra: método absoluto..... | 36 |
| II.3.3. Otras técnicas de caracterización micro- y nano-estructural | 37 |
| II.3.3.1 Microscopía de fuerza atómica | 38 |
| II.3.3.2 Medidas de fotoluminiscencia | 38 |
| II.3.4. Preparación de muestras electrón-transparentes..... | 39 |
| II.3.4.1 Preparación de muestra en sección transversal..... | 40 |
| II.3.4.2 Adelgazamiento mecánico..... | 40 |
| II.3.4.3 Adelgazamiento iónico..... | 40 |
| II.3.4.4 Tratamiento de reducción de hidrocarburos | 42 |
| II.3.5. Técnicas de tratamiento de imágenes y espectros EEL..... | 42 |
| II.3.5.1 Modificación de los límites del histograma y de la curva de brillo/contraste | 43 |
| II.3.5.2 Filtrado de imágenes HREM..... | 44 |
| Filtro de Wiener..... | 44 |
| Filtro Paso Bajo..... | 44 |
| Filtro de Bragg | 45 |
| II.3.5.3 Determinación de la deformación | 45 |
| II.4. Técnicas de simulación | 47 |
| II.4.1. Simulación de imágenes STEM de alta resolución..... | 47 |
| II.4.2. Simulación de la deformación y tensión en nanoestructuras mediante el método de los elementos finitos. | 48 |
| II.4.2.1 Introducción y fundamentos teóricos | 48 |
| II.4.2.2 Consideraciones prácticas..... | 50 |
| II.5. Equipos experimentales y configuraciones utilizadas | 51 |
| II.5.1. Microscopios electrónicos de transmisión | 51 |
| JEOL 1200EX | 51 |
| JEOL 2011 | 51 |
| JEOL 2010F..... | 51 |
| VG-HB501UX..... | 52 |
| VG-HB603U | 52 |
| II.5.2. Microscopios de fuerza atómica..... | 52 |
| II.5.3. Equipos de fotoluminiscencia..... | 52 |

| | |
|---|------------|
| CAPÍTULO III: Contribución al Desarrollo de una Metodología de Análisis Cuantitativo de la Composición a Nivel Nanométrico | 53 |
| III.1. Introducción | 57 |
| III.2. Estudio de heteroepitaxias de $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}/\text{InP}$ calibradas | 58 |
| III.2.1. Descripción de las muestras | 58 |
| III.2.2. Procedimiento de caracterización TEM | 59 |
| III.3. Tratamiento de imágenes y búsqueda de índices comparativos | 60 |
| III.4. Simulación de imágenes y comparación con las experimentales | 64 |
| Parámetros de celda y factores de Debye-Waller | 64 |
| Parámetros de la simulación | 65 |
| Resultados de la simulación | 66 |
| Comparación de imágenes experimentales y simuladas | 68 |
| III.5. Ejemplo de aplicación de la metodología | 69 |
| III.6. Estimación del error del método | 69 |
| | |
| CAPÍTULO IV: Hilos Cuánticos de $\text{InAs}/\text{InP}(001)$ y su Proceso de Formación | 71 |
| IV.1. Introducción | 75 |
| IV.1.1. Descripción de las muestras | 76 |
| IV.2. Nucleación: escalones como sitios preferenciales | 77 |
| IV.3. Evolución de la morfología de los hilos | 81 |
| IV.3.1. Medidas estructurales: AFM y STEM | 83 |
| IV.3.2. Estudio FEM | 86 |
| IV.3.3. Modelo de evolución morfológica para hilos cuánticos | 92 |
| IV.4. Evolución de la capa de mojado | 94 |
| IV.4.1. Perfiles de composición locales medidos por EELS | 94 |
| IV.4.2. Cuantificación de la composición mediante HAADF: evidencia de dinamismo en la capa de mojado | 98 |
| IV.5. Evolución de la composición de los hilos | 100 |
| | |
| CAPÍTULO V: Puntos Cuánticos de InAs/GaAs y Estudios de Parámetros para su Diseño | 103 |
| V.1. Introducción | 107 |
| V.2. Efecto de la adición de Aluminio en las capas confinadoras | 108 |
| V.2.1. Estudio del estado de tensión / deformación de puntos cuánticos | 112 |
| V.2.1.1 Determinación del mapa de deformación | 112 |
| V.2.1.2 Simulación del mapa de deformación | 114 |

| | |
|---|------------|
| Forma..... | 114 |
| Composición: Efecto de la segregación de In | 114 |
| Condiciones de contorno | 116 |
| Subdominios y mallado..... | 116 |
| Constantes elásticas..... | 117 |
| V.3. Efecto del grado de deformación de la capa activa | 121 |
| V.3.1. Caracterización estructural por STEM y comparación con medidas AFM. | 123 |
| V.3.2. Medidas analíticas de composición de QD | 126 |
| V.3.3. Calidad de las heteroestructuras | 126 |
| V.4. Efecto del uso de sustratos con altos índices de Miller | 129 |
| V.5. Efecto de la interrupción del crecimiento | 132 |
| CAPÍTULO VI: Conclusiones | 139 |
| VI.1. Contribución al desarrollo de una metodología cuantitativa de la composición a nivel nanométrico | 143 |
| HAADF-STEM como herramienta de análisis químico cuantitativo | 143 |
| El parámetro R relacionado con la composición x | 143 |
| Relación lineal entre R y x en imágenes experimentales | 143 |
| Relación no lineal entre R y x en imágenes simuladas | 144 |
| Los R_s son mucho mayores que los R_e | 144 |
| El coeficiente de fondo B_i | 144 |
| Conclusión final..... | 144 |
| VI.2. Hilos cuánticos de InAs/InP(001) y su proceso de formación | 144 |
| Relajación elástica de las terrazas superiores de escalones superficiales..... | 144 |
| Nucleación preferencial de QWRs en terrazas superiores de escalones superficiales..... | 144 |
| Observación directa de escalones de altura diatómica | 145 |
| Cambio morfológico de los QWRs durante su crecimiento..... | 145 |
| Relajación elástica debido a la aparición de nanoestructuras | 145 |
| Las facetas (001) de QWRs iniciales como sitios preferentes de crecimiento adicional | 145 |
| Flujo neto de átomos superficiales | 145 |
| Segregación del As en la capa confinadora superior | 145 |
| Evidencia de dinamismo en la capa de mojado | 146 |
| QWRs altamente concentrados en As..... | 146 |

| | |
|--|------------|
| Distribución asimétrica del As..... | 146 |
| VI.3. Puntos cuánticos de InAs/GaAs y estudio de parámetros para su diseño | 146 |
| VI.3.1. Efecto de la adición de Aluminio en las capas confinadoras | 146 |
| El Al en las capas confinadoras empeora la calidad cristalina..... | 146 |
| El método de Pares de Picos aplicado a QDs..... | 146 |
| La teoría elástica anisotrópica por elementos finitos aplicada a QDs | 147 |
| FEM y Pares de Picos, herramientas útiles..... | 147 |
| VI.3.2. Efecto del grado de deformación de la capa activa | 148 |
| Aumento de la altura de QDs tras el recubrimiento..... | 148 |
| Relación de dependencia entre x y el diámetro de los QDs..... | 148 |
| QDs altamente concentrados en In | 148 |
| Empeoramiento de la calidad de las capas con el aumento de x | 148 |
| VI.3.3. Efecto del uso de sustratos con altos índices de Miller..... | 148 |
| Mayor densidad de islas con sustratos GaAs (311)B | 148 |
| Distribución de tamaños amplia..... | 148 |
| VI.3.4. Efecto de la interrupción del crecimiento..... | 149 |
| QDs más desarrollados | 149 |
| Saturación del crecimiento | 149 |
| Referencias | 151 |

CAPÍTULO I:

Introducción

| | |
|--|----|
| I.1. Perspectiva y ubicación de la tesis | 5 |
| I.2. Los materiales semiconductores y el desarrollo de la micro- y opto-electrónica..... | 8 |
| I.2.1. El desarrollo de la micro- y opto-electrónica..... | 9 |
| El láser de semiconductor | 10 |
| Láseres nanoestructurados: la nueva generación..... | 11 |
| Láseres de hilos cuánticos | 12 |
| Láseres de puntos cuánticos | 13 |
| I.2.2. Propiedades y aplicaciones de los láseres semiconductores..... | 14 |
| I.2.3. El crecimiento epitaxial | 14 |
| Crecimiento de nanoestructuras autoensambladas | 15 |
| I.3. Necesidad de desarrollo de nuevas técnicas de análisis nanométrico..... | 16 |

I.1. Perspectiva y ubicación de la tesis

El avance sorprendente en las técnicas de medición y caracterización experimentado en los últimos años ha supuesto la ampliación de los límites de la ciencia hacia términos antes insospechados. Esta extensión ocurre en ambos sentidos: en el extremo superior se observan los confines del universo y los albores de su nacimiento; en el inferior, el origen de la vida y la esencia de la materia. De esta forma, la Sonda Wilkinson de anisotropías del fondo de microondas ha logrado obtener las mediciones más precisas hasta el momento de la edad del universo, la curvatura del espacio y la cantidad de átomos en el universo, entre otras (Proyecto WMAP)*. Contrastando a las unidades astronómicas que acompañan a estas medidas, *megaparsec*[†] en la distancia y *billones de años* en el tiempo, encontramos al *Ángstrom*[‡] y al *attosegundo*[§], utilizadas para expresar la observación de lo ultrapequeño y ultrabreve respectivamente. Recientemente se ha conseguido observar en tiempo real el movimiento de electrones en sistemas de materia condensada y sobre superficies [1]. Hoy en día, la técnica permite determinar en un cristal posiciones atómicas entre vecinos próximos con precisión picométrica [2], y poco a poco se convierte en una práctica común adquirir imágenes con resolución subÁngstrom [3] y espectros con resolución atómica [4].

Impulsado por el empuje de la ciencia, la ingeniería también ha desembarcado en el mundo de lo ultrapequeño, de forma que es posible aplicar estrategias de diseño para controlar el ordenamiento de la materia, llegándose a conseguir la manipulación de un solo átomo para cambiar su posición en una superficie [5,6]. Se habla entonces de **nanotecnología**, término que designa al conjunto de distintas tecnologías y métodos que tienen en común el uso de propiedades físicas asociadas a dimensiones en la escala nanométrica, que difieren de aquellas observadas en el micro- y macro-mundo. Se espera que los **nanomateriales** tengan una influencia importante en prácticamente todos los campos donde los materiales desempeñan un papel: recubrimientos ultradelgados y superficies activas, así como la nueva generación de la ingeniería química; la nanoelectrónica, con un mayor impacto sobre las tecnologías de la información y la comunicación mediante la continuación o superación (con la ayuda de la electrónica

* Sitio Web oficial: <http://map.gsfc.nasa.gov/index.html>. Sitio Web en español: http://astroverada.com/_/Main/T_wmap.html

† El megaparsec (Mpc) es la unidad de medida más común para medir galaxias cercanas, y corresponde a 3,26 millones de años luz ($30,8 \cdot 10^{18}$ km).

‡ 1 Ángstrom equivale a 10^{-10} m.

§ *Atto-*, *pico-* y *nano-* son prefijos del sistema internacional de medida que indican factores de 10^{18} , 10^{-12} y 10^{-9} , respectivamente.

cuántica) de la ley de Moore^{*}; la nanobiotecnología hace lo propio en medicina, farmacéutica y diagnosis, en innumerables procesos industriales, y en la industria agroalimentaria.

El interés por la nanotecnología crece en quienes trabajan en la generación del conocimiento, haciéndose patente en el incremento de trabajos científicos que anualmente se registran con la palabra clave “nanotechnology” en el buscador ISI Web of KnowledgeSM (ver Figura I.1a), término que también cuenta con cerca de 17 millones de entradas en el buscador Google. Un indicador fiable sobre el interés y el desarrollo de la nanotecnología en la industria es el número de patentes relacionadas con este campo. El número de patentes sobre nanotecnología publicadas en las oficinas de marcas y patentes de Estados Unidos (USPTO) y Europa (EPO) ha crecido casi exponencialmente desde 1980, mientras que las registradas en Japón (JPO) se estabilizan a partir de 1993 (ver Figura I.1b realizada con datos de la referencia [7]).

En cuanto a su impacto en el mercado, se espera que la nanotecnología tenga un papel importante en la mejora de productos así como en la creación de productos totalmente nuevos, contribuyendo de forma sustancial a la economía mundial. Las predicciones sobre el mercado de la nanotecnología son dispares (ver Figura I.2), pero todas auguran un incremento sustancial que despegará a principio de la década de 2010 [8].

De entre las áreas de la nanotecnología, la nanoelectrónica es una de las más relevantes. Esta área engloba a semiconductores, ultra condensadores, nanoalmacenaje y nanosensores. Cuenta con el mayor número de patentes nanotecnológicas en Europa (29% en 2003), y con un crecimiento estimado por la National Science Foundation (NSF) de hasta 300.000 millones de dólares para el 2015. Además, se prevé que este sector sea el primero en liderar el mercado de las nanotecnologías [8].

La presente tesis doctoral se enmarca dentro del creciente mundo de la nanoelectrónica. Sus conclusiones pretenden contribuir a su desarrollo, aportando estrategias de diseño para el control de la nanoestructura, y por ende de las propiedades, de sistemas epitaxiales para la nueva generación de dispositivos láseres. Para llegar a estas conclusiones ha sido necesario desarrollar una nueva metodología que permitiera analizar la composición de nanoestructuras, cuyos fundamentos y cálculos también se incluyen en la tesis.

^{*} <<El número de transistores que puede ser colocado sin aumento de coste en un circuito integrado (y por tanto, la capacidad de almacenamiento y procesado de datos) crece de forma exponencial, duplicándose aproximadamente cada dos años.>> *George Moore*, 1965.

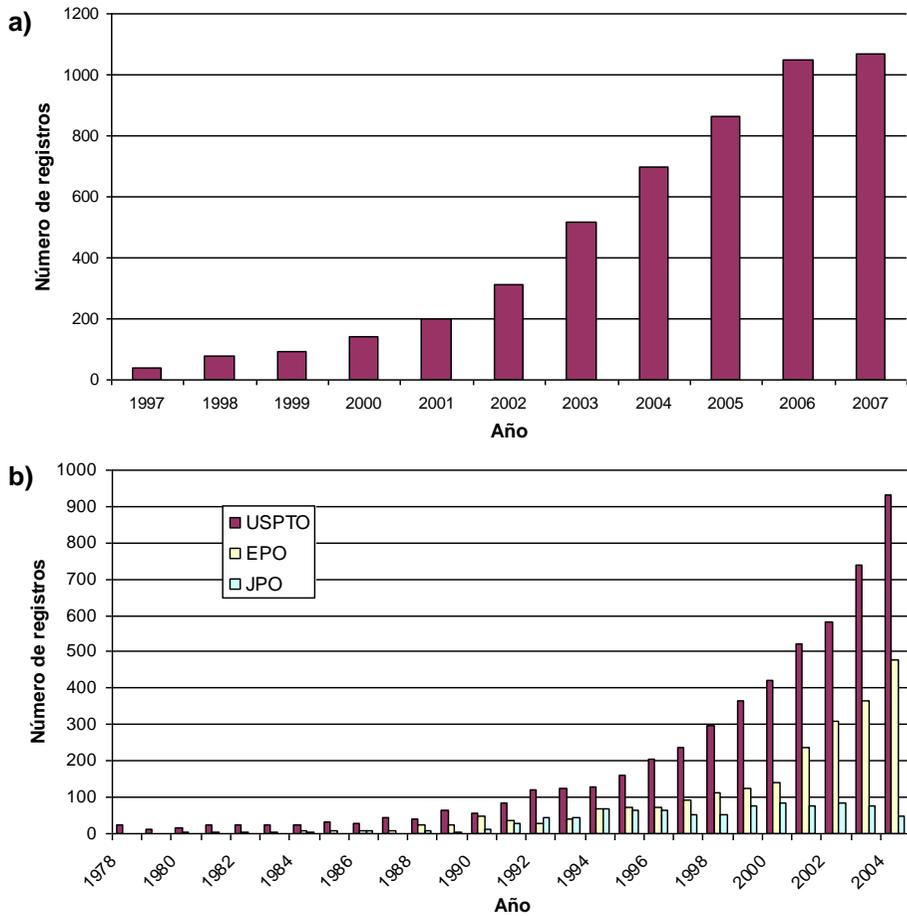


Figura I.1: a) Registro de artículos científicos con la palabra clave “nanotechnology” en la base de datos ISI Web of Science. b) Registro de patentes de nanotecnología en *United States Patent and Trademark Office* (USPTO), *European Patent Office* (EPO), y *Japan Patent Office* (JPO).

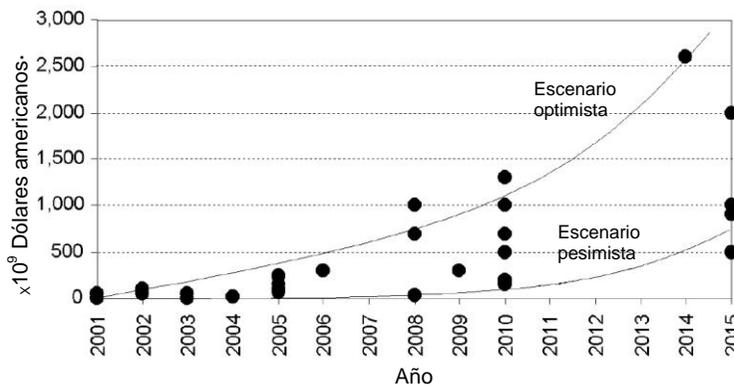


Figura I.2: Previsión del mercado mundial para la nanotecnología según diversas fuentes.

I.2. Los materiales semiconductores y el desarrollo de la micro- y opto-electrónica

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), un semiconductor es un material cuya conductividad, debida a cargas de ambos signos, se encuentra normalmente en el rango entre los metales y los aislantes y en los que la densidad de portadores de carga eléctrica puede ser modificada por medios externos. Hay infinidad de materiales en la naturaleza con este comportamiento; tanto elementos sencillos como compuestos. Para componentes electrónicos los semiconductores usados se presentan en forma monocristal, es decir, sus átomos están perfectamente ordenados en forma de red periódica tridimensional de acuerdo con las leyes de la cristalografía.

Todas las características particulares de los semiconductores pueden explicarse en función de la configuración electrónica de sus átomos. Los elementos semiconductores de la tabla periódica se presentan en la Tabla I.1. Estos elementos se enlazan covalentemente para formar el sólido, compartiendo los electrones de su última capa con cuatro átomos vecinos. La estructura más frecuente es la *cúbica centrada en las caras*, y un valor importante para entender el comportamiento del semiconductor es el valor de su *parámetro reticular, a*.

Los electrones de la última capa no están en una posición fija en el espacio, sino que orbitan alrededor de los átomos fijos en la red cristalina, de manera que solamente en un promedio temporal puede decirse que pertenecen a un átomo determinado. La energía de estos electrones está limitada dentro de unos márgenes que se conocen como *bandas de energía*. Bajo ciertas excitaciones externas, estos electrones pueden liberarse del átomo al que en promedio corresponden y efectuar mayores recorridos, quedando el espacio que anteriormente ocupaban temporalmente vacío. A este lugar vacío se le conoce con el nombre de *hueco*, y puede desde luego ser ocupado por un nuevo electrón, trasladándose este hueco a lo largo del cristal y transportando con él la carga positiva por la ausencia del electrón que debería ocuparle. Por lo tanto, la ruptura de un enlace produce en realidad dos portadores de carga con signos opuestos: el electrón y el hueco.

Teniendo en cuenta el aspecto energético, el electrón liberado, susceptible de moverse con libertad a lo largo del sólido, posee una energía superior a la de los electrones enlazados y, por tanto, su energía es mayor que la de los huecos. Esta diferencia de energías de los portadores de carga –en función de la dirección de propagación en un cristal y de la longitud de onda de la partícula con respecto a la del cristal- da lugar a un modelo conocido como *modelo de bandas*.

Tabla I.1: Elementos semiconductores.

| Elemento | Grupo | Electrones en la última capa |
|----------------|-------|------------------------------|
| Cd | II A | 2 |
| B, Al, Ga, In | III A | 3 |
| (C), Si, Ge | IV A | 4 |
| (N), P, As, Sb | V A | 5 |
| (S), Se, Te | VI A | 6 |

1.2.1. El desarrollo de la micro- y opto-electrónica.

La *electrónica* es la disciplina científica relativa al movimiento de cargas elementales, y recibe este nombre en honor a la partícula elemental que forma el flujo de corriente: el electrón. El primer logro de la electrónica fue controlar la dirección del flujo, lograda por Fleming en 1904, quien construyó un **tubo de vacío** que dejaba pasar corriente eléctrica en una sola dirección [9]. Le siguió la invención del triodo por Lee deForest [10], capaz de amplificar señales eléctricas pequeñas, y que permitió el desarrollo de la radio, la telefonía de larga distancia y las películas sonoras. A este le siguieron una serie de dispositivos basados en la misma tecnología del tubo de vacío, y se desarrollaron las primeras calculadoras electrónicas digitales. Éstas tenían un importante consumo eléctrico, ocupaban un tremendo volumen, se calentaban notablemente como consecuencia de la disipación de potencia y tenían una vida relativamente limitada. No fue hasta la invención del transistor por los investigadores de los laboratorios Bell Telephon Bardeen, Brattain y Shockley en 1947 cuando se logró fabricar un dispositivo de menor tamaño y menor disipación de potencia [11]. Se trataba del primer dispositivo hecho de material semiconductor, y marcó el inicio de la **electrónica del estado sólido**.

Con el invento del transistor se había logrado una evidente miniaturización de los circuitos, disminuyendo el tamaño del dispositivo activo; sin embargo los elementos pasivos, como resistencias y condensadores seguían produciéndose de una forma clásica. J. Kilby pensó que el siguiente paso para lograr una mayor compacidad era fabricar todos los componentes, tanto activos como pasivos, con una base de semiconductor [12]. En 1958 logró demostrar la factibilidad de resistencias y condensadores construidos exclusivamente con germanio, favoreciendo la aparición del primer *circuito integrado** por Texas Instruments [13].

* Un **circuito integrado** (CI) o **chip**, es una pastilla muy delgada en la que se encuentra una enorme cantidad de dispositivos microelectrónicos interconectados, con un determinado

El primer semiconductor utilizado para la fabricación de transistores fue el germanio, pero al poco tiempo se demostró que el silicio tenía mejores propiedades para su aplicación a la electrónica, de tal forma que actualmente el grueso de la producción de componentes electrónicos se realiza sobre silicio.

A medida que las técnicas de micro-manufactura han ido avanzando, el tamaño de los componentes microelectrónicos ha continuado disminuyendo. A menor escala, los efectos de elementos secundarios del circuito, como las interconexiones, pueden llegar a ser importantes. Se les conoce como efectos parásitos, y el objetivo actual de la ingeniería de diseño de estos componentes es encontrar vías para compensar o minimizar estos efectos, a la vez que se continúa disminuyendo el tamaño y el coste y se aumenta la velocidad de estos dispositivos.

El láser de semiconductor

Paralelamente al desarrollo de la microelectrónica se produjo el de la optoelectrónica, cuyo origen se remonta a 1917, cuando Einstein mostró teóricamente que se podría obtener radiación controlada de un átomo bajo ciertas condiciones [14]. Pero la primera demostración de este principio de obtención de luz coherente y monocromática vino de la mano de T. H. Maiman en 1960, quien consiguió emisión estimulada a frecuencias ópticas en rubí [15]. Se trataba del primer *láser*, acrónimo para *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (amplificación de luz por emisión estimulada de radiación).

El primer diodo láser semiconductor fue anunciado por Hall et al. [16] en noviembre de 1962, seguido muy de cerca por Nathan et al. [17] y Quist et al. [18]. Los tres demostraron diodos de GaAs similares enfriados por nitrógeno líquido y con pulsos de alta corriente cada pocos microsegundos. El láser de semiconductor, también llamado diodo láser, ha evolucionado de forma considerable desde su primer éxito en 1962, y el de ahora no guarda ningún parecido con el sencillo dispositivo original. Este primer láser emitía a 0,88 μm . Muy pronto se utilizaron otros materiales tales como $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{InGa}_x\text{As}_{1-x}$, InAs e InP que emitían a otras longitudes de onda. La utilidad de estos primeros láseres era muy limitada, ya que requerían altas densidades de corriente para operar a temperatura ambiente.

En 1963 se sugiere diseñar una heteroestructura en la que la capa activa de un material semiconductor se encierre entre dos capas confinadoras de otro semiconductor con mayor ancho de banda de energía prohibida [19,20]. No se pudo demostrar hasta seis años más

propósito funcional, que han sido construidos al mismo tiempo y con los mismos procesos tecnológicos sobre el mismo sustrato.

tarde, una vez perfeccionadas las técnicas de crecimiento epitaxial, consiguiéndose emisión estimulada en heteroestructuras dobles de AlGaAs [21]. Al mismo tiempo, se empezaban a disponer de fibras de sílice de baja pérdida [22], lo que impulsó el desarrollo de láseres de GaAs debido a sus aplicaciones potenciales en la comunicación por fibra óptica, utilizándose por primera vez en 1978 [23].

En 1979 se había conseguido reducir las pérdidas en fibras de sílice a 0,2 dB/km [24], mostrando una región óptima (mínima dispersión y pérdida) entre 1,3 y 1,55 μm . Así, durante la década de los 80 se desvió la atención hacia el desarrollo de láseres de semiconductores basados en InP, debido a su posibilidad de operar en la región entre 1,1-1,6 μm si se elegía adecuadamente la composición del material cuaternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ de la capa activa [25].

Láseres nanoestructurados: la nueva generación

El desarrollo de técnicas de crecimiento epitaxial tales como MOCVD y MBE a principio de los 80 permitió la fabricación de los primeros láseres nanoestructurados, que incorporaban pozos cuánticos en su zona activa [26]. Esto propició el inicio de un tipo de dispositivos totalmente novedosos basados en fenómenos físicos distintos [27-29]. Con el acercamiento de las dimensiones de estos dispositivos a la longitud de onda de De Broglie de los portadores, se consigue confinar la movilidad del electrón. Como se muestra en la Figura 1.3, este confinamiento puede producirse en una, dos o tres dimensiones, originándose los sistemas correspondientes bidimensional (2D), unidimensional (1D) y cerodimensional (0D), denominados pozos cuánticos (QWs), hilos cuánticos (QWRs) y puntos cuánticos (QDs) respectivamente. Así pues, los electrones se limitan a un movimiento en el plano en los pozos cuánticos, a lo largo de una línea en los hilos cuánticos, estando confinados en mayor medida en los puntos cuánticos [30].

A lo largo de los 80 y principio de los 90 se consiguieron mejoras utilizando pozos cuánticos sometidos a deformación [31], pudiendo así alcanzar otras longitudes de onda y abarcando multitud de aplicaciones (médicas, grabación/lectura de datos, impresoras, láseres visibles, etc.), constituyendo la tecnología utilizada en la fabricación de láseres comerciales actuales.

Los últimos años han sido testigos de avances en técnicas de miniaturización hasta niveles tan sofisticados que es posible fabricar de forma rutinaria hilos y puntos cuánticos de unos pocos nanómetros. Este tipo de nanoestructuras constituyen la próxima generación de dispositivos láseres, y su estudio y producción son actualmente uno de los principales objetivos de la física de semiconductores.

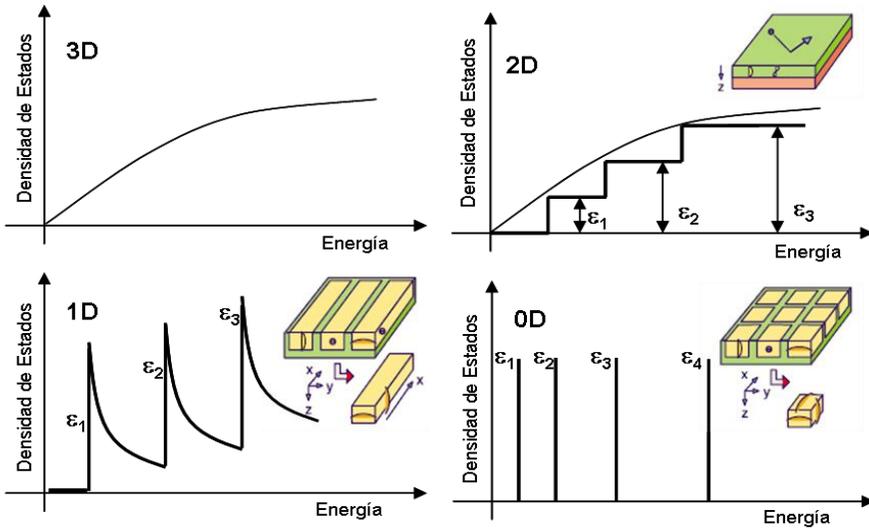


Figura 1.3: Densidad de estados energéticos para un material masivo (3D), pozos cuánticos (2D), hilos cuánticos (1D) y puntos cuánticos (0D).

Láseres de hilos cuánticos

En 1980 el japonés Hiroyuki Sakaki teorizó sobre las propiedades de confinamiento de electrones en estructuras de hilos ultradelgados [32], y un poco más tarde se mostraban las primeras experiencias de este efecto en estructuras de hilos realizadas a partir de pozos cuánticos (estructuras *quantum-well wires*) [33], o aplicando campos magnéticos a láseres de pozos cuánticos [34]. Las primeras aproximaciones en cuanto a la producción de estructuras de hilos se realizaron mediante ataque químico y litografía de alta resolución sobre estructuras de pozos cuánticos (ver revisión de Kash [35] sobre la producción de los primeros QWRs por estas técnicas). Los primeros sistemas fueron de AlGaAs/GaAs hasta que se mejoró la calidad del crecimiento epitaxial de pozos de InGaAs sobre InP. Temkin et al. reportaron la primera contribución de QWRs en este sistema heteroepitaxial en 1986 [36].

No se logró obtener crecimiento epitaxial directo de QWRs (sin técnicas de eliminación de material) hasta 1995, cuando Chou et al. consiguieron el crecimiento espontáneo de QWRs autoensamblados por MBE [37], técnica que se convirtió en la más adecuada para conseguir una alta densidad de hilos, permitiendo el crecimiento de capas apiladas, para mejorar la ganancia del dispositivo final [38-43]. Además, esta técnica permite fabricar estructuras láseres de QWRs de InAs sobre InP con emisión en el amplio rango comprendido entre 1,2 y 1,9 μm [44], que incluye la ventana de interés para las telecomunicaciones.

El Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM – CNM – CSIC) ha conseguido resultados prometedores en la producción de dispositivos láseres con QWRs en su zona activa [45,46].

Láseres de puntos cuánticos

En 1981, *Yasuhiko Arakawa* e *Hiroyuki Sakaki* fueron los primeros investigadores que propusieron el concepto de confinamiento tridimensional de portadores y los láseres de puntos cuánticos [47]. A pesar de no existir la tecnología necesaria para fabricar este tipo de nanoestructuras multidimensionales, hubo varios intentos a finales de los ochenta y principio de los noventa para intentar probar este concepto. La primera aproximación consistió, al igual que en QWRs, en atacar químicamente pozos cuánticos, pero los efectos no radiativos producidos durante el ataque químico degradaban el material, y lo hacían inadecuado para láseres [48-50]. Durante la década de los noventa, se desarrollaron técnicas de crecimiento selectivo y autoensamblado, que podían evitar defectos no radiativos. En particular, el modo de crecimiento Stranski-Krastanow (ver apartado 1.2.3) ha proporcionado buenos resultados, dando lugar a puntos cuánticos (QDs) autoensamblados mediante un proceso gobernado por la deformación.

En 1995 ya se había acumulado mucho conocimiento sobre el proceso de crecimiento de QDs autoensamblados [51-54]: (i) la densidad de QDs se puede controlar desde 10^9 cm^{-2} a 10^{12} cm^{-2} modificando la deposición de la capa de mojado sobre una lámina epitaxial de GaAs; (ii) el tamaño de los QDs tiene una fuerte dependencia de la temperatura de crecimiento y de otras condiciones, incluida la proporción entre los elementos III y V en la cámara de crecimiento; (iii) el tamaño medio de los QDs ronda entre los 10 y los 50 nm, con una fluctuación entre el 10 y el 30% para estructuras de InGaAs, produciendo este rango un gran ensanchamiento inhomogéneo del espectro de fotoluminiscencia; y (iv) es posible apilar verticalmente capas de QDs separadas por una capa barrera para aumentar la densidad de forma efectiva.

Este crecimiento autoensamblado para crear islas a escala nanométrica supone el impulso definitivo en el desarrollo de dispositivos de QDs. En 1994, investigadores de la Universidad Técnica de Berlín (TUB) y del Instituto de Investigación Ioffe (San Petersburgo, Rusia) reportaron por primera vez un láser de QDs autoensamblados, mostrando una baja dependencia de la corriente umbral con la temperatura [55]. Desde entonces, los láseres de QDs constituidos por In(Ga)As/GaAs han demostrado tener características de alto rendimiento, incluyendo baja densidad de corriente umbral (21 A/cm^2), alta temperatura T_0 hasta 385 K, y alta ganancia diferencial a temperatura ambiente. No obstante, los QDs autoensamblados y su

confinamiento asociado [56] pueden usarse de forma extensiva en otros dispositivos optoelectrónicos como foto-detectores de infrarrojos [57,58] y memorias ópticas de alta densidad [59,60].

1.2.2. Propiedades y aplicaciones de los láseres semiconductores

Se define, por tanto, un láser semiconductor como un dispositivo capaz de emitir fotones coherentes mediante el principio cuántico de emisión inducida o estimulada, y que usa material semiconductor como medio activo.

Se puede afirmar que los láseres de semiconductores constituyen el grupo más importante dentro de la familia de dispositivos láseres en lo que se refiere al volumen de producción, constituyendo el 61% de los ingresos del mercado mundial de láseres en 2005 [61]. Su producción masiva es debida al pequeño tamaño de estos dispositivos y a su multitud de aplicaciones.

Las características principales que hacen atractivos a estos dispositivos son:

- Corriente umbral baja.
- Corriente de operación baja.
- Capacidad de transmisión de la información a frecuencias del orden de GHz.
- Niveles de ruidos asociados a intensidad y frecuencia suficientemente bajos para aplicaciones.
- Alta fiabilidad en alcanzar el tiempo de vida útil requerido para láseres industriales 10^5 h (más de 10 años).
- Disponibilidad de muchos diodos láseres a precios módicos.
- Disponibilidad de un rango de longitudes de onda muy amplio, para su utilidad, principalmente, en:
 - o Aplicaciones médicas (cirugía láser), militares (telemetría) y medioambientales (sensores remotos de trazas de gases): 2,0 – 5,0 μm [62]
 - o Comunicaciones ópticas: 1,3-1,6 μm [25]
 - o Bombas para amplificadores de fibras dopadas de erbio: ~ 0,98 y ~ 1,48 μm [63]
 - o Almacenamiento óptico de datos: ~ 0,8 μm [64]
 - o Diodos láseres visibles: 0,38-0,78 μm [65]
 - o Diodos láseres de ultravioleta profundo para caracterización de biomoléculas: < 0,34 μm [66]

1.2.3. El crecimiento epitaxial

Si hay que destacar un hecho que haya permitido el avance de la micro- y opto-electrónica, este es el desarrollo de técnicas de

crecimiento epitaxial. La palabra epitaxia proviene del griego *epi* (sobre) y *taxis* (de forma ordenada), y se usa para referir un crecimiento cristalino ordenado sobre un sustrato monocristalino. Por estas técnicas se consigue crecer a partir de una cara de un cristal, una capa con la misma estructura cristalina (ver Figura I.4). Las capas epitaxiales pueden crecerse a partir de precursores gases o líquidos. El sustrato actúa como semillero, donde la capa depositada adquiere una estructura de red y orientación idénticas a la del sustrato. Si la capa se deposita sobre un sustrato con la misma composición, el proceso se conoce como **homoepitaxia**; de lo contrario se le llama **heteroepitaxia**. Esta última técnica se utiliza normalmente para crecer láminas cristalinas de materiales de los que no se pueden obtener monocristales, además de para fabricar láminas cristalinas integradas de distintos materiales [67].

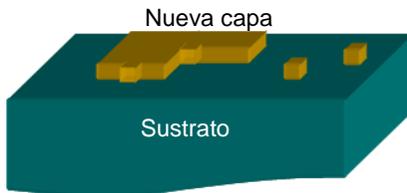


Figura I.4: Esquema simplificado del crecimiento epitaxial.

Crecimiento de nanoestructuras autoensambladas

En los sistemas heteroepitaxiales es común que el material de la capa depositada y el del sustrato difieran en su parámetro de red, existiendo un desajuste reticular, f , que hace que el material crezca con una cierta tensión. El desajuste reticular (misfit parameter) se puede definir como la fracción de la diferencia entre el parámetro reticular de un material sólido que se encuentra en reposo (bulk), b , y el que se adopta tras el crecimiento epitaxial, a_0 . Se puede calcular por la expresión usual [68]:

$$f = \frac{b - a_0}{a_0} \quad \text{Ecuación I-1}$$

Cuando este desajuste es grande ($f \geq |2| \%$), la capa epitaxial del nuevo material comienza a crecer de forma bidimensional (2D) en el régimen pseudomórfico, acoplándose al sustrato; tras la deposición de unas pocas monocapas, se empiezan a generar de forma espontánea en la superficie núcleos o islas tridimensionales (3D), donde la tensión biaxial acumulada en la capa se relaja elásticamente, rebajando así la energía total acumulada por el sistema [69,70]. A este valor de espesor se le conoce como *espesor crítico*, al tipo de crecimiento como *Stranski-Krastanow* [71], y a las núcleos de generación espontánea como *nanoestructuras autoensambladas*.

I.3. Necesidad de desarrollo de nuevas técnicas de análisis nanométrico

Tanto la investigación como la tecnología de dispositivos electrónicos se ha desplazado hacia la escala nanométrica: a principio de 2008 la empresa Intel lanza al mercado el primer chip con compuerta metálica de 45 nm, aunque ya se ha reportado a nivel de investigación la fabricación de transistores con anchuras de puerta por debajo de los 10 nm [72,73], o láseres nanoestructurados que contienen motivos en su zona activa de unos pocos de nanómetros [74]. Los análisis de fallos de estos nuevos dispositivos necesitan de aparatos de medida con la suficiente resolución a esta escala. Además, el aumento en la complejidad de los distintos tipos de dispositivos se ha reflejado en el desarrollo y aplicación de técnicas que proporcionen información del material en profundidad (no sólo en superficie), aportando algo más que datos puramente morfológicos [75].

La técnica donde se encuentran estos dos requerimientos es la microscopía electrónica de transmisión (TEM), que está considerada como una de las mejores técnicas para la evaluación estructural de materiales, intercaras y estructuras de dispositivos, no solo por su alta resolución espacial [76,77], sino también por la gran variedad de mecanismos de contrastes que se pueden usar [78], y la capacidad de realizar análisis químicos a muy baja escala [4,79].

Es por esto que, siendo posible controlar y manipular la materia a nivel atómico, existe una demanda de técnicas que permitan caracterizar materiales a esta escala. La presente tesis doctoral pretende también dar respuesta a esta necesidad, contribuyendo al desarrollo de una técnica de análisis cuantitativo de la composición de nanoestructuras semiconductoras, con los resultados expuestos en el CAPÍTULO III.

CAPÍTULO II:

Parte Experimental: Materiales y Métodos de Investigación

| | |
|---|----|
| II.1. Introducción | 21 |
| II.2. Materiales objeto de la investigación | 21 |
| II.2.1. Consideraciones generales | 22 |
| II.2.2. Sustratos de Arseniuro de Galio | 22 |
| II.2.3. Sustratos de Fosfuro de Indio | 23 |
| II.2.4. Capa activa de Arseniuro de Indio | 23 |
| II.3. Técnicas experimentales..... | 24 |
| II.3.1. Técnicas de crecimiento epitaxial | 24 |
| II.3.1.1 Epitaxia de haces moleculares | 24 |
| II.3.1.2 Epitaxia de haces moleculares de capa atómica | 25 |
| II.3.2. Técnicas de caracterización de epitaxias basadas en la interacción electrón-muestra..... | 25 |
| II.3.2.1 Microscopía electrónica de transmisión..... | 26 |
| Microscopía electrónica de transmisión convencional | 27 |
| Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución..... | 27 |
| II.3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión barrida | 28 |
| Detector Anular a alto ángulo | 28 |
| Correctores de aberración esférica | 29 |
| II.3.2.3 Espectroscopia de pérdida de energía de electrones | 30 |

| | |
|--|----|
| Análisis cuantitativo de la composición | 31 |
| Determinación del espesor de muestra: método relativo de la relación logarítmica | 34 |
| Determinación del espesor de muestra: método absoluto..... | 36 |
| II.3.3. Otras técnicas de caracterización micro y nano-estructural | 37 |
| II.3.3.1 Microscopía de fuerza atómica | 38 |
| II.3.3.2 Medidas de fotoluminiscencia | 38 |
| II.3.4. Preparación de muestras electrón-transparentes..... | 39 |
| II.3.4.1 Preparación de la estructura..... | 40 |
| II.3.4.2 Adelgazamiento mecánico | 40 |
| II.3.4.3 Adelgazamiento iónico..... | 40 |
| II.3.4.4 Tratamiento de reducción de hidrocarburos | 42 |
| II.3.5. Técnicas de tratamiento de imágenes y espectros EEL..... | 42 |
| II.3.5.1 Modificación de los límites del histograma y de la curva de brillo/contraste | 43 |
| II.3.5.2 Filtrado de imágenes HREM..... | 44 |
| Filtro de Wiener..... | 44 |
| Filtro de Paso Bajo..... | 44 |
| Filtro de Bragg | 45 |
| II.3.5.3 Determinación de la deformación | 45 |
| II.4. Técnicas de simulación | 47 |
| II.4.1. Simulación de imágenes STEM de alta resolución..... | 47 |
| II.4.2. Simulación de la deformación y tensión en nanoestructuras mediante el método de los elementos finitos..... | 48 |
| II.4.2.1 Introducción y fundamentos teóricos | 48 |
| II.4.2.2 Consideraciones prácticas..... | 50 |
| II.5. Equipos experimentales y configuraciones utilizadas | 51 |
| II.5.1. Microscopios electrónicos de transmisión | 51 |
| JEOL 1200EX | 51 |
| JEOL 2011 | 51 |
| JEOL 2010F | 51 |
| VG-HB501UX..... | 52 |
| VG-HB603U | 52 |
| II.5.2. Microscopios de fuerza atómica..... | 52 |
| II.5.3. Equipos de fotoluminiscencia..... | 52 |

II.1. Introducción

Este capítulo pretende agrupar y exponer, a modo de resumen, las técnicas utilizadas para la realización de la presente tesis doctoral. Para ello, se ha seguido el orden lógico expuesto en la Figura II.1 en forma de diagrama de flujo, que indica el proceso de investigación seguido, desde la elección de los materiales, hasta la obtención de conclusiones. Como se observa en este diagrama, antes de llegar a conclusiones sobre estrategias de diseño de estos materiales funcionales, es necesario aplicar correctamente multitud de técnicas. Éstas pueden dividirse en cuatro tipos según su finalidad. Las técnicas centrales o principales son las utilizadas para la observación de los materiales y el registro de información sobre ellos. Alrededor de estas, es necesario desarrollar otras técnicas para: obtener el material y prepararlo para su observación, extraer e interpretar los datos registrados, e intentar reproducir resultados mediante cálculos para corroborarlos.

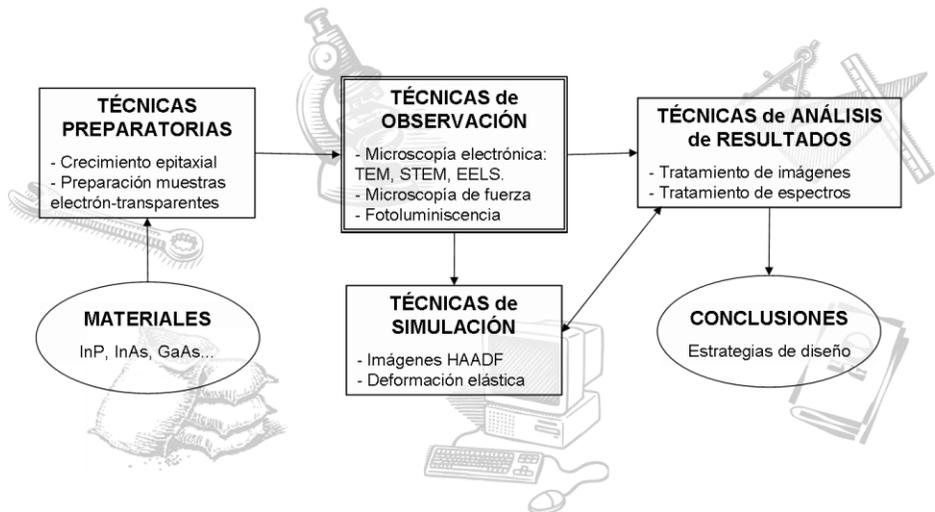


Figura II.1: Diagrama de flujo del proceso de investigación seguido en la tesis doctoral.

Antes de tratar las técnicas, el capítulo se inicia con una breve descripción de los materiales a estudiar, sus propiedades e interés industrial. El capítulo finaliza con una reseña de los principales equipos usados para aplicar las distintas técnicas.

II.2. Materiales objeto de la investigación

En este apartado se describen las propiedades generales de los materiales constituyentes de las muestras estudiadas, resaltando el interés del uso e investigación de los mismos. La explicación detallada sobre cada serie de muestras investigadas con los datos de

composición de las capas, sus dimensiones, condiciones y técnicas de crecimiento se desarrollará en cada uno de los capítulos.

II.2.1. Consideraciones generales

Los materiales investigados en el presente trabajo son heteroepitaxias nanoestructuradas constituidas por semiconductores III-V con estructura cúbica esfalerita o zinc-blenda (grupo espacial $F\bar{4}3m$), esto es, dos celdas cúbicas centradas en las caras (fcc), una para aniones y otra para cationes, desplazadas entre sí $[1/4, 1/4, 1/4]$, siendo los sitios de aniones y cationes topológicamente idénticos (ver Figura II.2).

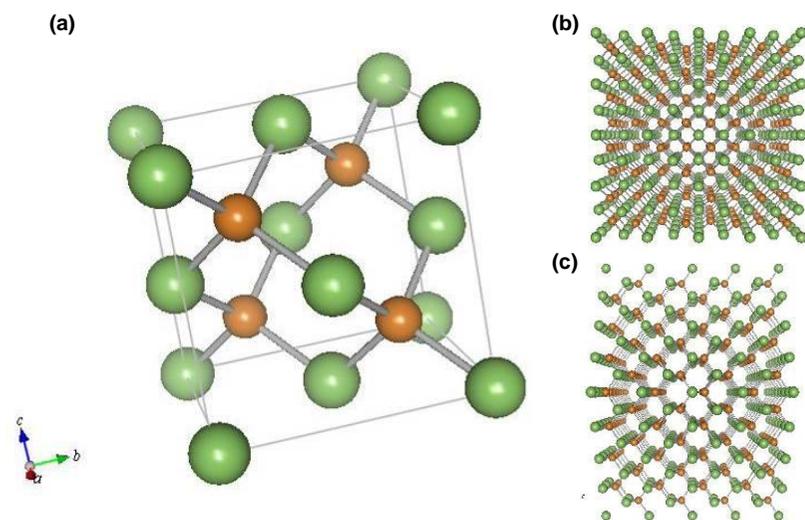


Figura II.2: (a) Celda unidad de la estructura Zinc-Blenda o Esfalerita. (b) 4x4x4 celdas orientadas en $[001]$. (c) 4x4x4 celdas orientadas en $[110]$.

II.2.2. Sustratos de Arseniuro de Galio

De entre el amplio rango de materiales semiconductores compuestos, el Arseniuro de Galio hoy en día tiene la ventaja de que se ha venido aplicando para la fabricación de dispositivos durante muchos años, por lo que es un sustrato muy asequible y la tecnología para su procesamiento es bien conocida, produciendo obleas de alta calidad [80]. El tamaño estándar industrial de una oblea de GaAs es de cuatro pulgadas, aunque se pueden encontrar tamaños mayores. Posee un ancho de banda de energía prohibida más amplio que el silicio (Tabla II.1), posibilitando su uso a temperatura ambiente [81].

Tabla II.1: Constante de red y ancho de banda de energía prohibida de las aleaciones semiconductoras III-V estudiadas en el presente trabajo, junto con los parámetros correspondientes del Silicio, principal material usado en la fabricación de dispositivos.

| Semiconductor | a (Å) | E _g (eV) |
|---------------|--------|---------------------|
| Si | 5,4310 | 1,12 |
| GaAs | 5,6533 | 1,42 |
| InP | 5,8687 | 1,34 |
| InAs | 6,0583 | 0,35 |

II.2.3. Sustratos de Fosfuro de Indio

Se trata del sustrato más usado en la actualidad en la industria de dispositivos opto-electrónicos, debido a que las aleaciones de Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y crecidas sobre este, emiten en el rango entre 1,3 y 1,55 μm, de interés para las telecomunicaciones. Caben destacar su alta resistividad (~2·10⁶ Ω·m, semi-aislante), que permite la separación eléctrica de dispositivos, y su alta movilidad de portadores (electrones), de interés para dispositivos electrónicos.

De entre sus inconvenientes destacan (i) la peor calidad de estos sustratos con respecto al GaAs, (ii) la disposición de obleas pequeñas (2" y 3"), y (iii) la dificultad de crear contactos Schottky al no contar el InP con un óxido nativo (como el SiO₂ en el caso del Si).

Información completa sobre las propiedades del InP como sustrato puede hallarse en la referencia [25].

II.2.4. Capa activa de Arseniuro de Indio

El arseniuro de indio (InAs) es una aleación idónea para la formación espontánea de nanomotivos tridimensionales durante el crecimiento epitaxial sobre arseniuro de galio y fosfuro de indio, debido al desajuste reticular del 7,2% y 3,2% existente respectivamente, así como la gran diferencia entre sus bandas de energía prohibida ($\Delta E_g \geq 1 \text{ eV}$). De este modo, cuando la cantidad depositada excede un determinado espesor crítico, la deformación acumulada en la capa epitaxial 2D induce a la formación de islas 3D [82]. Al crecimiento de nanoestructuras 3D autoensambladas en la superficie de capas de mojado crecidas de forma pseudomórfica sobre la capa inferior se le conoce como crecimiento *Stranski-Krastanow* [71]. Estas nanoestructuras tienen la propiedad de confinar la energía, y posibilitan el acercamiento de la emisión de los dispositivos hasta el rango de interés para las telecomunicaciones.

II.3. Técnicas experimentales

II.3.1. Técnicas de crecimiento epitaxial

Nos centraremos en aquellas técnicas utilizadas para crecer las muestras estudiadas en esta Tesis Doctoral, que son dos: epitaxia de haces moleculares y su variante de capa atómica.

II.3.1.1 Epitaxia de haces moleculares

La Epitaxia de Haces Moleculares (MBE) es una técnica de crecimiento epitaxial basada en la interacción de haces de átomos y moléculas sobre una superficie cristalina caliente bajo condiciones de ultra-alto vacío (UHV) [83,84]. Se han desarrollado diversas variantes de MBE, tal vez la más extendida sea la de fuente sólida, en el que los haces moleculares de los grupos III y V se producen por evaporación o sublimación de fuentes materiales de alta pureza. Las cámaras están equipadas con sistemas de vacío capaces de mantener presiones del orden de 10^{-9} Pa, permitiendo así reducir la presión residual de contaminantes que, de otra forma, podrían incorporarse en la fase sólida. Además, bajo condiciones UHV, los átomos y moléculas recorren caminos libres de colisiones hasta el sustrato; por lo tanto, los haces moleculares pueden interrumpirse controlando de forma mecánica los inyectores, con tiempos de actuación que permiten deposiciones de material menores que una capa atómica.

Como resultado, las estructuras crecidas por esta técnica se caracterizan por tener: (i) un bajo nivel de dopantes no intencionados, (ii) interfases abruptas a nivel atómico y (iii) perfiles de composición y dopantes controlados a lo largo de la dirección de crecimiento. Estos rasgos básicos facilitaron el desarrollo de mejoras de la técnica, permitiendo actualmente la preparación de estructuras avanzadas adecuadas para nuevos dispositivos electrónicos y ópticos [85].

Los elementos principales de una cámara de crecimiento MBE se muestran en la Figura II.3. Los haces moleculares, generados en las fuentes de evaporación, impactan sobre el sustrato cristalino colocado en el soporte giratorio; el sustrato se mantiene a una temperatura adecuada que active la migración térmica y adsorción de las especies. Los flujos de haces moleculares son dependientes de la temperatura de las fuentes y medidos mediante un manómetro iónico situado a la altura del sustrato. Para asegurar las condiciones de UHV, la cámara está provista de un circuito de nitrógeno líquido. El entorno UHV permite el uso de herramientas de análisis in-situ, como la Difracción de Electrones de Alta Energía en modo de Reflexión (RHEED), que estudia la superficie en crecimiento [86,87].

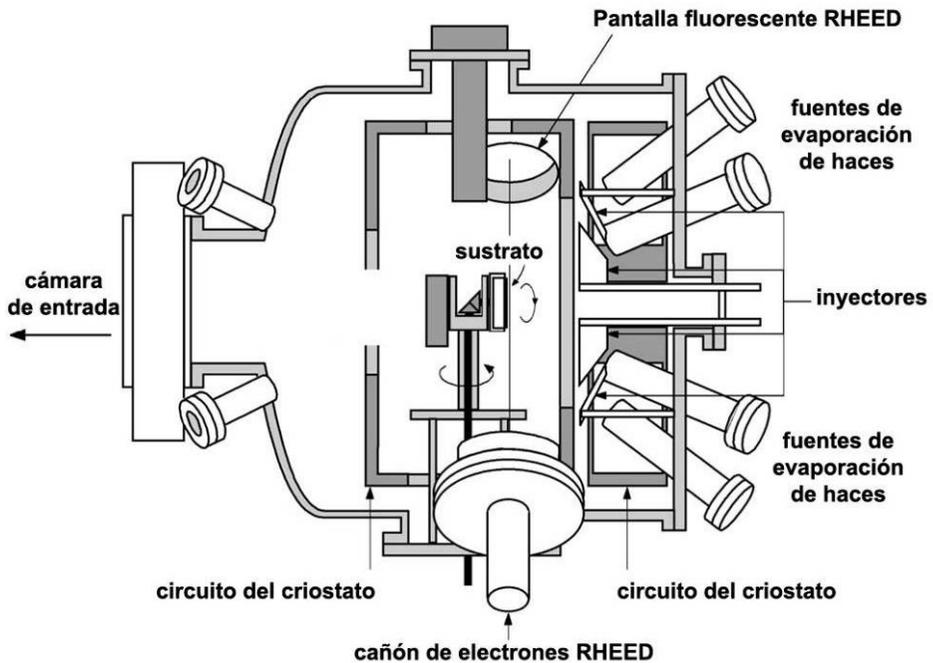


Figura II.3: Diagrama esquemático de una cámara MBE de fuente sólida. Tomada de [84].

II.3.1.2 Epitaxia de haces moleculares de capa atómica

Esta técnica es una variante de la MBE que consiste en la alternancia sincronizada de ciclos de alimentación de especies aniónicas y catiónicas sobre sustrato [88]. Esto supone una mejora en los siguientes aspectos: (i) permite el crecimiento a temperaturas menores de las normalmente usadas en MBE, (ii) se consiguen superficies lisas a nivel de monocapa atómica, (iii) permite el control de la deposición a nivel de monocapa o sub-monocapa atómica, consiguiendo así (iv) una mayor precisión en los perfiles de composición y dopado.

II.3.2. Técnicas de caracterización de epitaxias basadas en la interacción electrón-muestra

La relación entre la longitud de onda de una partícula y su energía cinética, propuesta por primera vez por De Broglie en 1924, supuso la esperanza para el desarrollo de nuevos microscopios que permitieran estudiar la materia a nivel atómico, muy por debajo de lo que alcanzaban los microscopios ópticos, para entender las propiedades de los materiales. Nacieron así los microscopios electrónicos, que usan electrones acelerados a altas energías como radiación ionizante (capaz de eliminar electrones de capas internas del

átomo). Una de las ventajas de usar este tipo de radiación es la gran cantidad de señales secundarias que se producen tras la interacción de ésta con la materia, resumidas en la Figura II.4. En la presente Tesis Doctoral se han utilizado técnicas que utilizan las señales de haz directo, electrones dispersados, tanto elástica como inelásticamente, y luz visible.

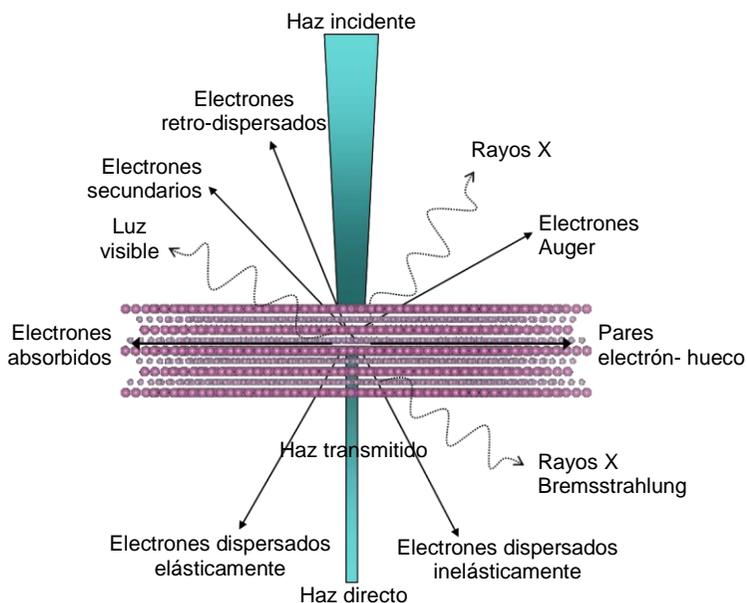


Figura II.4: Señales generadas cuando un haz de electrones de alta energía interactúa con una muestra delgada. La mayoría de estas señales se pueden detectar mediante diferentes tipos de TEM.

II.3.2.1 Microscopía electrónica de transmisión

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) consiste básicamente en irradiar una muestra, suficientemente delgada para ser transparente a los electrones, con un haz paralelo de electrones de densidad de corriente uniforme, que atraviesa la muestra generando alguna forma de contraste que permite la observación de su estructura interna. Si nos fijamos en la Figura II.4, las señales transmitidas usadas en esta técnica son las que constituyen el haz directo y los electrones dispersados elástica e inelásticamente.

Aunque el aspecto externo de un microscopio electrónico de transmisión pueda variar entre unos modelos y otros, lo que sí permanece constante es la óptica básica, mostrada en la Figura II.5.

Debido a que los electrones, acelerados mediante potenciales de varios cientos de kilovoltios, tienen una longitud de onda mucho menor que los espaciados interatómicos típicos, y a la posibilidad de disponer de haces coherentes adecuadas con iluminación

monocromática y paralela sobre la muestra, la difracción de electrones permite obtener información precisa sobre los materiales bajo estudio.

Microscopía electrónica de transmisión convencional

Filtrando un haz difractado (o pico de Bragg) específico y permitiendo que alcance la imagen, formamos una imagen de *contraste de difracción*, también denominada de *TEM convencional* (CTEM). Si la microestructura cambia de tal forma que perturba la periodicidad o la dirección de ordenamiento atómico, entonces la intensidad local de una reflexión de Bragg cambiará, produciéndose contraste de difracción. Esta es una forma muy poderosa de visualizar defectos tales como dislocaciones y fallos de apilamiento, fronteras policristalinas o de multifase, e incluso cambios composicionales.

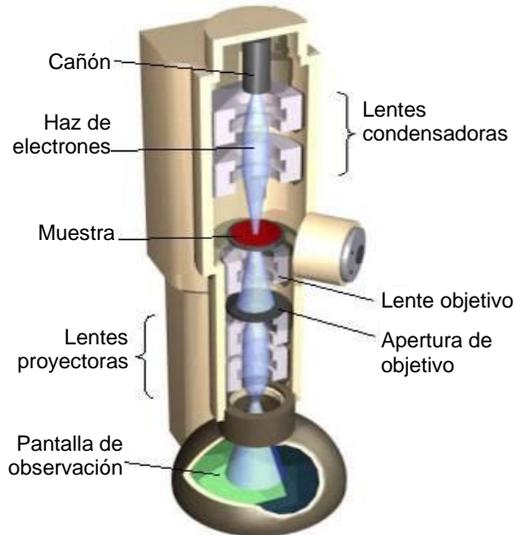


Figura II.5: Óptica básica de un microscopio electrónico de transmisión.

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

La microscopía de *contraste de fase* es el origen de la técnica más comúnmente conocida como *microscopía electrónica de transmisión de alta resolución* (HRTEM). En esta técnica la imagen se forma por interferencia de más de un haz, de forma que la fase de los haces difractados contribuyen al contraste, además de sus amplitudes. Por ejemplo, una imagen de contraste de difracción formada con cualquiera de los dos haces difractados, separados por $g = 1/d$ en el espacio recíproco (o de difracción), dará un campo uniforme sin contraste a partir de un cristal perfecto de espesor y orientación constante. Sin embargo, una imagen de contraste de fase formada con estos haces revelará la periodicidad del cristal, d , debido a su interferencia. Esta imagen es la más directamente relacionada con la estructura y es lineal en respuesta si uno de los haces es el haz

transmitido y la muestra es suficientemente delgada. La imagen reticular formada por los dos haces puede ser extendida a una imagen que parece mostrar una proyección completa de la estructura del cristal con varios haces en todas las direcciones de mayor simetría, asumiendo que el sistema de imagen y el sistema de iluminación son adecuados.

II.3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión barrida

Esta técnica también capta la información del haz transmitido para caracterizar la micro- y nano-estructura del material, aunque en este caso el haz incidente se concentra en una sonda muy pequeña que se barre a lo largo de la muestra. De esta forma, cada punto de la imagen se obtiene de forma secuencial (píxel a píxel) y se dispone de distintos detectores para grabar varias señales. Por tanto, esta técnica es óptima para extraer la máxima información de un sólo punto de la muestra, detectando simultáneamente señales múltiples [3], tales como campo brillante, campo oscuro o espectros de pérdida de energía (como se muestra en el ejemplo de configuración de la Figura II.6).

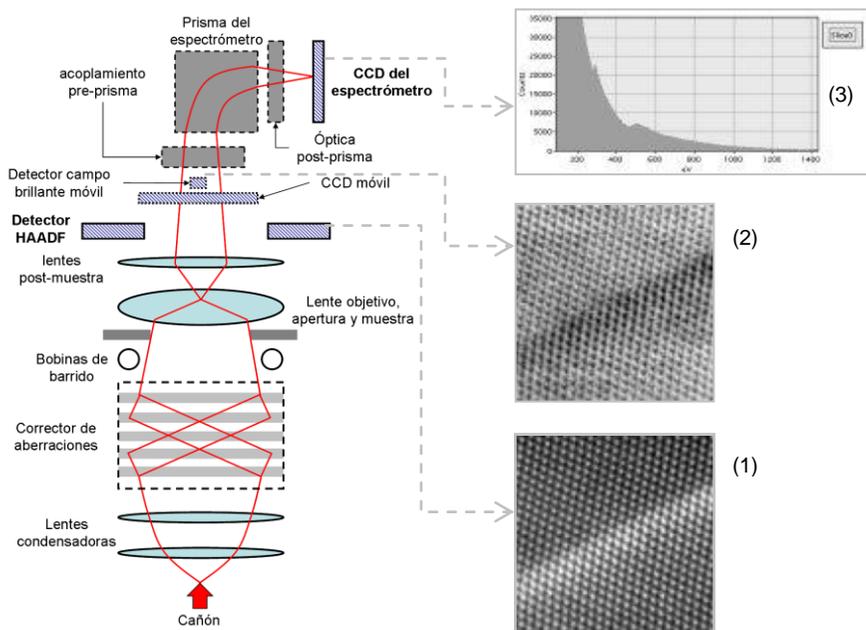


Figura II.6: Esquema de la configuración de un microscopio STEM con espectrómetro de pérdida de energía y corrector de aberración esférica, y un ejemplo de las señales de HAADF (1), BF (2) y EELS (3) que se pueden adquirir con el mismo. Imagen inspirada en Figura 1 de [89].

Esta diferencia básica en la forma en que se adquieren las imágenes, hace que la configuración de los microscopios STEM tenga ciertas diferencias con respecto al CTEM. Las más importantes son:

- (i) No son necesarias lentes después de la muestra para formar la imagen, lo que hace a esta técnica menos sensible a aberraciones cromáticas;
- (ii) Es necesario disponer de bobinas de barrido para trasladar el haz a lo largo de la muestra.

En STEM podremos también formar imágenes de campo brillante o de campo oscuro, según estemos detectando la señal del haz directo o de uno o varios haces difractados, respectivamente. Normalmente estos microscopios tienen instalados un detector central para captar el haz directo, y un detector anular, con el orificio centrado en el eje óptico, para captar haces difractados.

Detector Anular a alto ángulo

Probablemente la principal ventaja de la configuración STEM, además de la variedad de señales disponibles, es la posibilidad de obtener imágenes de contraste Z, donde Z hace referencia al número atómico. La imagen de contraste Z está formada mediante la colección de electrones dispersados a alto ángulo en un detector anular de campo oscuro a alto ángulo (HAADF) [90,91]. La ventaja es que esta imagen se aproxima muy bien a la convolución de la intensidad de la sonda con la función objeto que representa la muestra [92], considerándola como imagen *incoherente*^{*}. Esto hace que las imágenes de alta resolución adquiridas con este detector estén relacionadas de una forma más directa y simple con la estructura del material que una imagen de contraste de fase, sometida a la complejidad de los efectos de interferencia coherentes [93,92]. El principio físico subyacente es que los átomos con número atómico mayor dispersarán a altos ángulos de forma más destacada que los átomos ligeros. En el caso en que la dispersión sea *dispersión de Rutherford*, ésta es proporcional a Z^2 , haciendo que el contraste en la imagen también varíe en esta proporción. Aunque los detalles precisos de contraste dependan de la experimentación, y se vean afectados por factores como el efecto canalización (*channelling*) o el tamaño del detector, demostraremos en el Capítulo III que esta aproximación se ajusta bien a nuestro problema.

Correctores de aberración esférica

Las lentes magnéticas de los microscopios electrónicos están lejos de ser perfectas, viéndose afectadas por aberraciones como las que se muestran en la Figura II.7. La incorporación de correctores de aberración en los microscopios de última generación ha supuesto el avance del límite de resolución, que ya se veía estancado (ver Figura

^{*} Sin interferencias con las ondas dispersas por átomos o columnas atómicas adyacentes

II.8). Estos correctores se han aplicado a microscopios CTEM (CEOS) y STEM (Nion y CEOS) para la corrección de aberraciones geométricas. Una de las mejoras más evidentes que ha supuesto la incorporación de correctores en STEM, aparte del aumento de la resolución [77], es la eficiencia de la colección de imágenes con una relación señal-ruido mejorada.

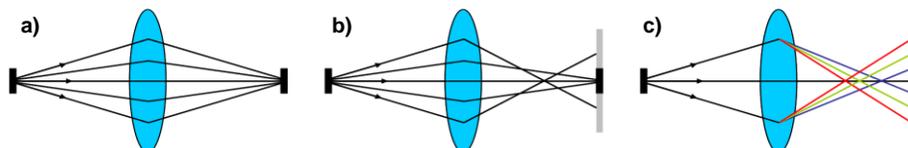


Figura II.7: Esquema de las principales aberraciones de lentes circulares. **(a)** Una lente perfecta enfoca el punto de origen en un sólo punto de la imagen. **(b)** La aberración esférica provoca que los rayos con ángulos mayores enfoquen antes del punto de foco de los rayos con ángulos menores. **(c)** La aberración cromática hace que los rayos con distinta energía (distinto color en la figura) enfoquen de forma diferente. Inspirada en Figura 2 de [3].

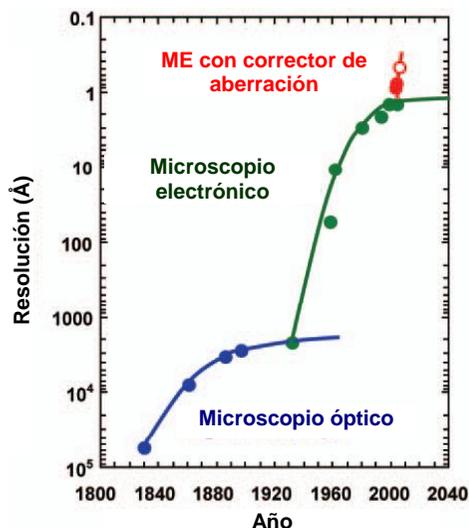


Figura II.8: Evolución de la resolución en microscopía. Imagen tomada de [3].

II.3.2.3 Espectroscopia de pérdida de energía de electrones

Un experimento de espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) consiste en medir la distribución espectral de la energía transferida por un haz de electrones incidentes a una muestra. El rango de excitación va desde electrón-voltio hasta kilo electrón-voltio, es decir, se trata de una espectroscopia de estados electrónicos (de valencia y de capas internas).

Una referencia muy completa sobre esta técnica y sus aplicaciones ha sido elaborada por R. F. Egerton [94].

El aspecto característico de un espectro EEL se muestra en Figura II.9: se distingue un pico de pérdida nula muy intenso, una

contribución importante asociada a la resonancia de electrones de capas externas en energías bajas (entre 0 y 50 eV) y, superpuesta sobre una señal de fondo continua, una sucesión de picos asociados a la presencia de elementos específicos en valores de pérdidas de energía superiores. Todas estas formas que describe el espectro contienen información útil, que en ciertos casos puede obtenerse tras complejos procedimientos: composición química, estructura electrónica, estados de valencia o enlaces, sitios de simetría, momento magnético, ancho de banda de energía prohibida, etc. Los picos de pérdida de energía provienen de procesos de excitación que involucran a distintas poblaciones de electrones provenientes del sólido, como se muestra en la Figura II.10.

En la presente tesis doctoral, esta técnica se ha utilizado para (i) observar la distribución de la composición de ciertos elementos químicos en nanoestructuras, (ii) obtener mapas de composición cuantitativos, y (iii) determinar el espesor de muestra. A continuación se desarrolla la metodología realizada para el cálculo de (ii) y (iii).

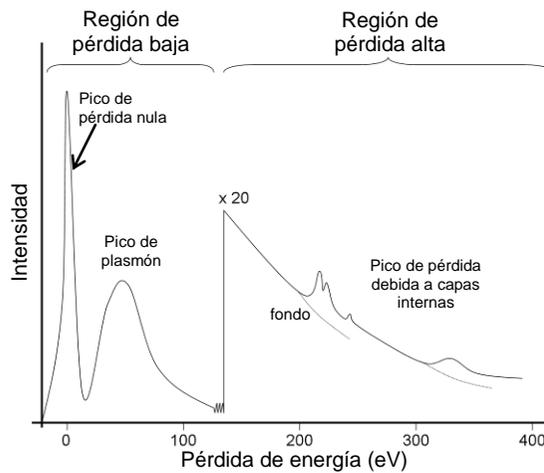


Figura II.9: Espectro característico de pérdida de energía de electrones.

Análisis cuantitativo de la composición

Normalmente, es fácil identificar los picos de ionización en EELS para un análisis cualitativo de la composición, ya que las energías de enlace de las capas internas suelen estar separadas decenas o centenas de eV, mientras que el desplazamiento lateral que pudiera sufrir un pico químico específico es sólo de unos pocos eV. Para hacer un análisis cuantitativo, se puede integrar la intensidad de las pérdidas internas en un intervalo o ventana de energías determinado, teniendo en cuenta el fondo no característico. El uso de

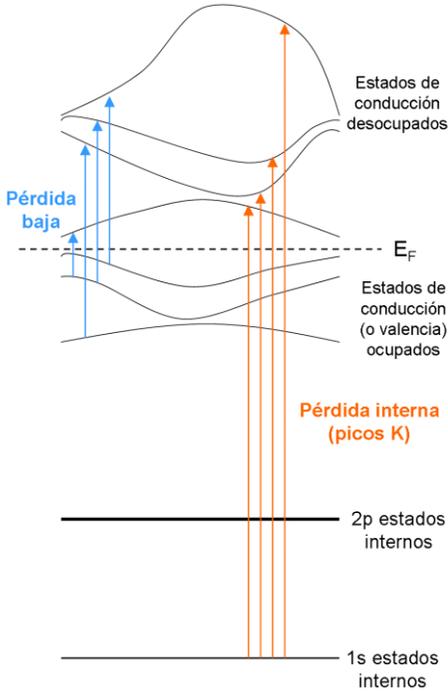


Figura II.10: Esquema de las distintas poblaciones de electrones involucradas en los procesos de excitación a estudiar en un experimento EELS.

este método de integración está muy extendido, y se resume a continuación, añadiendo ciertas mejoras aplicables a nuestro caso particular.

Asumiendo como única forma de dispersión en la muestra la excitación de capas internas, la intensidad integrada debida a la dispersión simple a partir de una capa k del elemento seleccionado, que se caracteriza por tener un recorrido libre medio* λ_k y una sección transversal de dispersión† σ_k , vendrá dada por

$$I_k^1 = I_0 \left(\frac{\lambda_k}{\lambda_k} \right) \approx NI_0 \sigma_k \quad \text{Ecuación II-1}$$

donde I_0 representa la intensidad no difractada (pérdida nula), y N es la densidad por unidad de área (átomos por unidad de área) del elemento, igual al producto de su concentración y el espesor de la muestra. Si sólo se recoge la dispersión hasta un ángulo β , y se integra la intensidad en un rango de energía limitado Δ , la integral de pérdida interna es

$$I_k^1(\beta, \Delta) \approx NI_0 \sigma_k(\beta, \Delta) \quad \text{Ecuación II-2}$$

* El **recorrido libre medio** de una partícula es la distancia media que ésta recorre entre colisiones con otras partículas.

† La **sección transversal de dispersión** relaciona la dispersión de cualquier tipo de radiación con el número de partículas presentes. El nombre de *sección transversal* le viene dado porque tiene dimensiones de superficie (m^2 en el SI).

donde $\sigma_k(\beta, \Delta)$ es una sección transversal parcial para las pérdidas de energía dentro del rango Δ del umbral de ionización y para ángulos de dispersión hasta β , que se puede obtener experimental o numéricamente.

Para incluir los efectos de (i) la discriminación al paso de difracciones debido al ángulo limitante de la apertura del espectrómetro y (ii) las dispersiones múltiples, podemos aproximar diciendo que las fracciones de intensidad integrada correspondiente a estos efectos en el pico de pérdida de capa interna y en el pico de pérdida de baja energía son proporcionales, siempre que el ancho de la ventana de energía sea el mismo. De esta forma

$$I_k(\beta, \Delta) \approx NI(\beta, \Delta) \frac{\sigma_k(\beta, \Delta)}{\sigma(\beta, \Delta)} \quad \text{Ecuación II-3}$$

donde $I(\beta, \Delta)$ es la intensidad integrada de pérdida de baja energía hasta una pérdida de energía Δ , como se muestra en la Figura II.11.

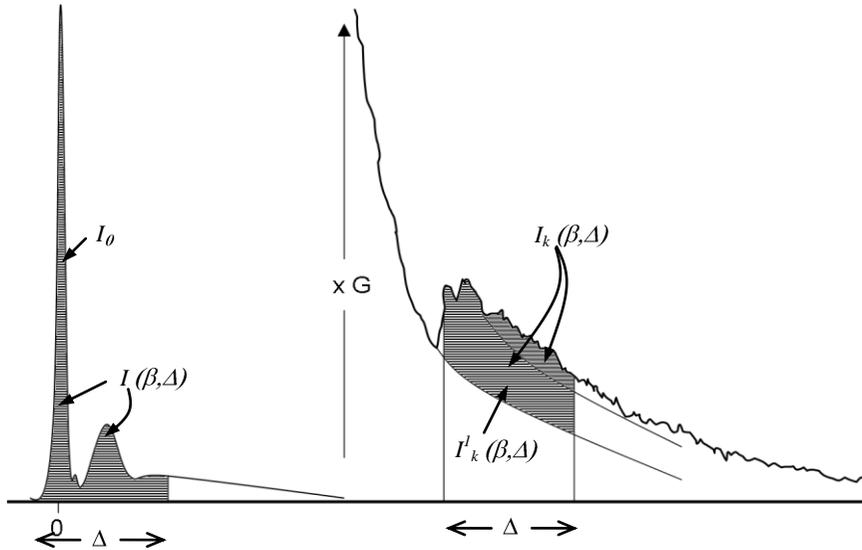


Figura II.11: Esquema de espectro de pérdida de energía que muestra las regiones de pérdida baja y un pico de ionización (con un factor de aumento de la intensidad G). Las áreas sombreadas representan al conjunto de electrones que han sufrido una dispersión de pérdida de energía baja e interna, respectivamente. Inspirada en la Figura 4.13 de [94].

En ocasiones basta con conocer la relación de composición de dos elementos (a y b), como ocurre con las aleaciones estudiadas en esta tesis doctoral. En tal caso, como indica la Ecuación II-4, no necesitamos adquirir el pico de pérdida nula en el espectro que vayamos a utilizar para cuantificación química, permitiendo la adquisición de un mayor número de cuentas en el rango de energía de interés, sin saturar el detector.

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{I_{ka}(\beta, \Delta) \overline{g_{jb}(\beta, \Delta)}}{I_{jb}(\beta, \Delta) \overline{g_{ka}(\beta, \Delta)}} \quad \text{Ecuación II-4}$$

En el caso en que tengamos una imagen de espectros [95], donde cada píxel se ha adquirido en las mismas condiciones y en una zona de la muestra donde las variaciones locales de espesor son despreciables, y conocida la composición de al menos uno de los píxeles de la imagen, la cuantificación es aún más simple, ya que la relación de intensidades integradas se corresponde con la relación de composición. En la Figura II.12 se ilustra un ejemplo de una imagen de espectros tomada en una zona de una muestra de aleación ternaria $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$ (estudiada en los capítulos III y IV), y donde conocemos que el píxel en blanco corresponde a una zona de InP . La composición del píxel en color gris, x , se puede determinar de forma aproximada por el cociente entre las intensidades integradas del pico del fósforo en el píxel de composición desconocida y en el de InP (Ecuación II-6).

Para el caso en que la sonda utilizada para adquirir la imagen de espectros sea menor que el espacio interatómico, será necesario tener en cuenta la diferencia de dispersión que ocurre cuando la sonda pasa sobre una columna atómica o entre columnas. Para ello, integramos usando un mismo ancho de ventana de pérdida de energía en el fondo sustraído. Con este valor, que llamaremos I_b , se normalizan las $I_k(\beta, \Delta)$ que ya pueden ser usadas para cuantificar la composición.

Determinación del espesor de muestra: método relativo de la relación logarítmica

Debido a la relación logarítmica existente entre el espesor de una muestra, t , y las intensidades integradas de un espectro de pérdida de energía de electrones (Ecuación II-5), es sencillo conocer el espesor de la muestra en una región definida por el haz incidente,

$$t/\lambda = \ln(I_t/I_0) \quad \text{Ecuación II-5}$$

donde λ es el recorrido libre medio para todas las dispersiones inelásticas, I_t y I_0 son las intensidades integradas (áreas bajo la curva) del pico de pérdida nula y del total del espectro respectivamente. Antes de aplicar la Ecuación II-5 es necesario sustraer del espectro cualquier señal de fondo debida a la instrumentación.

Para determinar I_t y I_0 es necesario seleccionar las energías ε , δ y Δ , que definen los límites de integración, y que se muestran en la Figura II.14. Los valores ε y δ son fácilmente identificables, siendo la selección de Δ lo que puede afectar más a la precisión de la medida. En los casos estudiados en la presente tesis doctoral, el valor de Δ utilizado es una extrapolación hasta los 2000 eV de la señal adquirida,

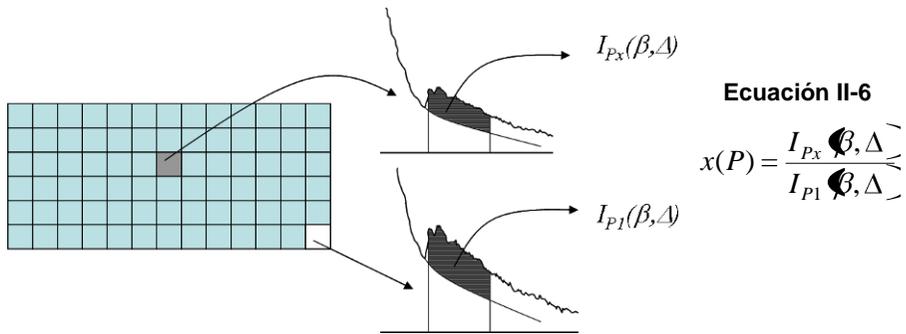


Figura II.12: Ejemplo de cálculo del contenido en fósforo en una aleación $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$ (píxel en gris) a partir de una imagen de espectros con un píxel de composición conocida (píxel en blanco).

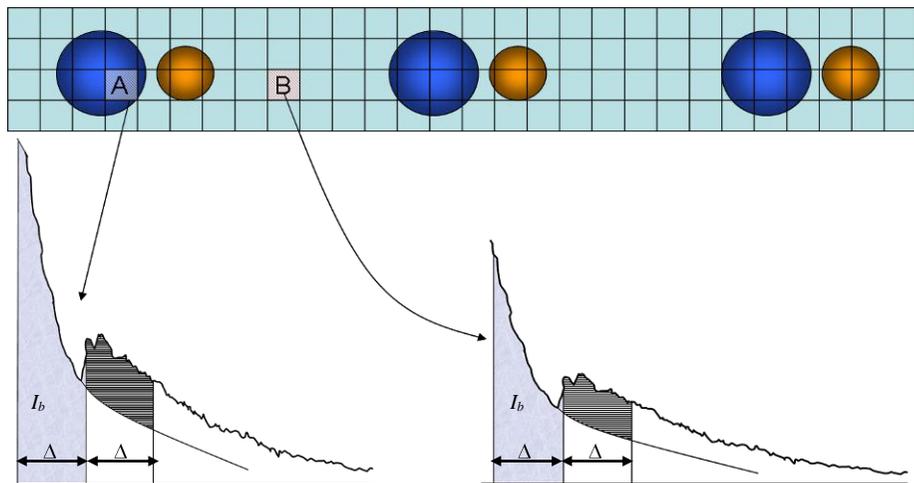


Figura II.13: Esquema de una imagen de espectros tomadas con una sonda menor a la distancia interatómica, con la estructura atómica analizada superpuesta. La diferencia de dispersión existente entre los píxeles A y B debe tenerse en cuenta a la hora de cuantificar la composición.

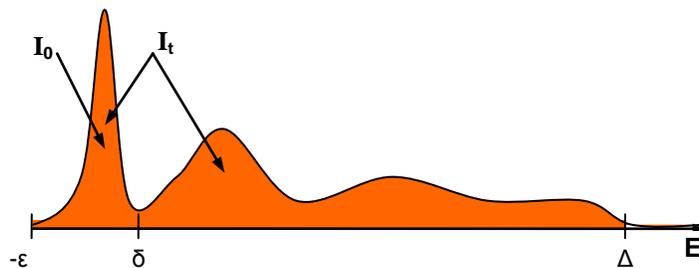


Figura II.14: Integrales y energías implicadas en el proceso de medición del espesor de muestra por el método de la relación logarítmica. Inspirada en la Figura 5.1 de [94].

que normalmente supera los 1200 eV. Este valor de Δ es suficiente para calcular el espesor con una precisión aceptable por este método [94 p. 303].

Se ha probado que la Ecuación II-5 tiene un error máximo del 10% en el cálculo del espesor de muestras con t/λ hasta 5 [96,97]. Los valores de t/λ manejados en esta tesis doctoral rondan entre 0,2 y 1, rango adecuado para el cálculo del espesor por este método.

Determinación del espesor de muestra: método absoluto

La Ecuación II-5 proporciona el espesor de muestra relativo t/λ , que puede ser útil para ciertos procedimientos de análisis elementales. Para obtener el espesor absoluto es necesario conocer el valor del recorrido libre medio debido a todas las dispersiones inelásticas.

Para materiales con composición conocida se puede calcular el valor del recorrido libre medio inelástico por varias técnicas. La más realista utiliza la teoría de dispersión para parametrizar λ en términos del semiángulo de colección β , la energía de incidencia E_0 y la energía media perdida E_m que depende de la composición química de la muestra:

$$\lambda = \frac{106F(E_0/E_m)}{\ln(2\beta E_0/E_m)} \quad \text{Ecuación II-7}$$

En la Ecuación II-7, λ viene dado en nm, β en mrad, E_0 en keV, y E_m en eV; F es un factor relativista definido por

$$F = \frac{1 + E_0/1022}{(1 + E_0/511)^2} \quad \text{Ecuación II-8}$$

Para una muestra con número atómico Z conocido, E_m puede aproximarse como:

$$E_m \approx 7,6 \cdot Z^{0,36} \quad \text{Ecuación II-9}$$

Para tener en cuenta las diferencias en la estructura o en la densidad electrónica del cristal, el modelo atómico de Lenz [98] para la dispersión inelástica sugiere que un número atómico efectivo para introducir en la Ecuación II-9 se puede definir como

$$Z_{\text{eff}} = \frac{\sum_i f_i Z_i^{1,3}}{\sum_i f_i Z_i^{0,3}} \quad \text{Ecuación II-10}$$

donde f_i es la fracción atómica de cada elemento con número atómico Z_i .

Este método permitiría determinar el espesor de muestra con una precisión mejor de $\pm 20\%$ en la mayoría de las muestras inorgánicas [99].

La Ecuación II-7 es aplicable cuando la propagación angular del haz incidente es pequeña en comparación con el semiángulo de colección β . Esta condición normalmente se cumple en una óptica de haces fijos (CTEM), pero podría violarse si los electrones incidentes se concentran en una sonda muy estrecha con semiángulo de convergencia α elevado, como es el caso de los espectros adquiridos para la presente tesis doctoral. En tal caso, la Ecuación II-7 necesita una corrección para tener en cuenta la fracción de haces difractados que se colectan. En la Figura II.15 se esquematiza este efecto, donde la apertura del espectrómetro limita el número de haces que entra al mismo, y como lo que se evalúa para calcular el espesor es la relación *haces no difractados (no han perdido energía)/haces totales*, el tamaño de la apertura puede hacer variar esta relación de forma considerable para una misma muestra, incurriendo en errores en el cálculo del espesor absoluto. Para corregir este efecto, el ángulo β en la Ecuación II-7 pasaría a ser un ángulo de colección efectivo β^* , cuyo valor es:

$$\beta^* = \beta \quad \text{cuando} \quad \alpha < \beta$$

$$\beta^* \approx \beta \left(\frac{\alpha}{\beta} \right)^2 \quad \text{cuando} \quad \alpha \geq \beta.$$

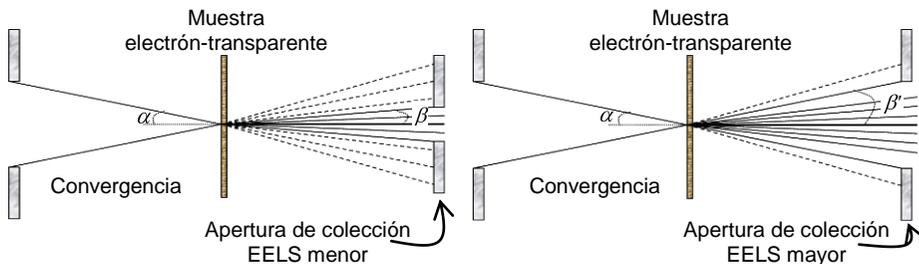


Figura II.15: Dibujo esquemático con los ángulos característicos del proceso de colección de haces para la evaluación de la pérdida de energía. Para la misma muestra, el uso de aperturas de colección con distinto tamaño variará la cantidad de haces discriminados (con línea rayada en el dibujo), lo que puede ocasionar un error en el cálculo del espesor de muestra si no se tiene en cuenta.

II.3.3. Otras técnicas de caracterización micro- y nano-estructural

Como complemento a las técnicas basadas en la interacción electrón-materia, se han hecho uso de otras técnicas de caracterización. Se comentan aquí las principales:

II.3.3.1 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy), también conocida como microscopía SFM (Scanning Force Microscopy), es una microscopía de barrido de sonda, desarrollada por Binnig et al. en 1986 [100]. El dispositivo usado consiste en una punta sensible a las fuerzas interatómicas (Van der Waals), como se muestra en la Figura II.16. Manteniendo la fuerza constante, se realiza un barrido de la muestra y se registra así un mapa de relajación de la superficie haciendo uso de la fuerte dependencia de dichas magnitudes con la distancia a la muestra.

La magnitud de las fuerzas entre átomos puede ser determinada a partir de frecuencias vibracionales de moléculas. Los sistemas de detección óptica pueden medir deflexiones de aproximadamente 0,01 nm, correspondientes a una fuerza de 10^{-11} - 10^{-12} N. Así, con un sistema de posicionamiento piezoeléctrico preciso, una sonda se puede colocar en las proximidades de una muestra y medirá la deflexión antes de que la fuerza aplicada sea suficiente para dañar la muestra. Las fuerzas empleadas se encuentran en el intervalo de 10^{-7} - 10^{-11} N.

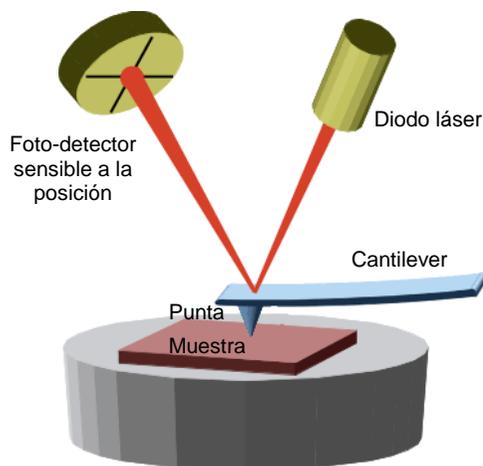


Figura II.16: Dibujo esquemático de las partes principales de un microscopio AFM.
Fuente: página Web de Ernst-Moritz-Arndt-University Greifswald.

En la presente Tesis se presentan datos de morfología superficial obtenidos con la técnica de AFM de algunas muestras de QD no cubiertos en el capítulo V, así como de las muestras de QWR en el capítulo IV.

II.3.3.2 Medidas de fotoluminiscencia

La técnica de fotoluminiscencia (PL) consiste en generar pares electrón-hueco con un haz láser incidente de energía superior a la de la banda prohibida del material a estudiar. La absorción de esta luz es

exponencial a partir de la superficie y alcanza más profundidad cuanto más próxima esté su energía ($h \cdot \nu$) a la de la banda prohibida.

Para una luz de energía inferior a la de la banda de energía prohibida, el material es transparente, lo cual permite excitar sólo algunas capas enterradas (PL resonante). La espectroscopía de emisión de luz resultante de la recombinación de los pares electrón-hueco aporta información sobre los niveles del ancho de banda prohibida (*gap*) y sobre las eficiencias relativas de cada canal de recombinación.

En general se utiliza una detección sincronizada con la excitación láser modulada en el tiempo. Para frecuencias de excitación superiores se pueden analizar los tiempos de recombinación relativos de cada canal (PL de transición).

Esta técnica tiene la ventaja de ser barata, fácil y con un nivel de señal alto. Se suele utilizar como técnica rutinaria después del crecimiento heteroepitaxial en MBE. Es común el uso de sistemas criogénicos para reducir los efectos no radiativos y aumentar la resolución espectral.

II.3.4. Preparación de muestras electrón-transparentes

La preparación de muestras es un aspecto clave para el estudio de epitaxias semiconductoras. Los análisis mediante TEM requieren de muestras susceptibles de ser atravesados por un haz de electrones, lo que conlleva al desarrollo de sofisticadas técnicas de adelgazamiento de materiales. Además, hay dos acontecimientos de la última década que han elevado la necesidad de perfeccionar estas técnicas o investigar en otras nuevas:

- (i) la incorporación de correctores de aberración en los microscopios electrónicos de transmisión, que supone un espectacular avance en lo que a aumento de la resolución y capacidades analíticas se refiere, y que requiere muestras con superficies más limpias y de espesor constante para explotar al máximo estas características;
- (ii) la necesidad de estudiar sitios específicos de muestras, ya sean dispositivos o epitaxias nanoestructuradas.

El primero de los hechos es el que ha obligado a prestar una especial atención a la preparación de las muestras estudiadas en esta tesis doctoral, procurando la mayor homogeneidad y reproducibilidad posible, y cuyo procedimiento resumimos en este apartado.

Nos centraremos en la preparación de muestras en sección transversal, que es la que prevalece en esta tesis doctoral y que supone una mayor complejidad.

II.3.4.1 Preparación de muestra en sección transversal

Se configura un apilamiento de trozos de muestras de tamaño similar, clavadas por direcciones perpendiculares. En esta estructura de balsas sólo se utiliza una balsa de muestra, a la que acompañaremos con cinco balsas de apoyo, normalmente de GaAs o Si. El motivo de incluir una única balsa de muestra es la modalidad de ataque iónico con el que se terminará la preparación, y que explicaremos en el apartado II.3.4.3.

Las balsas se disponen de la forma indicada en la Figura II.17 y se impregnan de una resina epoxi de curado rápido. La estructura se presiona levemente con una prensa aislada con teflón, lo que facilita la posterior liberación una vez curada la resina según las especificaciones del fabricante.

II.3.4.2 Adelgazamiento mecánico

El adelgazamiento mecánico se realiza a ambas caras de la estructura de balsas en lijadoras rotatorias con discos de carburo de silicio, pasando gradualmente por tamaños de grano (grit) desde 500 hasta 2400. Cuando se alcanza un espesor de 500 μm , la estructura puede ser cortada con ultrasonidos, quedando un disco de 3 mm de diámetro.

Una vez que la muestra tiene un espesor aproximado de 80 μm , se realiza un adelgazamiento cóncavo por los dos lados de la muestra, cuidando de centrar y pulir bien las cavidades. El espesor en el centro al final del proceso de adelgazamiento es inferior a 25 μm , como muestra la Figura II.18 b. Para asegurar la integridad de la muestra durante su manejo, se pega una rejilla de cobre con diámetro interior de 2 mm, y exterior de 3,05 mm.

II.3.4.3 Adelgazamiento iónico

Para el proceso de adelgazamiento iónico se ha utilizado un Sistema de Adelgazamiento Iónico de Precisión (Precision Ion Polishing System, PIPS). En esta máquina, dos haces de iones de Ar^+ atacan la muestra de tal manera que produce un orificio en la posición deseada.

En general, los parámetros del proceso de adelgazamiento iónico dependen mucho de cada material y deben ser optimizados. Para los dos sistemas utilizados en la tesis se han seguido, como norma general, las condiciones de ataque de la Tabla II.2. El modo operativo "single" consiste en bombardear la muestra siempre desde el mismo sentido. Esto nos permite obtener superficies más limpias cerca de la intercara, al reducirse la cantidad de material redepositado en esta zona, que es arrastrado hacia la balsa de apoyo (ver Figura II.19).

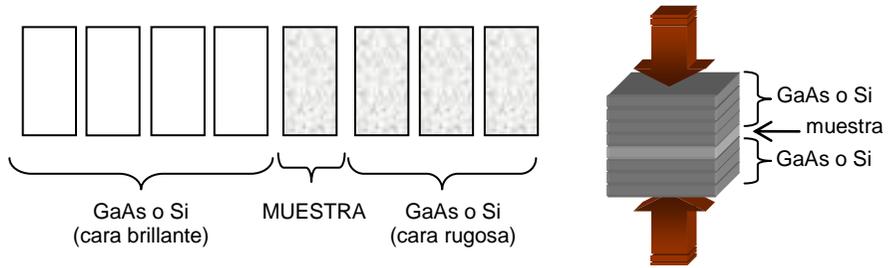


Figura II.17: Esquema de preparación de la estructura de balsas.

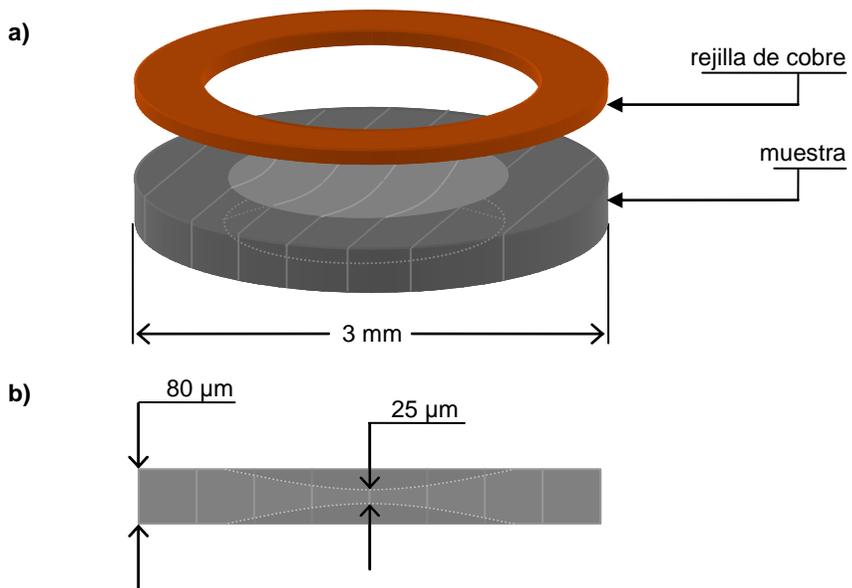


Figura II.18: (a) Esquema de la muestra tras el corte con ultrasonidos y el adelgazamiento cóncavo-convexo; (b) detalle de la sección transversal de la muestra.

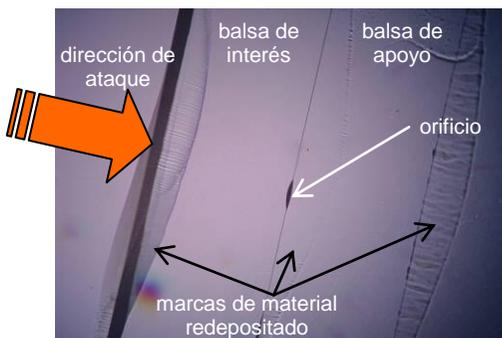


Figura II.19: Fotografía tomada con un microscopio óptico de una muestra electrón-transparente de sustrato de GaAs, tras el ataque con PIPS.

Una vez realizado el orificio en la zona de interés, se reduce la energía de los haces a la mínima que permita el aparato (1,7 kV en nuestro caso) y se deja actuar entre 30 y 40 minutos para reducir el daño por el ataque a mayor energía.

Tabla II.2: Condiciones preferidas de ataque iónico según el sustrato.

| Variable | GaAs | InP |
|-----------------|------------|------------|
| Modo | Single | Single |
| Energía | 4 – 4,5 kV | 3 – 3,5 kV |
| Inclinación (*) | 3,5° y 4° | 3,5° y 4° |

(*) cada valor corresponde a la inclinación de uno de los dos cañones

II.3.4.4 Tratamiento de reducción de hidrocarburos

Es muy común encontrar hidrocarburos en la superficie de la muestra preparada para TEM, adquiridos durante el proceso de preparación, durante el almacenamiento o bien por simple transferencia por aire. Estos hidrocarburos se polimerizan fácilmente por la incidencia del haz de electrones, dando lugar a polímeros con presión de vapor y movilidad superficial bajas, que aumentan su espesor durante la irradiación [101].

Existen varias técnicas para combatir este problema. En las muestras de esta tesis se han utilizado principalmente dos:

- (i) Calentamiento de la muestra con una lámpara instalada en la pre-cámara del microscopio a la vez que se bombea a vacío, resorbiendo así los hidrocarburos de la superficie y extrayéndolos de la cámara.
- (ii) Exposición a iones energéticos en un limpiador de plasma, que elimina la lámina superficial [102].

Estos procesos de limpieza se realizaron inmediatamente antes de la sesión de microscopía.

II.3.5. Técnicas de tratamiento de imágenes y espectros EEL

Durante el proceso de caracterización por microscopía electrónica, el haz de electrones, una vez que ha interactuado con la muestra, transporta información sobre la estructura interna de ésta. Como los electrones no impresionan la retina del ojo humano, es preciso transformar dicha información, resultando habitualmente en imágenes, diagramas de difracción y/o espectros.

Los sistemas de adquisición y grabado son diversos, siendo los utilizados en la presente Tesis Doctoral cámaras CCD (para imágenes TEM y espectros EELS), detectores semiconductores (para imágenes

HAADF), y emulsión fotográfica sobre polímero (en diagramas de difracción e imágenes TEM).

La adquisición y almacenamiento de imágenes, diagramas y espectros nos permite analizarlos con mayor detalle una vez finalizada la sesión de microscopía, y extraer la mayor información del material estudiado. En ocasiones, es necesario tratar la imagen para hacer visible información que en un principio no es tan evidente. En este apartado se describen los tres tipos de tratamientos que se han aplicado a algunas imágenes digitalizadas de esta Tesis Doctoral.

II.3.5.1 Modificación de los límites del histograma y de la curva de brillo/contraste

El **histograma** de una imagen en escala de grises (Figura II.20) es una representación estadística que muestra en columnas la frecuencia (en número de píxeles) de cada valor de intensidad de una imagen digital.

Las imágenes adquiridas mediante CCD o detectores semiconductores con el programa *Digital Micrograph(TM)*, tienen como extremos del eje de abscisas del histograma los valores mínimos (izquierda) y máximo (derecha) de las intensidades registradas en la imagen. Durante el proceso de digitalización en una imagen de 8 bits por canal (configuración más común), los niveles de intensidad se normalizan a valores en el rango entre el 0 y el 255. En ocasiones, estos valores extremos están alejados de los valores de intensidad que nos da el contraste en la zona de interés, siendo necesaria su modificación.

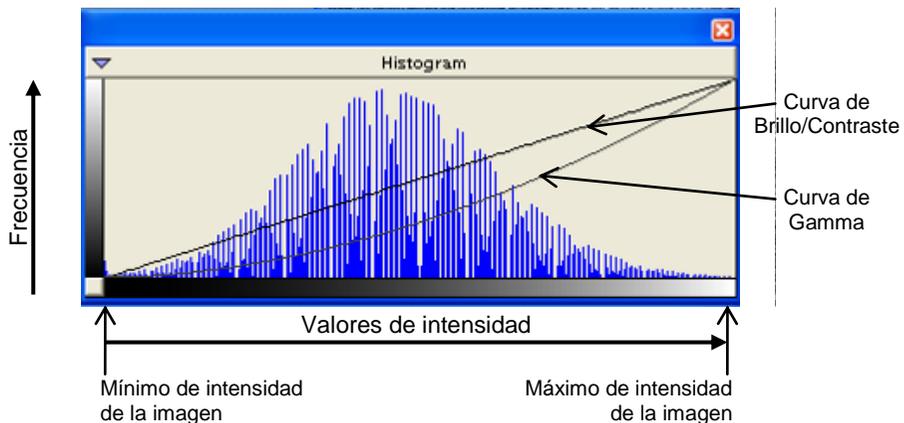


Figura II.20: Histograma y curvas de una imagen TEM digital adquirida con *Digital Micrograph(TM)*.

Además de la modificación de los extremos del histograma, otra forma de cambiar la forma en que se visualiza la imagen digital es modificando la **curva de brillo/contraste/gamma**. Esta curva es la

correspondencia entre los niveles de entrada, grabados en la imagen digital (eje X de la Figura II.20) y los de salida, que se muestran en la pantalla (eje Y).

II.3.5.2 Filtrado de imágenes HREM

Una técnica muy utilizada, sobre todo en imágenes que muestran detalles periódicos como las de HREM, es el uso de filtros para aumentar la relación señal-ruido (S/N). Estos filtros se suelen aplicar en el dominio de la frecuencia espacial, esto es, sobre la transformada de Fourier de la imagen, que no es más que otra forma de representar la señal como una suma ponderada de exponenciales complejas [103].

Un caso común de estudio HREM es aquél en que conocemos bien la estructura de una muestra en una zona de referencia, y el interés redundante en resolver las desviaciones (no periódicas) con respecto a ésta, como defectos, intercaras, fronteras de grano o superficies. Por lo tanto, las técnicas diseñadas para mejorar el contraste de imágenes periódicas podrían no ser válidas cuando se aplican a objetos no periódicos. La reducción del ruido, que tampoco es periódico, podría alterar los detalles no periódicos de la imagen. Es por esto que se debe prestar mucha atención y cuidado durante la aplicación de filtros, para no eliminar información relevante local del material [104].

A continuación se enumeran los tres tipos de filtros utilizados en algunas imágenes de la presente Tesis Doctoral, presentándose en la Figura II.21 el efecto de su aplicación a una imagen de alta resolución:

Filtro de Wiener

El filtro de Wiener fue propuesto por Norbert Wiener en la década de 1940 [105], con el propósito de reducir la cantidad de ruido presente en una señal mediante comparación con una estimación de la señal deseada sin ruido. El criterio de cálculo que satisface es el mínimo error cuadrático medio (MSE).

Filtro Paso Bajo

Para obtener un buen contraste en imágenes HREM normalmente se utiliza una apertura en el plano focal trasero del microscopio (apertura de objetivo) que selecciona el número de haces con el que se forma la imagen. Esta apertura marca el límite de información relevante al material que puede tener la imagen. No obstante, al hacer la transformada de Fourier de una imagen HREM adquirida con apertura de objetivo, encontramos señal a frecuencias espaciales mayores que las correspondientes al límite de la apertura.

El filtro Paso Bajo consiste en anular en la imagen las señales con frecuencias espaciales mayores al límite de detección, definido por la apertura de objetivo utilizada en su adquisición. Se consigue así eliminar el ruido de frecuencias altas.

Filtro de Bragg

El filtro de Bragg se define como una máscara en el espacio de Fourier con orificios circulares centrados en los puntos de Bragg correspondientes a la parte periódica de la imagen [104].

La función de propagación de un filtro de Bragg consiste en una estructura fina de franjas cruzadas, modulada por una función envolvente. Las franjas cruzadas con un período p se extenderán en toda la imagen, incluso en aquellas partes donde no existían detalles periódicos (por ejemplo en el amorfo) [106]. Para evitar interpretaciones erróneas, los orificios de la máscara deben ser lo suficientemente grandes. Como norma general: el diámetro debe estar alrededor del 80% de la distancia recíproca correspondiente a la resolución que se desea retener en la imagen [104].

II.3.5.3 Determinación de la deformación

Los nuevos avances en adquisición de imágenes digitales y en técnicas de procesamiento de imágenes ofrecen la posibilidad de determinar localmente la deformación elástica de materiales a escala sub-nanométrica utilizando imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HREM). No obstante, la fiabilidad de los perfiles de deformación se basa en suponer que existe una relación espacial constante entre los máximos de intensidad en la imagen y la posición relativa de las columnas atómicas en la muestra. Esto no se cumple en todos los casos, debido a ciertos efectos como la relajación de película delgada, inclinaciones locales del cristal, relajación superficial y la aparición de desplazamientos en franjas de red por cambios en el espesor y/o composición a través del material. Sin embargo, la deformación promedio de láminas gruesas puede ser determinada con una precisión aceptable [107].

Para calcular perfiles de deformación, se han descrito varias aproximaciones en la literatura. Los algoritmos más usados para determinar mapas de deformación son:

- El método de *búsqueda de picos* [108-110], que trabaja en el espacio real, construyendo una red de referencia asociada a una región no deformada del material, e identificando los desplazamientos locales de la malla construida a partir de los máximos de intensidad en la imagen HREM. Los desplazamientos reticulares son usados para determinar la deformación de la muestra.

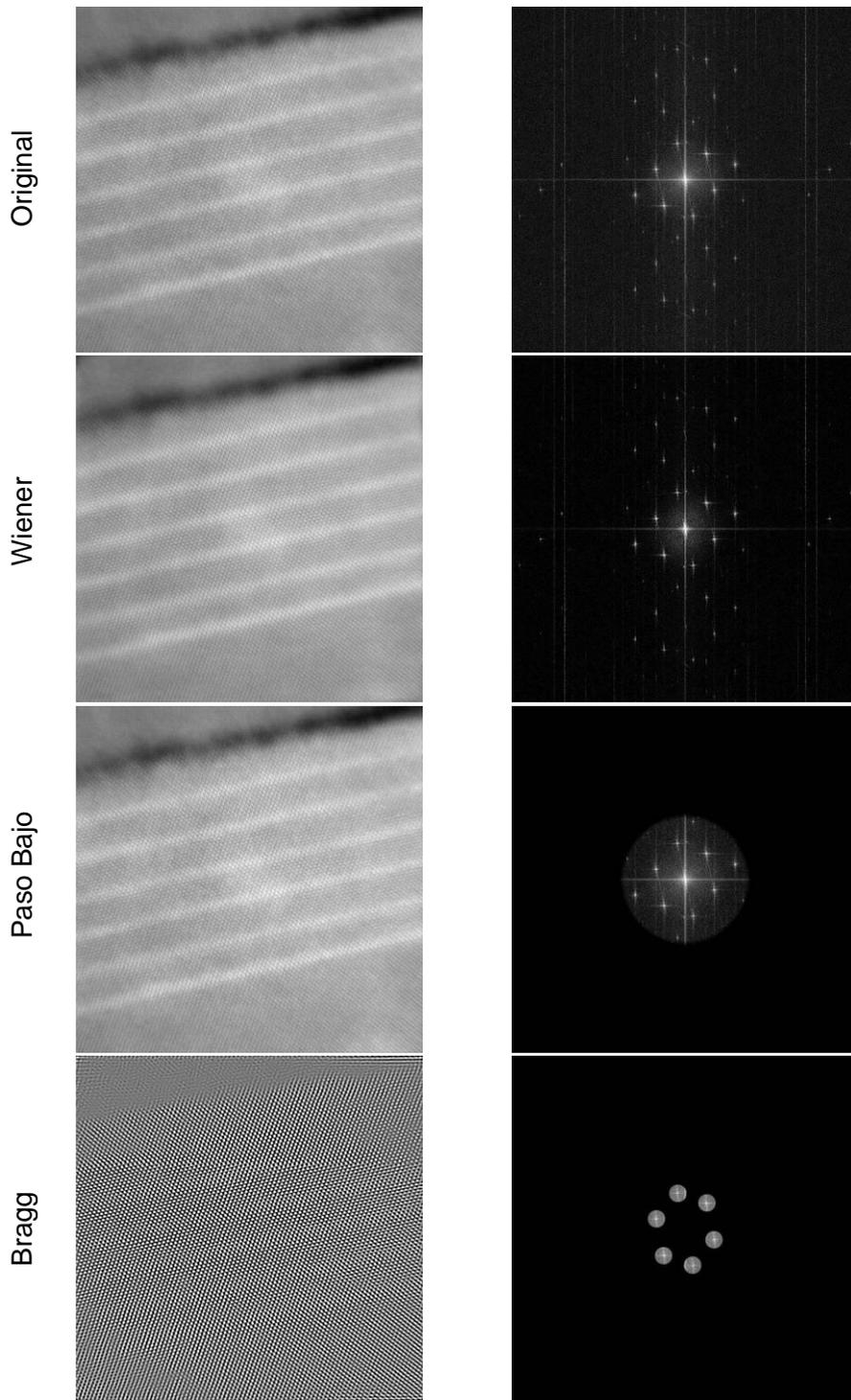


Figura II.21: Ilustración del efecto de los distintos filtros en una imagen HREM y su correspondiente transformada de Fourier.

- El método de *fase geométrica* [111], que trabaja en el espacio de Fourier, consiste en filtrar la imagen con un filtro asimétrico sobre la transformada de Fourier de la imagen HREM, aplicando posteriormente la transformada inversa. La componente de fase de la imagen compleja resultante proporciona información sobre el desplazamiento local en una dirección dada. La deformación local se obtiene como resultado del análisis del desplazamiento obtenido a partir de dos componentes no alineadas.

El método de búsqueda de picos supone ciertas ventajas cuando en la imagen aparecen materiales distintos. Por otro lado, la fase geométrica muestra mejores resultados cuando se trata de determinar la deformación alrededor de dislocaciones.

En esta Tesis Doctoral se ha hecho uso de un nuevo enfoque que trabaja en el espacio real, basado en la detección de pares de máximos de intensidad en el espacio transformado afín, donde se puede trabajar con distancias euclídeas, reduciéndose así el error en la asociación de parejas de picos, especialmente cuando aparecen dislocaciones en la imagen. Dicha aproximación se denomina método de *Pares de Picos* (Peak Pairs) y fue desarrollada por *Galindo et al.* en 2005 [112,113].

II.4. Técnicas de simulación

Las simulaciones son necesarias como soporte para la interpretación de los datos experimentales, además de para extraer información adicional sobre los materiales estudiados. A continuación se exponen los fundamentos de las dos técnicas de simulación principales utilizadas en esta tesis doctoral.

II.4.1. Simulación de imágenes STEM de alta resolución

Hay dos aproximaciones principales para el cálculo de imágenes STEM de alta resolución, que difieren principalmente en la forma de resolver la ecuación de Schrödinger estacionaria (Ecuación II-11). Una de ellas es el método de *ondas de Bloch* [114-116] propuesto por Bethe en la referencia [117], que hace el cálculo de manera directa. La otra aproximación es el método de difracción de electrones dinámico de haces múltiples *multicapa* [118,119] (conocido por el término inglés *multislice*), de Cowley y Moody [120], que divide la muestra en rebanadas, calculando el potencial proyectado en cada una de ellas, utilizando las funciones de distribución de potenciales asociados a los átomos dentro de cada rebanada en cuestión. A continuación, la función de onda de entrada al material es propagada a través de la primera rebanada, y transmitida hasta la segunda, repitiéndose este proceso capa a capa, hasta que se obtiene la función

de onda a la salida de la muestra. Esta última aproximación es la que se ha seguido para las simulaciones del capítulo III, ya que el cálculo capa a capa de la onda de propagación a través del cristal es el más adecuado para el estudio de la dependencia con el espesor. Para realizar estas simulaciones, se ha utilizado el software comercial desarrollado por Ishizuka [121].

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta |\Psi\rangle + [E_t - \hat{V}] |\Psi\rangle = 0 \quad \text{Ecuación II-11}$$

ψ = función de onda

E_t = energía total del sistema

V = energía potencial de las partículas

II.4.2. Simulación de la deformación y tensión en nanoestructuras mediante el método de los elementos finitos.

II.4.2.1 Introducción y fundamentos teóricos

El método de los elementos finitos (FEM) es un procedimiento numérico para resolver problemas físicos de sólidos continuos gobernados por ecuaciones en derivadas parciales dependientes del tiempo y la posición, o por un teorema de energía [122-125]. Para evaluar un modelo geométrico con este método, es necesario dividir el mismo en elementos continuos más pequeños (elementos finitos) conectados entre sí por nodos. Se obtienen valores aproximados del parámetro a calcular en los nodos de los elementos continuos, lo que es posible dando soluciones numéricas a las ecuaciones diferenciales mediante diversos procedimientos (método variacional, método de colocación, método de Galerkin, método de los mínimos cuadrados...). Todos tienen en común que la solución se formula en términos de una integral. El método de los elementos finitos tiene dos características que lo distinguen de otros métodos numéricos: i) utiliza una fórmula integral para generar un sistema de ecuaciones algebraicas; ii) utiliza funciones continuas y suavizadas para aproximar la cantidad o cantidades desconocidas.

En el presente trabajo se hace uso del FEM en el marco de la teoría de elasticidad lineal [126,127]. De este modo, es posible describir la reacción de un cuerpo elástico tras recibir una carga externa a través de un sistema de tres ecuaciones simples, deducidas de las relaciones que a continuación se introducen. La ley de la cinemática relaciona los desplazamientos u_i con las deformaciones ε_{ij} (en notación de tensores):

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i}) \quad \text{Ecuación II-12}$$

o

$$\varepsilon = L \cdot u \quad \text{Ecuación II-13}$$

en álgebra matricial, donde L representa un operador diferencial de segundo orden, que conecta desplazamientos con deformaciones. La ley del material es la ley de Hooke en la teoría de la elasticidad [128]. Dicha ley relaciona las componentes de la tensión σ_{ij} y deformación ε_{kl} linealmente a través del tensor de elasticidad C_{ijkl} :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad \text{Ecuación II-14}$$

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:

$$\sigma_{ij,i} + (f_e)_j = 0 \quad \text{Ecuación II-15}$$

o

$$L^T \sigma + (f_e)_j = 0 \quad \text{Ecuación II-16}$$

en forma matricial, donde L^T representa la transpuesta de L . Sustituyendo la Ecuación II-13 y la Ecuación II-16 en la Ecuación II-14 resulta una ecuación en derivadas parciales de segundo orden (en notación matricial) para el desplazamiento u_{ij} :

$$L^T C L u + f_e = 0 \quad \text{Ecuación II-17}$$

La Ecuación II-17 se conoce como ecuación de Lamé-Navier. En lugar de resolver el problema de contorno de la Ecuación II-17 para cualquier coordenada del rango de definición, el FEM 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 Π . La energía del sistema consiste en una deformación interna elástica Π_i y el trabajo desarrollado por las fuerzas externas Π_a . El problema variacional viene dado por:

$$\Pi = \Pi_i + \Pi_a \rightarrow \min \quad \text{Ecuación II-18}$$

lo que equivale a la formulación diferencial:

$$d\Pi = d\Pi_i + d\Pi_a = 0 \quad \text{Ecuación II-19}$$

Para nuestro problema en concreto, la energía total del sistema puede calcularse por un modelo de elementos finitos dado con ciertos parámetros fijos, y puede compararse con las energías del sistema obtenidas mediante el cálculo con otros parámetros fijos. Esta comparación permite determinar la configuración de mínima energía.

Para la realización de los cálculos se ha usado el código *Comsol Multiphysics®*.

II.4.2.2 Consideraciones prácticas

Para resolver un problema estático de elasticidad con un modelo de elementos finitos es necesario definir:

- La geometría
- La división en subdominios
- La composición y las constantes elásticas de cada subdominio
- Las condiciones de contorno (puntos, líneas y superficies)
- El mallado para el cálculo

Como los modelos que se definen en un cálculo de elementos finitos consideran al material como un sólido continuo, es necesario introducir un artificio en el cálculo que nos permita simular la distorsión tetragonal que experimenta un material con parámetro de red $a_{elemento}$ que crece epitaxialmente sobre otro material con parámetro de red $a_{sustrato}$. Éste consiste en la introducción de una deformación inicial, ε_0 , igual al desajuste reticular, f , necesaria para hacer coincidir el parámetro reticular del material con el del sustrato. Como la composición de cada epicapa puede variar con la posición, \vec{r} , el valor de ε_0 vendrá dado por la Ecuación II-20.

$$\varepsilon_0 = f = \frac{a_{elemento} - a_{sustrato}}{a_{sustrato}} \quad \text{Ecuación II-20}$$

De esta forma, hay que tener en cuenta que los valores de deformación que nos proporcionará el modelo estarán referidos al sustrato. Para mostrar las deformaciones y tensiones reales que sufre cada material en la estructura es necesario hacer un cambio de variables, de forma que

$$\varepsilon_{x_real} = \frac{a_{sustrato}}{a_{elemento}} (\varepsilon_x - 1) \quad \text{Ecuación II-21}$$

donde ε_{x_real} se refiere a la deformación en la dirección del plano de crecimiento del material con respecto a su estado relajado, y ε_x es el valor de deformación en la dirección del plano de crecimiento que proporciona el cálculo FEM.

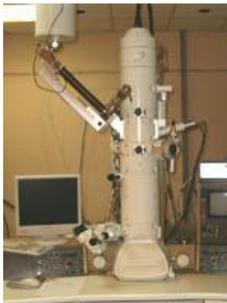
Una vez obtenidos las deformaciones reales, es posible calcular la densidad de energía de deformación, ω , que es la energía almacenada en el volumen de un material debido a la deformación del mismo, y que utilizaremos en los apartados IV.3.2 y IV.3.3. Esta densidad de energía viene dada por la Ecuación II-22.

$$\omega = \frac{C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}}{2} \quad \text{Ecuación II-22}$$

II.5. Equipos experimentales y configuraciones utilizadas

II.5.1. Microscopios electrónicos de transmisión

Para la adquisición de las medidas se han utilizado cinco microscopios electrónicos de transmisión, tres de ellos situados en los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz, de la casa comercial JEOL, y otros dos, de la casa VG, pertenecientes al Oak Ridge National Laboratory (ORNL) en Estados Unidos. Los detalles técnicos se resumen a continuación:



JEOL 1200EX

Microscopio electrónico de transmisión, que trabaja a 120 kV, dedicado a contraste de difracción. Debido a su sencillo manejo, es muy útil para comprobar la electrón-transparencia de las muestras, tras finalizar el proceso de preparación.



JEOL 2011

Microscopio electrónico de transmisión, que opera a una energía de 200 kV, con filamento termoiónico. Permite aplicar técnicas de contraste de difracción. Por la configuración de su lente objetivo, es un microscopio muy adecuado para la obtención de imágenes HRTEM, especialmente si tienen como fin la obtención de mapas de deformación. También permite la adquisición de espectros EDX. Límite de resolución estructural: 2,3 Å.



JEOL 2010F

Microscopio electrónico de transmisión, que opera a 200 kV, con filamento de emisión de campo. Dispone de módulos para trabajar en modo transmisión-barrido, adquirir espectros e imágenes de espectros EELS, y adquirir espectros EDS. Tiene un límite de resolución estructural de 1,9 Å.



VG-HB501UX

Es un microscopio de transmisión-barrido (STEM) dedicado, que opera a 100 kV y produce un haz de 0,9 Å de diámetro. Lleva acoplado un módulo corrector de la aberración esférica de Nion Co. Permite la adquisición de espectros EELS mientras se recogen casi todos los electrones transmitidos con una resolución mejor de 0,3 eV.



VG-HB603U

Es un microscopio de transmisión-barrido (STEM) dedicado, que trabaja a 300 kV, produciendo un haz de 0,6 Å de diámetro. Cuenta con corrector de aberraciones creado por Nion Co.

II.5.2. Microscopios de fuerza atómica

La superficie de las muestras con nanoestructuras descubiertas se han medido con microscopios de fuerza atómica convencionales, en modo contacto y en un ambiente con aire, instalados en el *Instituto de Microelectrónica de Madrid* (IMM-CNM, CSIC) y en el *Istituto dei Materiali per l' Elettronica ed il Magnetismo* (IMEM, CNR) en Parma, Italia.

II.5.3. Equipos de fotoluminiscencia

Para la medición de la emisión global media de los hilos cuánticos en los primeros estadios de crecimiento (capítulo IV), se ha utilizado una configuración convencional a bajo aumento, con una excitación no resonante sintonizada a 515 nm. Sin embargo, el espectro óptico de emisión se ha estudiado a través de un microscopio confocal que trabaja a 4,2 K (Attocube CFM-I). Se alcanza un nivel bajo de detección de luz gracias al enfriamiento por nitrógeno del plano focal de InGaAs (Jobin-Yvon IGA-3000) unido a un espectrógrafo de 0,5 m de distancia focal. Las medidas se han realizado en el *Instituto de Microelectrónica de Madrid* (IMM-CNM, CSIC) y el *Instituto de Ciencia de los Materiales* de la Universidad de Valencia.

En el caso de la muestra de puntos cuánticos del capítulo V, se mide la fotoluminiscencia global media a temperatura ambiente usando un láser de Ar⁺ sintonizado a 515 nm, instalado en la Universidad de Nottingham, en Reino Unido. La luminiscencia se dispersa por un monocromador $\frac{3}{4}$ m y se detecta por un detector de Ge enfriado.

CAPÍTULO III:

Contribución al Desarrollo de una Metodología de Análisis Cuantitativo de la Composición a Nivel Nanométrico

| | |
|--|----|
| III.1. Introducción | 57 |
| III.2. Estudio de heteroepitaxias de $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}/\text{InP}$ calibradas | 58 |
| III.2.1. Descripción de las muestras | 58 |
| III.2.2. Procedimiento de caracterización TEM | 59 |
| III.3. Tratamiento de imágenes y búsqueda de índices comparativos | 60 |
| III.4. Simulación de imágenes y comparación con las experimentales | 64 |
| Parámetros de celda y factores Debye-Waller | 64 |
| Parámetros del microscopio | 65 |
| Resultados de la simulación | 66 |
| Comparación de imágenes experimentales y simuladas | 68 |
| III.5. Ejemplo de aplicación de la metodología | 69 |
| III.6. Estimación del error del método | 69 |

III.1. Introducción

En un láser heteroepitaxial nanoestructurado, la composición química de los nano-objetos que constituyen su parte activa es un factor que influye de forma importante sobre la energía de emisión del dispositivo. La composición real suele ser distinta de la nominal, correspondiente a la introducida en la cámara de crecimiento [129,130]. Los procesos de inter-difusión y segregación, producidos durante el crecimiento de la capa que cubre las nanoestructuras, son responsables de esta diferencia. No sólo es importante conocer la concentración real o efectiva de las nanoestructuras, sino cómo se distribuye. De esta forma, un estudio sobre puntos cuánticos de InGaAs/GaAs cuantifica que un cambio del contenido en In del 50 al 60% causa un movimiento de los excitones hacia el rojo de 70 meV, y que el cambio de una distribución uniforme a otra con un máximo central puede mover adicionalmente entre 20 y 40 meV [131]. Esta fuerte dependencia justifica el esfuerzo que en la última década se está dedicando al desarrollo y mejora de técnicas y metodologías de análisis de la composición a escala nanométrica.

Tradicionalmente, dos técnicas analíticas muy utilizadas asociadas a la interacción electrón materia (ver apartado II.3.2) son la Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) y la Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS). Aunque estas técnicas han experimentado una gran mejora en los últimos años, su capacidad se ve limitada por: (i) el ensanchamiento intrínseco de la sonda; (ii) una resolución de energía pobre; y (iii) la necesidad de tiempos de adquisición altos, y por ende, una muy alta estabilidad: materiales resistentes a la radiación, estabilidad extrema en la configuración del microscopio, muestras libres de hidrocarburos, etc. Es necesario, por tanto, buscar otro tipo de señal sensible a la composición del material, y que requiera menor tiempo de adquisición con alta resolución.

Las imágenes HAADF proporcionan información significativa sobre la posición de las columnas atómicas en un sólido con resolución sub-ångstrom (cuando el microscopio está dotado de correctores de aberración esférica), con un tiempo de adquisición bajo (imágenes de alta calidad en menos de 16 s). Además el contraste en las imágenes HAADF es aproximadamente proporcional al cuadrado del número atómico medio de la columna atómica.

En la bibliografía se encuentran trabajos en los que se obtienen mapas composicionales cualitativos de alta resolución a partir de imágenes de contraste Z de varios sistemas materiales [132]. Por el contrario, sólo se han obtenido mapas composicionales cuantitativos en muy pocos casos particulares, tales como materiales

monocristalinos dopados [133], defectos estructurales [134], intercaras [135-137] y nanoestructuras deformadas [138]. El procedimiento generalmente usado para extraer información composicional a partir de imágenes de contraste Z se basa en la comparación de imágenes experimentales y simuladas. Sin embargo, las imágenes experimentales muestran una señal de fondo, no predicha en simulaciones dinámicas que imposibilita la extracción cuantitativa de composiciones directamente mediante simulación [137].

En este capítulo se desarrolla un método para determinar cuantitativamente, con resolución espacial de columna atómica, la composición de un material. El método se basa en el análisis de las intensidades integradas locales de imágenes de contraste Z con aberración corregida. Es necesario hacer uso de un conjunto de muestras de referencia de composición conocida para cuantificar la relación entre las intensidades de contraste Z con el espesor y composición del material analizado. Este método se aplica a modo de ejemplo a una aleación de $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$. Se utiliza una serie de epicapas de $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$ crecidas sobre $\text{InP}(001)$ por epitaxia de haces moleculares (MBE) como muestras de referencia. En el apartado III.5, el método se aplica para determinar, con resolución espacial de columna atómica, la composición de una capa de mojado bidimensional formada entre hilos cuánticos autoensamblados de baja densidad.

III.2. Estudio de heteroepitaxias de $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}/\text{InP}$ calibradas

III.2.1. Descripción de las muestras

Este apartado se centra en el estudio de una serie de tres muestras crecidas en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM, CNM, CSIC), cuya estructura se esquematiza en la Figura III.1. Se ha crecido una capa epitaxial de 500 nm de espesor por MBE de fuente sólida a una velocidad de 1 MC/s y temperatura de sustrato de 450°C, sobre sustrato de InP con orientación (001). La relación entre las presiones equivalentes de los haces de As_4 y P_2 (As_4/P_2) se fijaron en 0,13, 0,30 y 0,56, para formar $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$ con composiciones diferentes. Usando Difracción de Rayos X de Alta Resolución se midió la composición de las aleaciones $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$ resultantes. La fracción molar de As obtenida en cada muestra fue 0,27, 0,59 y 0,87 respectivamente, y las nombraremos por C27, C59 y C87, como muestra la Tabla III.1.

Tabla III.1: Identificativos, relaciones de flujo y composición final de las muestras estudiadas en el capítulo III.

| Muestra | As ₄ /P ₂ | x |
|---------|---------------------------------|------|
| C27 | 0,13 | 0,27 |
| C59 | 0,30 | 0,59 |
| C87 | 0,56 | 0,87 |

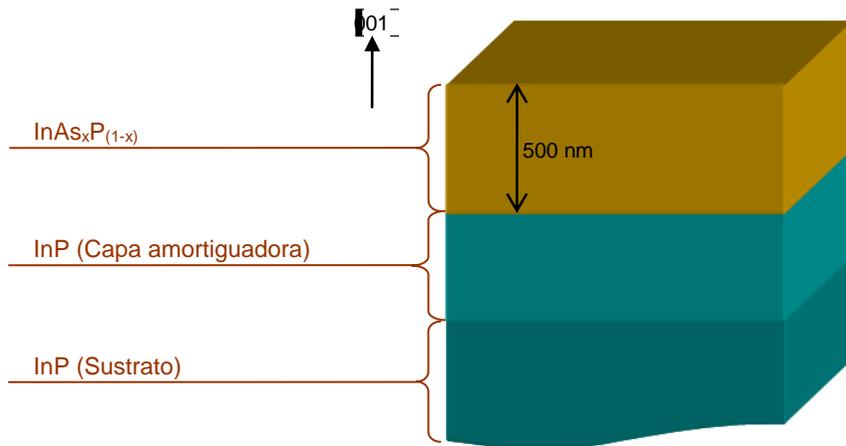


Figura III.1: Descripción de las muestras estudiadas en el capítulo III.

III.2.2. Procedimiento de caracterización TEM

Debido a la importancia de estudiar de forma idéntica las tres muestras de la serie, y a la sensibilidad de las muestras de InP frente a la radiación, se definió un protocolo de caracterización que asegurase: (i) La sistematicidad y reproducibilidad del estudio, (ii) la minimización del daño por radiación, y (iii) la minimización de errores por deposición de hidrocarburos durante la observación. El protocolo se resume a continuación:

- Comprobaciones previas:
 - La configuración del detector (ganancia y nivel de negro) no se ha modificado entre una sesión y otra. Aunque, en principio, los fabricantes aseguran que la relación de intensidades es lineal.
 - La corriente de objetivo no varía entre una sesión y otra, lo que significa que la muestra se encuentra a la misma distancia de la apertura virtual de objetivo.
- Adquisición de imagen sin muestra, para **evaluar el nivel de negro**.

- **Corrección del astigmatismo** en una zona amorfa cercana a la de interés.
- Adquisición de imágenes de espectros centrados en el pico de pérdida de energía nula, para el **cálculo del espesor** de la zona a analizar.
- **Adquisición de imágenes HAADF** a tres aumentos (500.000, 1.000.000, y 2.000.000) de varios puntos de la muestra con espesores distintos. Las imágenes se adquieren en la zona de la intercara, debiendo aparecer siempre en la misma imagen la capa amortiguadora de InP y la lámina de $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$.
- **Localizar** la zona en la cual se ha adquirido la imagen HAADF dentro de una imagen de bajo aumento, para identificar su espesor a posteriori.
- **Adquisición de espectros EELS** puntuales con la sonda desenfocada, e imágenes de espectros con la sonda enfocada y resolución atómica, tanto de la zona del $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$ como del InP con espesores conocidos y distintos.
- **Localizar** la zona en la cual se ha adquirido el espectro en una imagen de bajo aumento, para identificar su espesor a posteriori.
- Adquisición de imagen sin muestra, para **volver a evaluar el nivel de negro** y observar que no ha variado a lo largo de la sesión.

III.3. Tratamiento de imágenes y búsqueda de índices comparativos

En este apartado se describe en qué consiste el análisis realizado a las imágenes adquiridas, con el fin de extraer la información de composición, explicando de forma detallada la razón de cada paso.

Partimos de una imagen HAADF de alta resolución, tomada con un microscopio con aberración corregida, que contenga la intercara InAsP/InP , y que pertenezca a una zona de la muestra con espesor conocido. El espesor se calcula según se explica en el apartado II.3.2.3.

Antes de empezar a analizar la imagen, será necesario hacerle un tratamiento previo para disminuir la variabilidad del experimento. Es de esperar que la intensidad del haz incidente, que parte del cañón del microscopio, varíe de una sesión a otra, e incluso, a lo largo de una misma sesión debido a contaminación del filamento. Otro aspecto que puede influir en la variabilidad de la intensidad de la imagen, es la

ganancia del detector y el nivel de negro, que puede haberse modificado por otro usuario entre una sesión y otra. Para considerar estos efectos: (i) se toman imágenes sin muestra al principio y al final de la sesión para observar si existían variaciones apreciables en los niveles de intensidad y (ii) se realizan limpiezas de punta de cañón de forma periódica a lo largo de la sesión. Una vez comprobado que el nivel de intensidad del fondo no ha variado de forma apreciable durante la sesión, se procede a la sustracción del valor de intensidad medio del fondo a la imagen a analizar. En las imágenes adquiridas, este valor medio tiene una desviación estándar muy pequeña, como se observa en el ejemplo de la Figura III.2.



Figura III.2: Imagen HAADF de la muestra C59, donde se muestra una zona amplia sin muestra (en negro). En la tabla insertada aparecen los valores estadísticos de la intensidad de los píxeles de la zona delimitada por el rectángulo rojo.

El siguiente paso es buscar los máximos locales de la imagen, que corresponderán a las posiciones del In (átomo con mayor número atómico). Para esto se utiliza la herramienta de búsqueda de máximos (*Peak Finding*) del software *Strain Determination Tool* diseñado por Galindo et al [112]. Una vez realizado esto, es sencillo, con la ayuda de un software de procesamiento de imágenes, medir las intensidades integradas dentro de un área seleccionada en la celda unidad proyectada, como se muestra en la Figura III.3(b). El número de píxeles que ocupa una celda unidad de InAs_xP_(1-x) en la imagen, adquirida a 500.000 aumentos, es de 18 x 13 píxeles. Teniendo en cuenta la orientación del cristal, y las dimensiones de la celda unidad, localizamos dentro de la imagen los píxeles que corresponden a la posición del anión. Estos píxeles serán, en principio, los más sensibles al cambio de x (composición de arsénico) en una aleación de composición variable InAs_xP_(1-x).

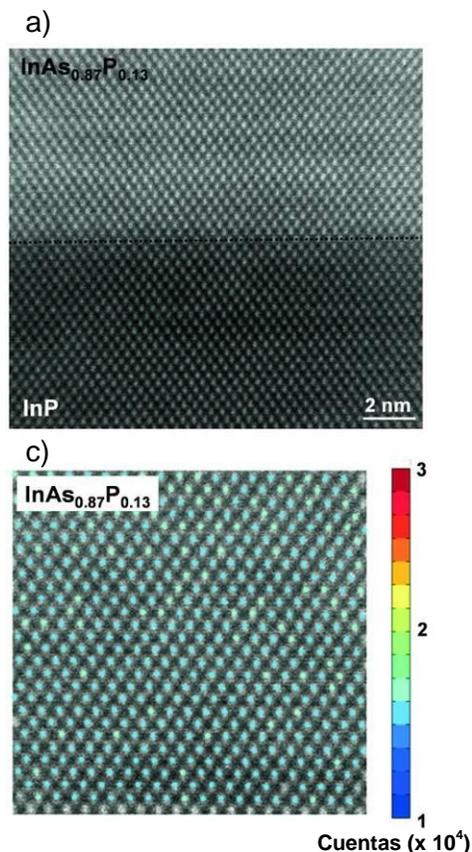


Figura III.3: (a) Imagen de contraste Z de alta resolución, tomada en el eje de zona $[110]$, de la intercara $\text{InAs}_{0.87}\text{P}_{0.13}/\text{InP}$ de la muestra C87. (b) Esquema de una celda unidad de $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$ (In en rojo, As/P en verde) con la división en píxeles equivalentes a la imagen (a), tomada a 500.000 aumentos. (c) Intensidades integradas en el área marcada en (b) superpuesta sobre la imagen de contraste Z de alta resolución correspondiente.

Partiendo de la imagen original, las intensidades integradas resultantes de una región del $\text{InAs}_{0.87}\text{P}_{0.13}$ se muestran superpuestas sobre la imagen experimental en la Figura III.3(c). La intensidad integrada correspondiente a cada par de columnas In – AsP se representa en esta figura mediante un círculo coloreado situado en el píxel más brillante, cercano al centro de la posición proyectada de la columna atómica de In. El área de integración utilizada es la que se señala con un recuadro naranja en la Figura III.3(b). Se observa que la dispersión del valor es muy baja. Repitiendo el proceso de integración sobre la zona de InP de la misma imagen, resultan dos valores medios de intensidad integrada: una para el $\text{InAs}_{0.87}\text{P}_{0.13}$ ($I_{s,0.87}$) y otra para el InP (I_0). Definiendo el parámetro intensidad integrada normalizada como

$$R_e(x) = I_{sx}/I_0 \quad \text{Ecuación III-1}$$

obtenemos el valor $R_e(0,87)$, correspondiente a toda la imagen. El hecho de utilizar los valores integrados I_0 de la misma imagen de la que se ha tomado I_{sx} para normalizar, hace que disminuya el error del análisis, ya que las variaciones de espesor de la capa de amorfo o las

fluctuaciones locales de espesor de muestra, que contribuyen en la formación de la imagen, son mínimas dentro del área que abarca la imagen HAADF.

Los criterios de selección del área de integración para el análisis son: (i) dependencia lineal con la composición de As; (ii) dependencia con el espesor nula o muy baja; (iii) independencia de las columnas de su alrededor, para que la señal se deba esencialmente a la contribución del contenido en As y P en la columna atómica seleccionada. Se han estudiado estas tres variables en varias áreas de integración, resultando el área marcada en la Figura III.3(b) la más satisfactoria.

El mismo procedimiento de medida de intensidades integradas en cientos de pares de columnas anión – catión se ha realizado sobre regiones de distintos espesores en las tres muestras de referencia C27, C59 y C87. Todas las imágenes analizadas se trataban de imágenes sin procesar, a las que se les sustrajo el nivel de negro.

La Figura III.4 representa las intensidades integradas normalizadas medidas para las tres composiciones de referencia: $x=0,27$; $0,59$ y $0,87$. Para cada composición x , se han promediado los distintos valores de R_e a partir de todos los valores obtenidos en el rango de espesores de muestra considerado, que se muestran en la Tabla III.2. Las barras de error de la figura corresponden a la desviación estándar asociada con la variación de los valores R_e , dentro de este rango. La desviación máxima es de 1,5% y corresponde con la muestra C59.

De este modo, midiendo los valores de R_e según el procedimiento indicado en una aleación heterogénea $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$, es posible determinar la composición, columna atómica a columna atómica, de forma simple, a partir de la ecuación de regresión lineal que relaciona R_e con x en las muestras de calibrado. A partir de los datos representados en la Figura III.4, la ecuación de ajuste es:

$$x = -4,38559 + 4,36542R_e(x) \quad \text{Ecuación III-2}$$

Este ajuste lineal cuenta con un coeficiente de correlación de 0,9974. Las medidas de composición serán válidas en el rango de espesores de muestra donde se ha demostrado la independencia de R_e con el espesor en las muestras de calibrado. Estos espesores se muestran en la Tabla III.2, junto con los valores correspondientes de desviación típica ligados al uso de parámetros de ajuste independientes del espesor de muestra.

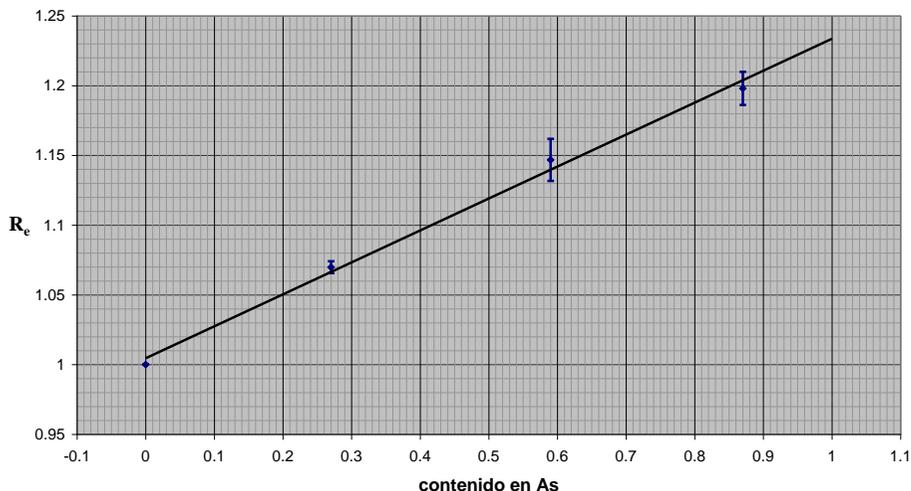


Figura III.4: Representación de los valores experimentales de intensidad integrada normalizada, R_e , para la aleación $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$, junto con las dispersiones de cada medida y su recta de ajuste.

Tabla III.2: Espesores de muestra considerados y desviaciones típicas en el cálculo de R_e .

| Muestra | t (nm) | D.E. |
|---------|--------|-------|
| C27 | 18-36 | 0,43% |
| C59 | 29-45 | 1,51% |
| C87 | 20-30 | 1,18% |

III.4. Simulación de imágenes y comparación con las experimentales

Como complemento al análisis experimental se realizaron simulaciones de las imágenes HAADF en las mismas condiciones que las experimentales. El código utilizado es el desarrollado por Ishizuka [121], que está basado en el algoritmo conocido como *FFT Multislice* (ver apartado II.4.1), y permite considerar sobre las imágenes simuladas el efecto del movimiento térmico de los átomos a través del factor de Debye-Waller. A continuación se exponen los parámetros definidos para la simulación.

Parámetros de celda y factores de Debye-Waller

La estructura esfalerita, típica de semiconductores III-V como el $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$, con orientación $[110]$ puede simplificarse como repetición de la celda paralelepípedica de 4 átomos que se muestra en la Figura III.5. Las dimensiones de la celda, que dependen del valor de x , se muestran en la Tabla III.3.

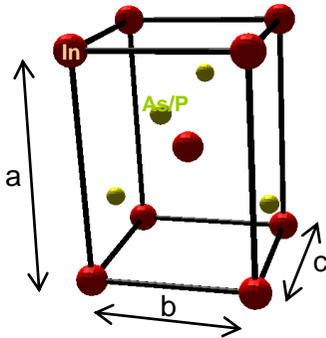


Figura III.5: Celda básica de repetición para una estructura esfalerita en visión [110].

Tabla III.3: Valores de las dimensiones de la celda de repetición usada para la simulación de imágenes y factores de Debye-Waller (DW), para cada composición.

| Parámetro | Ud. | x (composición de As) | | | | |
|--------------------------|----------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|
| | | 0 | 0,27 | 0,59 | 0,87 | 1 |
| a | Å | 5,8687 | 5,9198 | 5,9804 | 6,0334 | 6,058 |
| b,c | Å | 4,1498 | 4,1859 | 4,2288 | 4,2663 | 4,2837 |
| DW _{In (InAsP)} | Å ² | 0,876 | 0,8930 | 0,9132 | 0,9308 | 0,939 |

Otro parámetro dependiente de la composición y que se tiene en cuenta en el código de Ishizuka es el factor de Debye-Waller (DW) [139,140], que describe la atenuación de la dispersión debida al movimiento térmico atómico. Los valores DW para los átomos en las aleaciones binarias puras han sido obtenidos por cálculos *ab initio* (Teoría del funcional de la densidad) por *Schowalter et al.* de forma similar a la indicada en la referencia [141], y son:

| | | |
|-----------|----------------------|---------------------------------------|
| In (InP) | 0,876 Å ² | Factor de Debye-Waller del In en InP |
| P (InP) | 0,575 Å ² | Factor de Debye-Waller del P en InP |
| As (InAs) | 0,636 Å ² | Factor de Debye-Waller del As en InAs |
| In (InAs) | 0,939 Å ² | Factor de Debye-Waller del In en InAs |

Para una aleación InAs_xP_(1-x), se ha aproximado el valor de DW del In considerando una relación lineal entre el In (InP) y el In (InAs), como se muestra en la Tabla III.3.

Parámetros de la simulación

Se utilizaron los parámetros de configuración del microscopio STEM dedicado con corrector de aberración VG-HB501UX, y que se detallan a continuación:

| | | |
|------------------|----------|---|
| C _s | -0,05 mm | Coeficiente de aberración esférica |
| KV | 100 kV | Potencial de aceleración de los electrones |
| Δf | -62 Å | Desenfoque (en valor positivo corresponde a <i>underfocus</i>) |
| α _{max} | 27 mrad | Semiángulo de la apertura de objetivo |

| | | | |
|--------------------|------------|----------|---|
| | C_5 | 63 mm | Coeficiente de aberración de quinto orden |
| Detector DF | | 70 mrad | Ángulo interno del detector de DF |
| | | 200 mrad | Ángulo externo del detector de DF |
| | t_{\min} | 4,1 nm | Espesor mínimo de cálculo |
| | t_{\max} | 42,8 nm | Espesor máximo de cálculo |

El valor de desenfoque es el valor teórico que produce la mejor sonda. El diámetro de la apertura de objetivo se obtuvo experimentalmente. Los valores de los espesores mínimo y máximo corresponden a la configuración de la celda base de la Figura III.5 repetida 20 y 200 veces respectivamente en la dirección de c .

Resultados de la simulación

Las imágenes resultantes de la simulación, en las que se ha variado la composición (con los valores de x correspondientes a los de las muestras de calibrado) y el espesor (entre 4,1 y 42,8 nm) se han unido en una misma imagen en la Figura III.6. En ella se aprecia, de forma general, un aumento en los valores de intensidad al aumentar la concentración de As y el espesor de la muestra.

Se analizan los valores normalizados de intensidad integrada de las imágenes simuladas $R_s(x)$. Para ello, se calculan las intensidades integradas de las imágenes de $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$ tomando la misma área de integración definida en la Figura III.3 (b), y se normalizan dividiendo por el valor análogo en la imagen de InP con el mismo espesor. En la Figura III.7 se representan las $R_s(x)$ con respecto al espesor de la muestra, t . Se observa que existe una dependencia importante entre estas dos variables a espesores bajos, que aumenta con la composición de As, siendo esta dependencia menos significativa para espesores superiores a 29 nm (140 celdas unidad).

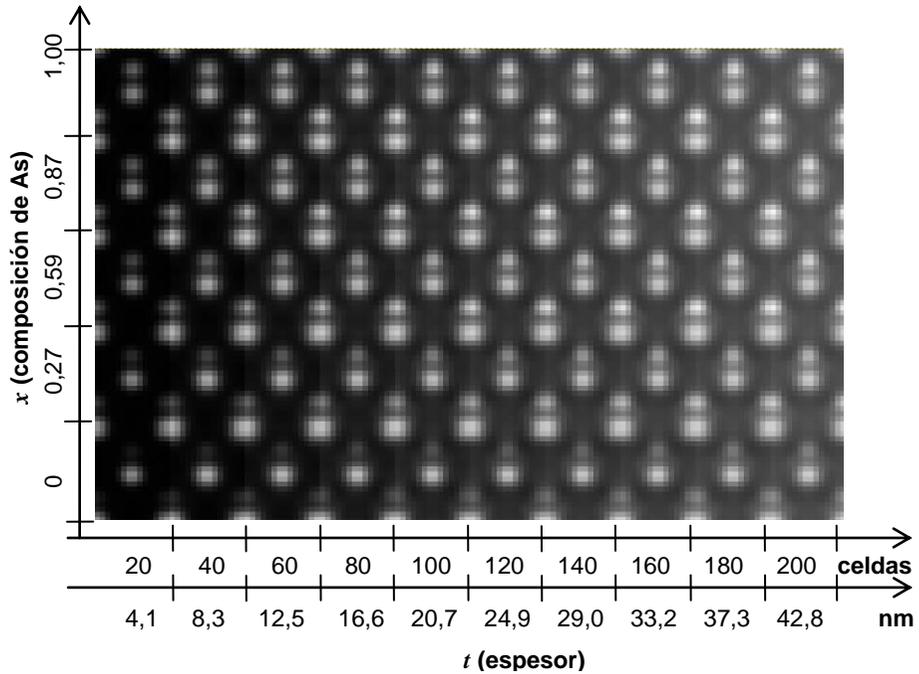


Figura III.6: Matriz de todas las imágenes simuladas, con distinto espesor de muestra y composición de As.

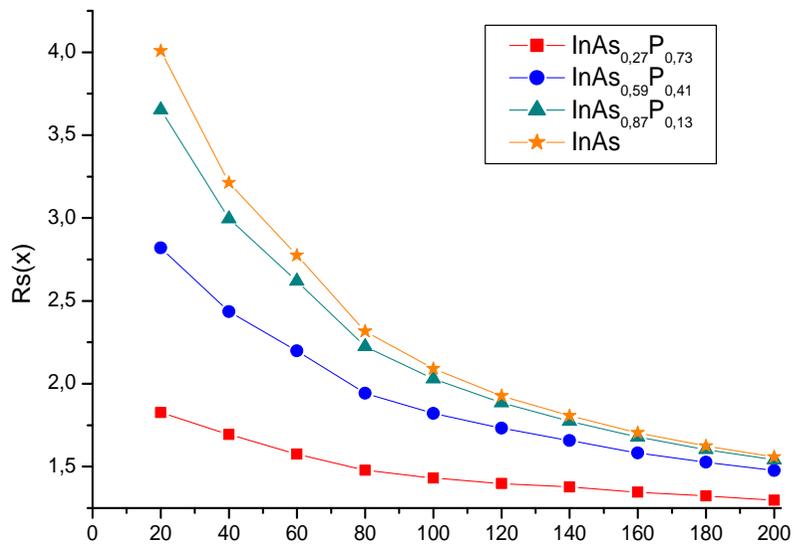


Figura III.7: Dependencia de las intensidades normalizadas simuladas con el espesor de muestra, para aleaciones $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$.

Comparación de imágenes experimentales y simuladas

En la Figura III.8 se comparan los valores experimentales R_e con los simulados R_s correspondientes a un espesor de muestra de 100 MC (alrededor de 20 nm).

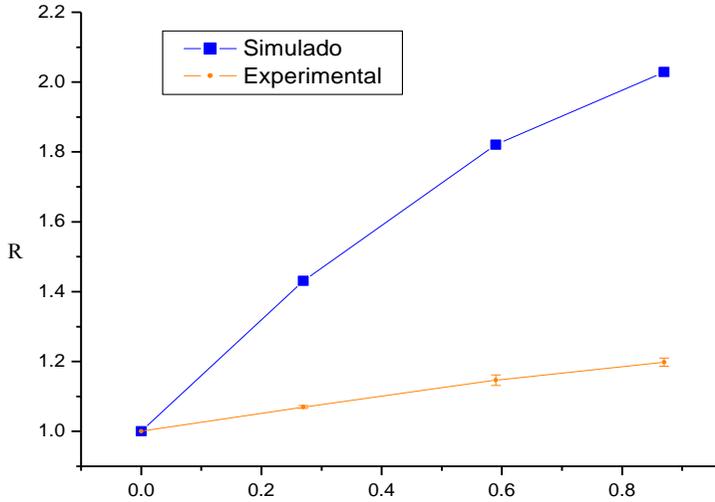


Figura III.8: Relaciones de intensidades R experimentales (rojo) y simuladas para un espesor de muestra de 20 nm (azul), representadas frente a la composición de As de una aleación $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$.

Los valores experimentales, R_e , son mucho menores que los simulados R_s . Esto es debido a la fuerte señal de fondo presente en las imágenes de contraste Z , y que no se predice en las simulaciones dinámicas. Mediante la comparación de imágenes experimentales y simuladas, es posible cuantificar esta señal de fondo. De esta forma, se definen los coeficientes de fondo B_i , para expresar y cuantificar la señal de fondo a partir de la definición de las relaciones experimentales (R_e) y simuladas (R_s), como indica la Ec. III-3:

$$R_e(x) = \frac{I_{ex}}{I_{e0}} = \frac{I_{sx} + A_0 + A_1x}{I_{s0} + A_0} = \frac{R_s(x) + \frac{A_0}{I_{s0}} + \frac{A_1}{I_{s0}}x}{1 + \frac{A_0}{I_{s0}}} = \frac{R_s(x) + B_0 + B_1x}{1 + B_0} \quad \text{Ec. III-3}$$

donde I_{ei} y I_{si} son las intensidades integradas simuladas y experimentales (como se definen en la Figura III.3 (b)), respectivamente, para InP ($i = 0$) y $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$ ($i = x$), y las señales de fondo de las imágenes de contraste Z se expresan como $A_0 + A_1x$ para la aleación $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$. B_0 y B_1 se definen como A_0 y A_1 normalizados por I_{s0} . En este caso, se concluye que la señal de fondo puede ser expresada por una función $B(x)$ que depende linealmente de la composición de x ,

$$B(x) = B_0 + B_1x \quad \text{Ecuación III-4}$$

con $B_0 = 8,80156$ y $B_1 = 1,04891$ para el caso de un espesor de muestra de 20 nm.

III.5. Ejemplo de aplicación de la metodología

Para demostrar la aplicación del método, se determina el perfil de composición de una capa de mojado situada entre dos hilos cuánticos de la muestra S23 (ver apartado IV.1.1). La Figura III.9 (a) muestra una imagen de contraste Z de alta resolución de esta capa de mojado. La adquisición de la imagen y la preparación de la muestra siguieron las mismas pautas que en el caso de las muestras de calibrado. El espesor de muestra medido en la zona de donde se adquiere la imagen es 21 ± 1 nm. La Figura III.9 (b) contiene un perfil de composición de As, realizado a lo largo de la dirección $[001]$, obtenido midiendo los R_{ex} asociados con cada par de columnas anión-cación y determinando los valores de x mediante la Ecuación III-2. El análisis de composición se desarrolla en una zona de la muestra donde la intensidad integrada de cada columna atómica del sustrato (InP) cuenta con una homogeneidad máxima, que corresponde con la zona con fluctuación mínima en el espesor local. El perfil de composición obtenido corrobora el valor determinado de forma indirecta mediante fotoluminiscencia sobre la misma capa de mojado, como muestra el trabajo de Alén *et al.* [142].

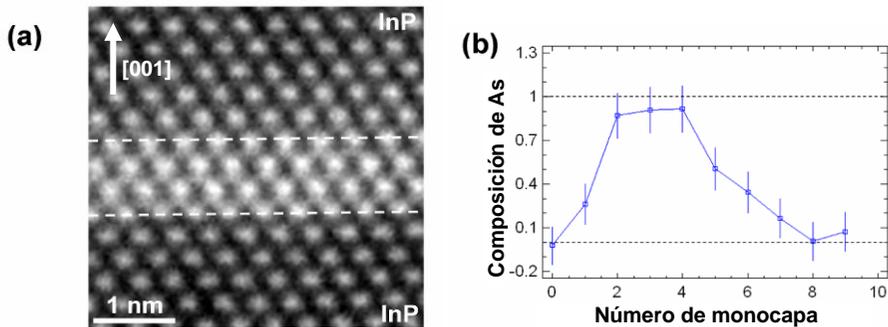


Figura III.9: (a) Imagen de contraste Z de alta resolución de una capa de mojado de la muestra S23, descrita en el apartado IV.1.1 (b) Perfil de composición en la dirección $[001]$ a través de la capa de mojado.

III.6. Estimación del error del método

Se puede considerar como mayor fuente de error del método el uso de un valor medio de R_e , como valor representativo para todos los espesores de muestra. Para el caso estudiado, el valor de dispersión más alto de R_e de las muestras de calibrado es de 1,5%, y corresponde a la muestra C59 (ver Tabla III.2). Considerando esta dispersión

máxima en todo el rango de composiciones, existirá una incertidumbre en el valor de x de salida de la Ecuación III-2 de $\pm 6,6\%$. Este valor de incertidumbre del método sólo es aplicable para el sistema dado, en las condiciones experimentales dadas. La generalidad del método permite su aplicación en otras aleaciones ternarias y con otros equipos experimentales. Cada caso contará con un valor de incertidumbre en la medida de la composición.

Para minimizar el error se ha puesto especial cuidado en reducir la variabilidad en las condiciones de formación de la imagen, como se expuso en el apartado III.2.2. Esta variabilidad puede venir provocada por:

- La adquisición de las imágenes con configuración no óptima (corrector de aberraciones, desenfoque, ruido electromagnético externo, etc.), ya que se comparan imágenes adquiridas con sondas distintas.
- Una variación del espesor de la capa de amorfo que cubre las muestras, modifica el contraste de la imagen y el valor de desenfoque [143], con el consiguiente error en la comparación.
- La modificación de los valores de ganancia y nivel de negro del detector ADF puede provocar cocientes de intensidades distintos si la respuesta del detector no es lineal.

La aplicación del método podría mejorarse mediante:

- Un mayor número de muestras de calibrado, para conseguir una recta de ajuste
- La adquisición de imágenes con mejor resolución espacial permitiría localizar con mayor precisión los píxeles asociados a las zonas sensibles a la composición del material a estudiar.

CAPÍTULO IV:

Hilos Cuánticos de InAs/InP(001) y su Proceso de Formación

| | |
|--|-----|
| IV.1. Introducción..... | 75 |
| IV.1.1. Descripción de las muestras | 76 |
| IV.2. Nucleación: escalones como sitios preferenciales | 77 |
| IV.3. Evolución de la morfología de los hilos..... | 81 |
| IV.3.1. Medidas estructurales: AFM y STEM | 83 |
| IV.3.2. Estudio FEM | 86 |
| IV.3.3. Modelo de evolución morfológica para hilos cuánticos | 92 |
| IV.4. Evolución de la capa de mojado | 94 |
| IV.4.1. Perfiles de composición locales medidos por EELS | 94 |
| IV.4.2. Cuantificación de la composición mediante HAADF: evidencia de dinamismo en la capa de mojado..... | 98 |
| IV.5. Evolución de la composición de los hilos | 100 |

IV.1. Introducción

La profundización sobre las claves de los mecanismos de nucleación y crecimiento permite incidir sobre el control del posicionamiento y de la morfología de las nanoestructuras, proporcionando mayor capacidad para adaptarlas a dispositivos con confinamiento electrónico optimizado, y dando respuesta, de este modo, a los requerimientos tecnológicos. Por ejemplo, en láseres de puntos cuánticos (QDs) es indeseable obtener una distribución ancha de tamaño de QDs, ya que esto se traduce en un ensanchamiento del pico de emisión característico [144,145]. En otras aplicaciones también se requiere un mejor control de la distribución espacial de nanoestructuras. Ejemplos de este tipo de dispositivos son los autómatas celulares cuánticos [146,147], los computadores cuánticos basados en estructuras de QDs [148], y los emisores de un solo fotón [149], donde los nanomotivos deben posicionarse en lugares específicos. Precisar la posición y controlar el tamaño de nanomotivos autoensamblados formados durante crecimiento epitaxial es particularmente difícil de conseguir, debido a la naturaleza espontánea de este tipo de crecimiento.

El presente capítulo pretende contribuir al entendimiento de los procesos de nucleación y evolución nanoestructural de hilos cuánticos horizontales autoensamblados (QWRs), analizando las primeras etapas de su crecimiento. Los sistemas de hilos cuánticos presentan una característica que los hace atractivos para ser caracterizados por TEM: la orientación de los hilos a lo largo de la dirección cristalográfica $[1\bar{1}0]$. De este modo, una imagen proyectada de una visión transversal de los hilos puede ser suficiente para caracterizar al mismo.

La deposición de unas pocas monocapas de InAs sobre InP (001) mediante epitaxia por haces moleculares permite la obtención de hilos cuánticos horizontales muy uniformes y ordenados [38-43]. Estos hilos se originan debido a la fuerte anisotropía en la tensión acumulada a lo largo de las dos direcciones $\langle 110 \rangle$ provocada por la existencia de una asimetría de los enlaces entre la intercara y la superficie [150]. Un sistema de alta densidad de este tipo de estructuras puede usarse para construir dispositivos, como láseres, diodos de emisión de luz y memorias sobre chips más eficientes. Por el contrario, una configuración de baja densidad ofrece la posibilidad de diseñar dispositivos basados en nanoestructuras aisladas con las aplicaciones ya mencionadas anteriormente [151]. La gran ventaja tecnológica añadida que ofrece este tipo de sistemas de QWRs de InAs sobre InP (001) es la posibilidad de sintonización de la emisión a temperatura ambiente en el rango entre 1,2 y 1,9 μm [44].

IV.1.1. Descripción de las muestras

Este capítulo se centra en el estudio de una serie de tres muestras, crecidas en el *Instituto de Microelectrónica de Madrid* (IMM, CSIC), en las que se ha depositado respectivamente 1,3, 1,5 y 1,7 monocapas (MC) de InAs sobre sustrato de InP con orientación (001), a una velocidad de 0,5 MC/s, temperatura de sustrato de 480°C y presión equivalente del haz de 640·Pa.

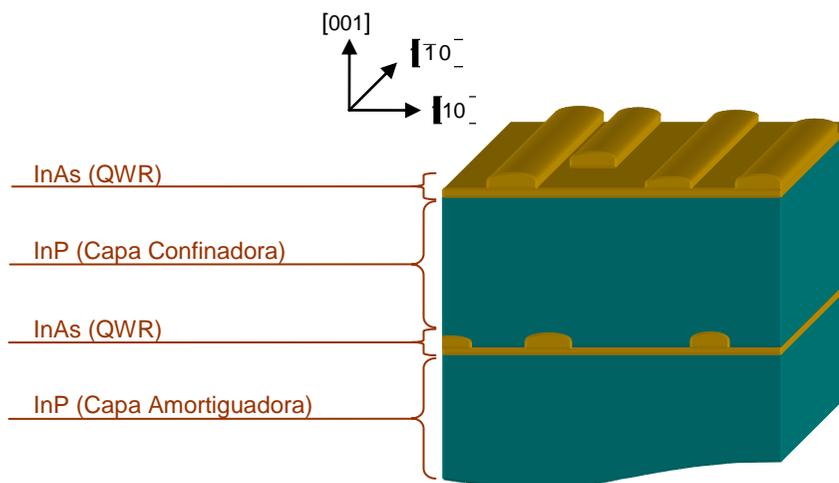


Figura IV.1: Descripción de las muestras estudiadas en el capítulo IV.

Antes de depositar la capa de mojado de InAs se ha hecho crecer sobre el sustrato una capa amortiguadora de InP de 180 nm de espesor, suficiente para desarrollar plenamente la rugosidad anisotrópica típica [41]. Tras esto, se expone la superficie de InP a un flujo de As durante 3 s, produciéndose un intercambio As-P, que al tiempo y temperatura dados, supone la incorporación de As en el total de la capa más superficial [152]. De esta forma, la cantidad total de InAs en las capas activas de estas estructuras es de 2,3, 2,5 y 2,7 monocapas, sumando las depositadas y la debida al proceso de intercambio. Tras la deposición de InAs, se realiza un recocido durante 90 s bajo presión de As₄, y se deposita una capa de InP de 20 nm de espesor a la misma velocidad de incorporación, con el fin de poder realizar medidas ópticas. Finalmente, se vuelve a crecer en la superficie la capa de InAs en las mismas condiciones para su caracterización superficial. El esquema de la estructura final se muestra en la Figura IV.1. Para referir a cada muestra a lo largo del capítulo, se utilizará el código identificativo indicado en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1: Código de identificación de las muestras del capítulo IV.

| Identificador de muestra | Deposición Nominal (MC) | Deposición Real (MC) |
|--------------------------|-------------------------|----------------------|
| S23 | 1,3 | 2,3 |
| S25 | 1,5 | 2,5 |
| S27 | 1,7 | 2,7 |

IV.2. Nucleación: escalones como sitios preferenciales

De entre las distintas aproximaciones para crecer nano-objetos, el modo de crecimiento de transición 2D-3D es posiblemente el más usado. El sistema estudiado en este capítulo (InAs/InP) tiene un desajuste reticular del 3,2%, que permite el auto-ensamblado de hilos cuánticos siguiendo el modelo de crecimiento conocido como *Stranski-Krastanow* [71]. Este modelo explica la transición de crecimiento en capa bidimensional al crecimiento de nano-objetos tridimensionales como un proceso controlado por la deformación, donde una vez alcanzado un espesor crítico, la estructura se relaja sacrificando la energía superficial necesaria para crear el nano-objeto.

Una de las mayores demandas actuales en nanoingeniería recae sobre el control del posicionamiento de los nanomotivos, ya que esta habilidad constituye un bloque clave para el desarrollo de los dispositivos nanoelectrónicos y nanofotónicos del futuro [146-148]. Un ejemplo claro donde este aspecto es de vital importancia es el desarrollo de fuentes emisoras de un sólo fotón (“single-photon emitters”) para computadores cuánticos [153]. Es por esto que la identificación de las fuentes de nucleación de nano-objetos individuales supone avances notables en el campo de la optoelectrónica.

Los escalones atómicos en la superficie de sustratos juegan un papel importante en el control del crecimiento de un amplio rango de materiales. El efecto que estos ejercen sobre el proceso de crecimiento, la morfología, la distribución de tensión y deformación y la funcionalidad de los materiales ha sido ampliamente estudiado [154-164]. No obstante, hasta el momento no se ha reportado evidencia directa de la función de los escalones y la tensión asociada a estos sobre el crecimiento de nano-hilos ordenados.

La Figura IV.2 muestra una imagen AFM representativa de la superficie de crecimiento de una muestra en las etapas iniciales de formación de nano-hilos, tras depositar 2,5 monocapas de InAs. Se observa que la superficie está cubierta de escalones de altura monoatómica, dividiéndola en terrazas, con una densidad lineal aproximada de $4,2 \cdot 10^4$ escalones/cm. Los hilos están orientados a lo largo de la

dirección $[\bar{1}\bar{1}0]$ y la mayoría se sitúan en las terrazas superiores, cerca de los escalones, o bien atravesando estos escalones, con una mayor superficie apoyada sobre la terraza superior. Un estudio estadístico realizado sobre esta imagen indica que el 76,8% de los píxeles asociados a hilos están localizados en terrazas superiores y cerca del escalón.

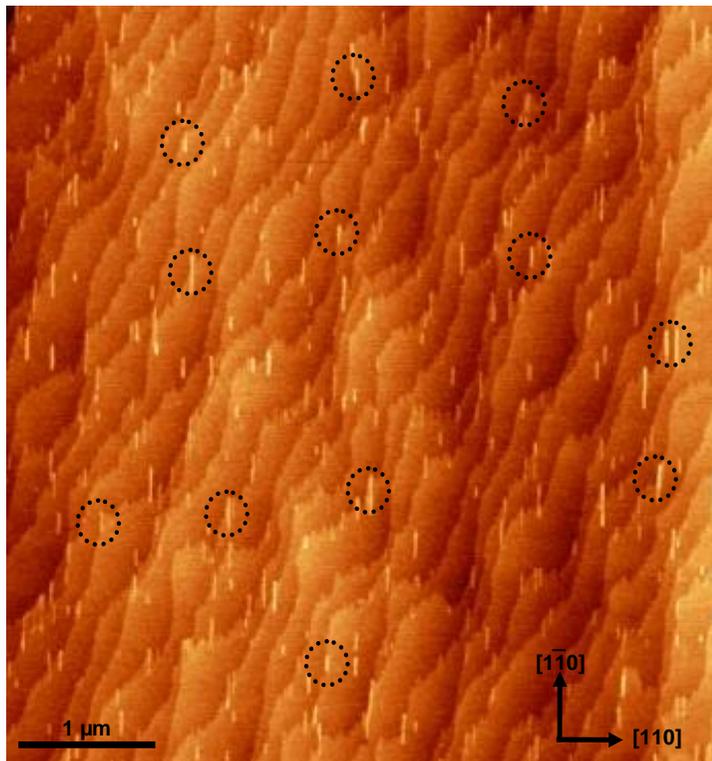


Figura IV.2: Imagen AFM de la superficie de crecimiento durante los primeros estadios de la formación de hilos cuánticos (muestra S23). Nótese que la mayoría de los hilos se localizan en las terrazas superiores cerca del borde. Se señalan con círculos punteados hilos que nuclean de forma parecida. Micrografía realizada en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM, CNM, CSIC).

Para estimar el efecto que un escalón superficial produce en el crecimiento de heteroepitaxias InAs/InP se ha realizado un modelo mediante elementos finitos aplicando la teoría elástica anisotrópica. Se ha simulado el estado de deformación en que se encuentra el material cuando se depositan las primeras monocapas de InAs en un escalón superficial de un sustrato de InP. En la Figura IV.3 se representa la componente $[110]$ (correspondiente a la dirección x del modelo tridimensional) del campo de deformación asociado al volumen que rodea el escalón de altura diatómica de InP cubierto por una capa de mojado de InAs. Se observa que la terraza superior muestra valores de deformación positivos mayores que la terraza inferior, incluso cuando

sólo se ha depositado una única monocapa de InAs (Figura IV.3 (a)). Tras cubrir el escalón de InP con dos o más monocapas de InAs, se aprecia un aumento de la deformación negativa en la terraza inferior (Figura IV.3 (b)). En todos los casos considerados los valores de deformación en la terraza superior aumentan con la cercanía al borde del escalón. Estas afirmaciones generales se mantienen también para capas de mojado de $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$ (en lugar de InAs puro), e incluso en situaciones donde el escalón diatómico se desplaza con respecto a su posición original en la superficie del InP durante el crecimiento de las primeras monocapas de InAs, como se muestra en la Figura IV.4.

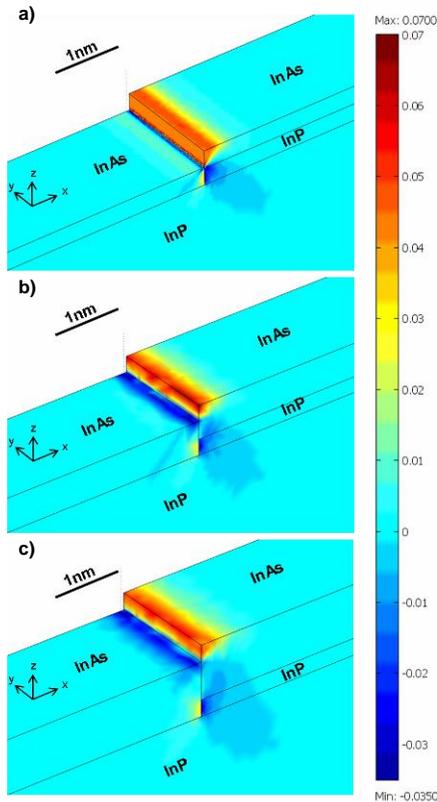
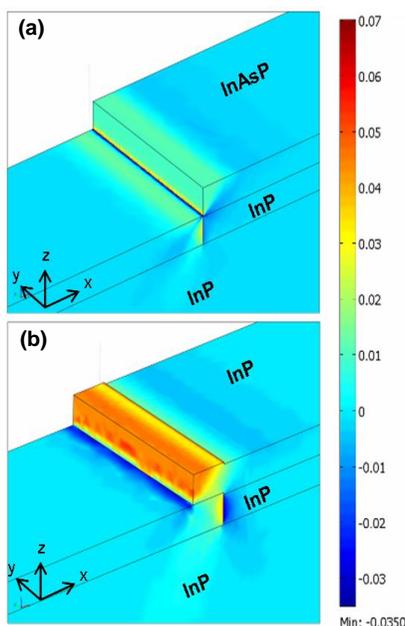


Figura IV.3: Deformación calculada aplicando la teoría elástica anisotrópica en una capa de mojado de InAs crecida epitaxialmente sobre una superficie de InP con un escalón diatómico. Las imágenes corresponden a un escalón de altura diatómica de InP cubierto por una (a), dos (b) y tres monocapas de InAs (c). La componente de la deformación representada es la $[110]$, perpendicular al borde del escalón. Los valores positivos (colores cálidos) con respecto al sustrato relajado de la superficie de la terraza superior favorece el crecimiento de InAs menos deformado, minimizando por tanto el potencial químico necesario para la nucleación del nano-hilo.

Los valores altos de deformación positiva en la zona cercana al escalón de la terraza superior actuarán disminuyendo el potencial químico para el crecimiento de InAs en este sitio. Se reduce el potencial químico en comparación al crecimiento pseudomórfico de InAs sobre un sustrato de InP. Este resultado conduce a proponer que el crecimiento del hilo nuclea de forma preferente sobre la terraza superior, iniciándose aquí la transición 2D – 3D. Se espera que este mecanismo sea aplicable en general a cualquier nano-objeto con un desajuste reticular con respecto al material del sustrato [51,165].

Este mecanismo de nucleación accionado por la deformación es complementario a cualquier barrera escalón-borde Ehrlich-Schwoebel. No obstante, se ha mostrado que dicha barrera no tiene por qué influir en la rugosidad de la superficie de un semiconductor polar que experimenta una reconstrucción superficial profunda [166], como es nuestro caso. Los resultados demuestran que el mecanismo de nucleación de nanohilos sobre las terrazas superiores de los escalones superficiales queda totalmente explicado teniendo en cuenta únicamente el estado de deformación, sin la necesidad de introducir tal barrera.

Figura IV.4: Casos especiales considerados sobre la deformación $\varepsilon_{[110]}$ en escalones donde (a) la capa de mojado es de $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$ en lugar de InAs puro, contemplando la posibilidad de intercambio iónico con el sustrato, y (b) en el supuesto en que el escalón diatómico se desplace con respecto a su posición original en la superficie del InP durante el crecimiento de las primeras monocapas de InAs.



Esta propuesta se refuerza tras llevar a cabo el análisis de imágenes de contraste Z de nanohilos localizados sobre escalones de la intercara, donde se observa que las regiones del hilo situadas en la terraza superior del escalón presentan mayor intensidad. Estas regiones corresponden a zonas ricas en As, y se puede afirmar que se han formado sobre regiones donde la deformación en el plano es máxima. A su vez, la nucleación de hilos cuánticos de acuerdo con este mecanismo explica la asimetría en composición normalmente encontrada en estos nano-objetos [130].

La Figura IV.5 muestra una imagen de contraste Z de alta resolución de un nanohilo crecido sobre un sustrato InP (001) lejos de los estadios iniciales de formación (ver condiciones de crecimiento en referencia [167]). El hilo se ha cubierto con InP tras su crecimiento para evitar su oxidación. Esta imagen se ha tomado con el microscopio VG-HB603U (ver apartado II.5.1), con una sonda electrónica de 0,07 nm de anchura a media altura.

El material estudiado consiste en una aleación sustitucional desordenada de $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$ cuya composición química cambia de columna atómica a columna atómica a lo largo del hilo estudiado. Las regiones ricas en InAs aparecen más brillantes en la imagen, mientras que una reducción de la intensidad tiene lugar a medida que aumenta el contenido de InP. La forma y la composición del hilo cuántico estudiado se identifican claramente en la imagen con resolución espacial de columna atómica. La variación del contraste asociado a cambios del espesor de la muestra se minimizaron seleccionando áreas con variación de espesor despreciable. El espesor local de la muestra se monitorizó a partir de medidas de la región de baja pérdida de espectros EELS tomados en el microscopio VG-HB501UX, equipado con un espectrómetro de pérdida de energía de electrones *Gatan Enfina*.

La intercara entre el nanohilo y el sustrato se ha resaltado con una línea punteada en la imagen de contraste Z de alta resolución de la Figura IV.6 (a). En esta imagen se ha aplicado un filtro de paso bajo para eliminar el ruido debido a altas frecuencias sin eliminar información relevante al material. La información química plasmada en esta imagen de contraste Z permite la localización de un escalón diatómico en esta intercara debajo del hilo. Debido a la diferencia notable entre el contraste asociado a las columnas de In (más brillante) y de As+P (más débil), es posible identificar de forma clara un escalón diatómico en esta imagen. La existencia de intensidades más altas en las columnas atómicas del nanohilo situadas sobre la terraza superior del escalón diatómico confirma de forma clara la presencia de una región rica en arsénico en este punto. Este hecho da consistencia al argumento de la nucleación inducida por deformación establecida en este apartado a partir de imágenes de microscopía de fuerza atómica y de cálculos de deformación por elementos finitos.

A modo de resumen, en este apartado se han identificado, a partir de imágenes directas de hilos cuánticos enterrados, los sitios preferenciales para la nucleación de estos nanohilos deformados, que recae sobre la terraza superficial superior cercana al borde del escalón, donde se produce la mayor relajación de esfuerzos.

IV.3.Evolución de la morfología de los hilos

Una vez definidos los sitios de nucleación preferente, pasamos a observar y medir los cambios que sufren tanto las nanoestructuras como la capa de mojado, en cuanto a forma y tamaño, a medida que avanza el proceso de formación de hilos cuánticos.

El cambio morfológico más traumático es el paso de una estructura plana a otra tridimensional, conocido en la literatura como

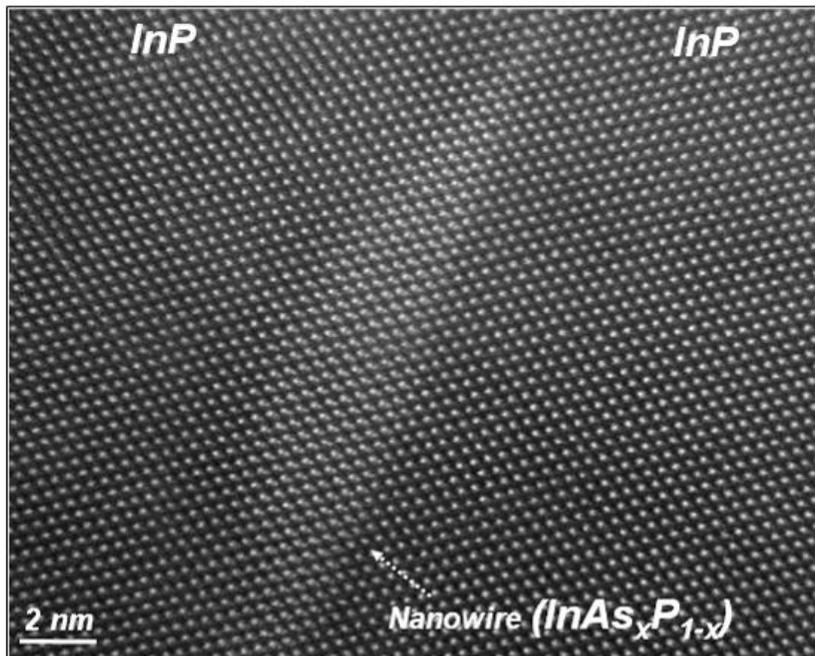


Figura IV.5: Imagen de contraste Z de un hilo cuántico de $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$ cubierto por una capa de InP. Esta imagen posibilita la distinción de la doble sub-red fcc de átomos de In (píxeles más brillantes) y átomos de $\text{As}_x\text{P}_{1-x}$ que constituyen la estructura zincblenda de la aleación desordenada $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$.

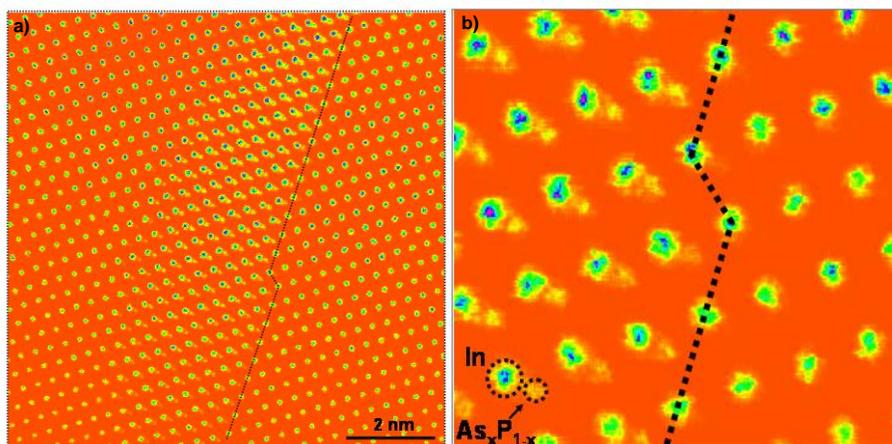


Figura IV.6: a) Imagen de contraste Z de alta resolución de la parte central de la intercara $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}/\text{InP}$ del nanohilo, filtrada con un filtro de paso bajo. Se observa claramente la existencia de un escalón diatómico sobre la línea punteada. **b)** Detalle del escalón diatómico donde se indica con círculos punteados el contraste debido a las columnas de In y de $\text{As}_x\text{P}_{(1-x)}$. El escalón se localiza fácilmente analizando en qué columna diatómica deja de ser visible el contraste Z debido a $\text{As}_x\text{P}_{(1-x)}$. Esta situación corresponde, al nivel de contraste de la imagen, a la existencia de columnas atómicas de fósforo.

“transición 2D-3D”. Durante el crecimiento MBE, esta transición es tradicionalmente observada por la modificación del diagrama de difracción de reflexión de electrones de alta energía (RHEED). Este cambio ocurre de forma espontánea y casi instantánea, tras una perturbación muy leve de las condiciones de crecimiento, que ocurre una vez rebasado un espesor crítico en la capa activa que está siendo depositada [168]. Sin embargo, se ha observado en ciertos sistemas la generación de nanoestructuras antes de este punto de cambio del diagrama RHEED [151].

En este apartado se presentan medidas donde se observan cambios sensibles en la longitud, anchura y altura de las nanoestructuras tras incrementar mínimamente la cantidad depositada de InAs.

IV.3.1. Medidas estructurales: AFM y STEM

Las imágenes de AFM, realizadas en el Instituto de Microelectrónica de Madrid y publicadas recientemente [151], muestran un cambio importante tanto en la longitud como en la densidad de los hilos en estas muestras, donde la cantidad de InAs depositada sólo difiere en 0,2 MC entre ellas. Como se muestra en la Figura IV.7, las nanoestructuras experimentan un cambio brusco en su longitud, pasando de 185 ± 50 nm en la muestra de S25 a varias micras en la de S27. No obstante, también existe un cambio en la altura y anchura. En este sentido *Fuster et al.* han observado una reducción considerable en la anchura y un ligero aumento de la altura entre hilos superficiales de muestras con 2,7 y 3,2 MC de InAs depositadas [151].

Esta reducción de anchura y aumento de altura se puede observar con mayor detalle mediante un estudio HAADF-STEM de alta resolución. Sin llegar a mayores deposiciones, ya se distinguen cambios importantes entre la morfología de los hilos de las muestras con 2,5 y 2,7 MC. Así, en la Figura IV.8 se observa que los hilos de la muestra de 2,5 MC, tanto en superficies como enterrados, son más anchos y aplanados que los de la muestra de 2,7 MC. La Tabla IV.2 resume estas medidas, dando valores medios para la anchura y altura de QWRs enterrados y superficiales de las muestras de 2,5 y 2,7 MC de InAs depositadas. Destaca la disminución en un 17% de la anchura y el aumento de un 55% de la altura de los hilos enterrados al depositar 0,2 MC más.

En las imágenes de la Figura IV.8 se aprecia también un cambio claro en las facetas que prevalecen en cada caso. Así, en la muestra S25, es la (001) la que destaca, mientras que en la muestra S27 ésta se ve drásticamente reducida a favor de otros planos del tipo $\{11N\}$.

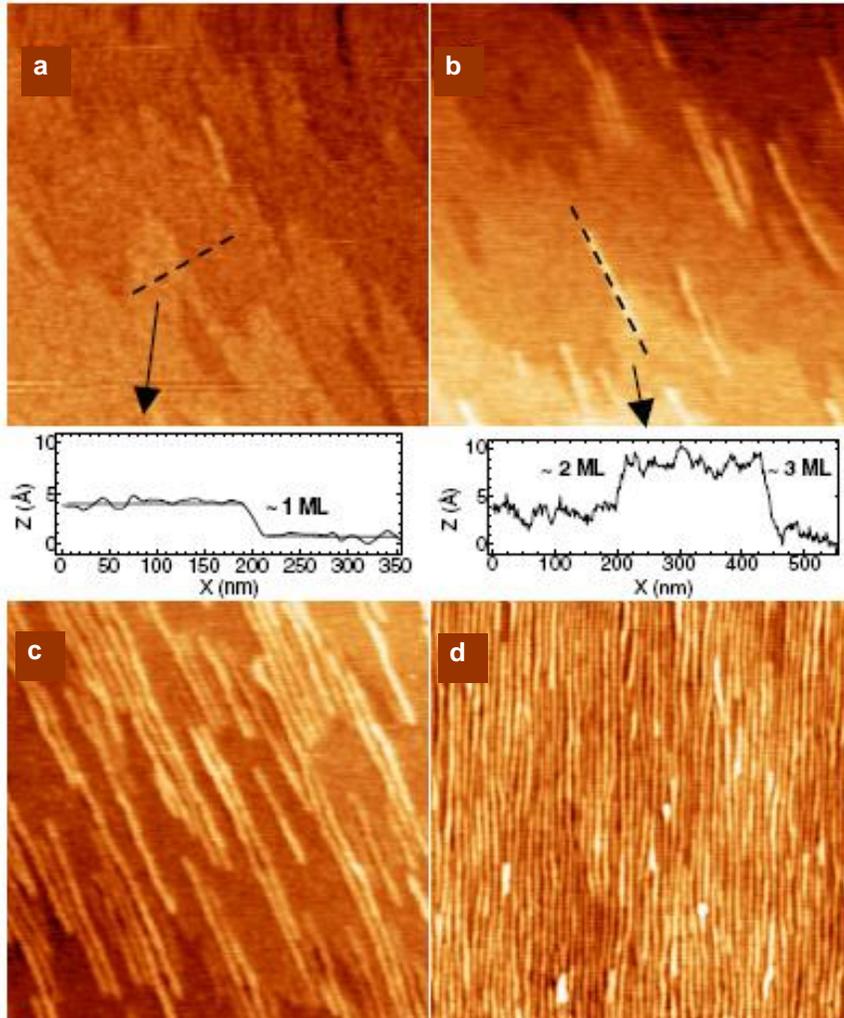


Figura IV.7: Imágenes AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (a)-(d) de muestras con 2,3 (S23), 2,5 (S25), 2,7 (S27) y 3,5 ML de InAs crecidas en InP(001), respectivamente. También se muestran dos perfiles a lo largo de la dirección marcada por las líneas rayadas. Las islas alargadas (a) y los hilos cuánticos (b)-(d) están siempre alineados a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$.

Tabla IV.2: Resumen de las medidas de anchura y altura de QWR obtenidas a partir de imágenes HAADF-STEM. Se muestra también el valor de la dispersión estadística.

| | QWR enterrados | | QWR superficiales | |
|-----|------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | anchura (nm) | altura (nm) | anchura (nm) | altura (nm) |
| S25 | $14,14 \pm 0,60$ | $1,51 \pm 0$ | $15,25 \pm 0,35$ | $1,21 \pm 0$ |
| S27 | $11,78 \pm 1,03$ | $2,35 \pm 0,96$ | $10,60 \pm 1,45$ | $1,39 \pm 1,14$ |

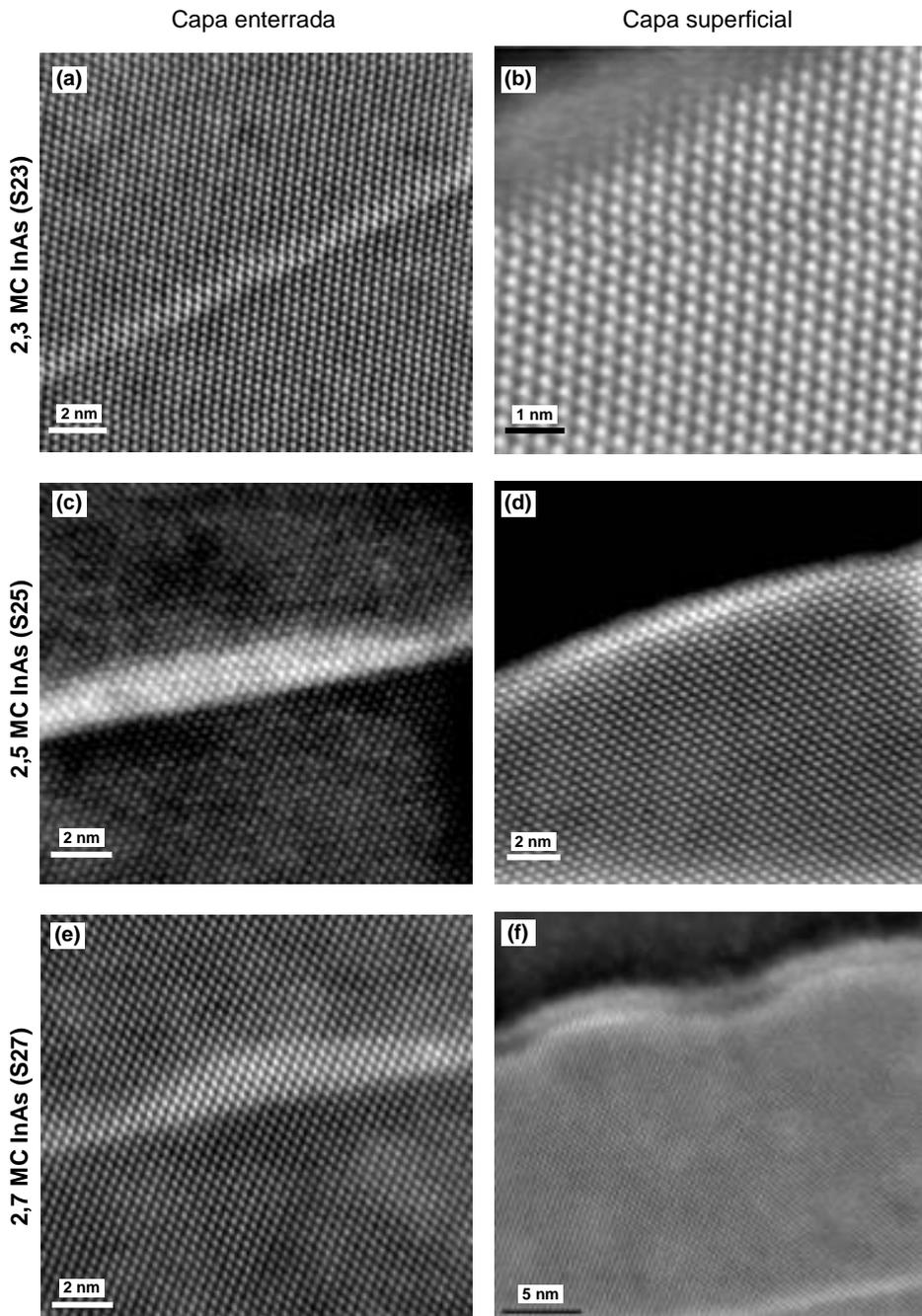


Figura IV.8: Imágenes HAADF-STEM de las capas activas en superficie ((b), (d) y (f)) y enterradas ((a), (c) y (e)) de las muestras en las que se han depositado 2,3 ((a) y (b)), 2,5 ((c) y (d)) y 2,7 MC ((e) y (f)). Las imágenes han sido filtradas con un filtro de paso bajo para una mejor visualización de los perfiles de los hilos.

La medida de ángulos para la determinación de las facetas puede conducir a conclusiones erróneas con cierta facilidad. Los hilos superficiales están sometidos a una oxidación por contacto con aire que se observa claramente en las imágenes HAADF-STEM (Figura IV.8). La profundidad de la capa oxidada superficial puede ser mayor de 2 nm, y aunque el proceso se produzca en toda la superficie, puede haber fluctuaciones en el espesor de esta capa a nivel local, impidiendo medir con precisión los ángulos en hilos oxidados superficiales. *Gutiérrez et al.* [169] reportan ángulos de hilos superficiales medidos en imágenes HRTEM, pero en su caso los hilos son mucho mayores, y las facetas siguen siendo evidentes tras la oxidación, cosa que no ocurre en nuestro sistema. Las imágenes de QWRs enterrados presentan otra dificultad: la variación de contraste debido a procesos de intercambio As – P durante la deposición de la capa confinadora superior de InP.

Para minimizar el error en la caracterización de las facetas de imágenes HAADF-STEM de hilos enterrados se ha seguido un procedimiento de análisis de la intensidad, que permite discriminar los límites entre el hilo y el resto de la estructura. Este procedimiento se deriva de la metodología desarrollada en el Capítulo III, y consiste en evaluar la intensidad de los píxeles asociados a las columnas aniónicas (As/P). La Figura IV.9 muestra ejemplos de estas medidas de ángulos en QWRs de las muestras S25 y S27, así como la medida, con carácter comparativo, de un hilo completamente formado de una muestra no considerada en la Tesis (ver condiciones de crecimiento en referencia [167]).

IV.3.2. Estudio FEM

Como ya se ha comentado previamente, la generación espontánea de nanoestructuras por el modelo Stranski-Krastanow conlleva la relajación de la energía elástica del sistema. En este subapartado se propone evaluar esta relajación aplicando la teoría elástica anisotrópica mediante elementos finitos.

Se han diseñado cuatro modelos correspondientes a estados del proceso de crecimiento del sistema en cuestión: dos correspondientes al momento tras la deposición de 1,5 MC de InAs (Escenario I y Escenario II), y otros dos al momento en que se han depositado 1,7 MC de InAs (Escenario III y Escenario IV). En los escenarios I y III se calcula el estado de tensión/ deformación de los sistemas sin nanoestructuras, que son luego insertadas en los escenarios II y IV. La comparación de los escenarios I-II y III-IV permite observar la contribución de los nano-objetos al estado de tensión/ deformación global del sistema en cada momento del crecimiento.

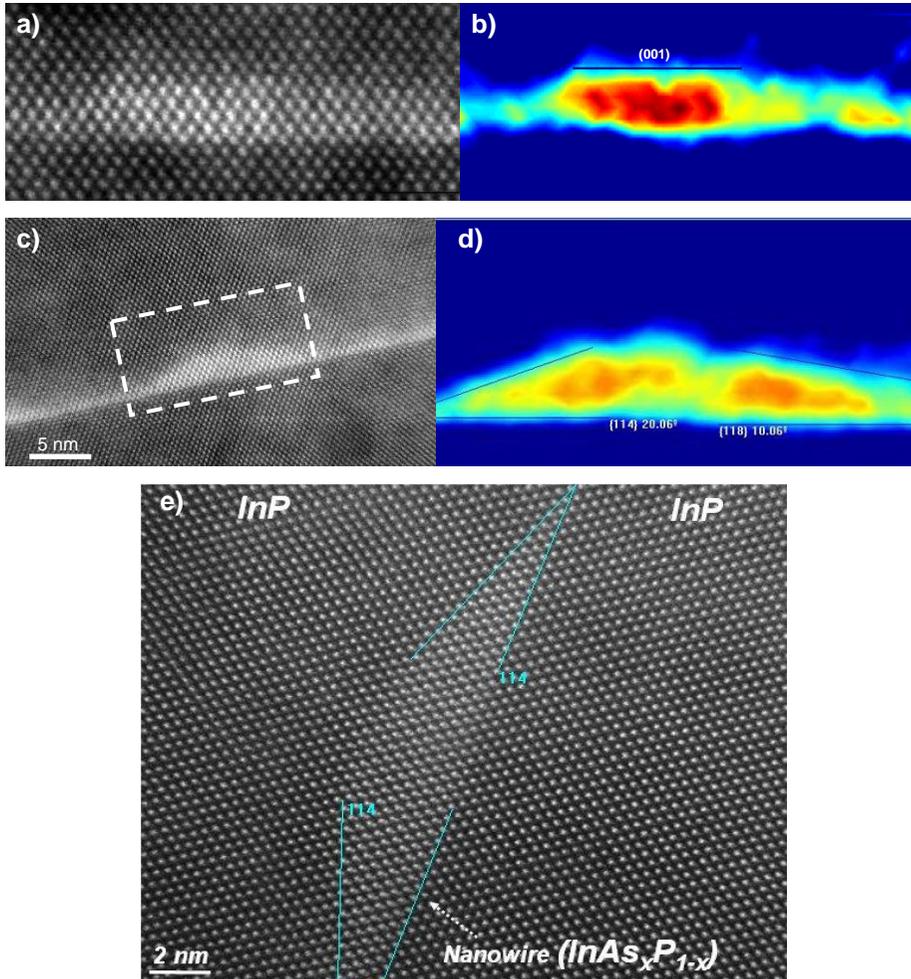


Figura IV.9: Imágenes HAADF-STEM de hilos iniciales enterrados de las muestras S25 (a), S27 (c), y de un hilo completamente formado (e). Se incluyen los mapas de intensidades asociados a los hilos iniciales (b) y (d). En el QWR de la muestra S25 la faceta que prevalece es la (001) , mientras que en la muestra S27 los ángulos medidos son 20° y 10° , y corresponden a planos del tipo $\{114\}$ y $\{118\}$ respectivamente. En (e) se miden facetas $\{114\}$ en ambos lados y desaparece casi completamente la faceta (001) .

Las dimensiones consideradas en cada modelo se pueden observar en la Figura IV.10, y corresponden a aquellas sobre las que ejerce influencia, en promedio, un sólo QWR. Para ello se ha tenido en cuenta el valor de densidad lineal de QWRs medida en las muestras estudiadas en TEM (ver Tabla IV.3). Las dimensiones y formas de los hilos en los escenarios II y IV se han extraído de imágenes HAADF de alta resolución de las muestras S25 y S27, analizadas en el apartado anterior. En los escenarios con nanoestructuras, se ha tenido en cuenta la reducción del espesor de la capa de mojado con respecto al nominal, debido a la migración de parte del InAs para la formación de

los hilos. Con respecto a la composición, se considera la capa de sustrato como InP puro, y la capa de mojado y el hilo cuántico como InAs puro.

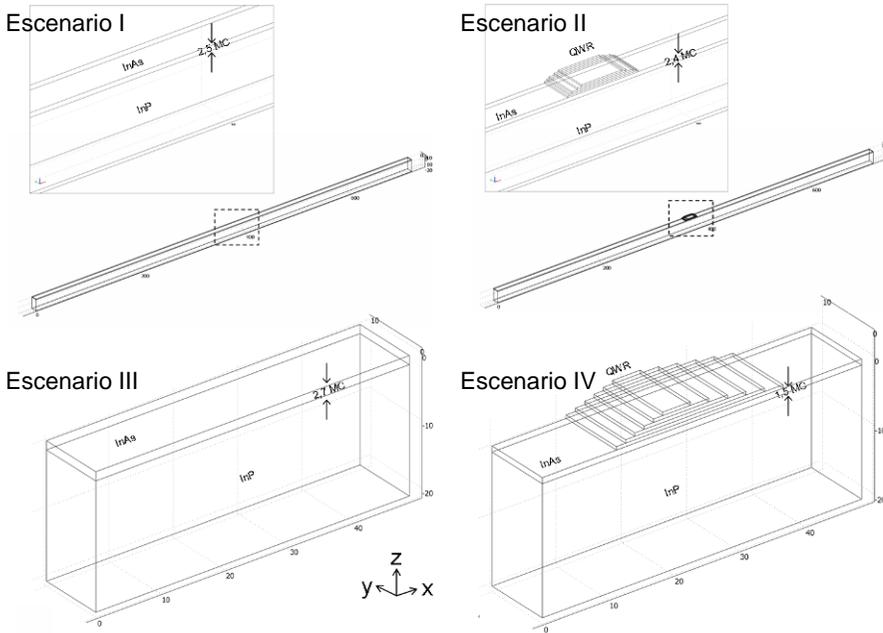


Figura IV.10: Modelos de los cuatro escenarios diseñados para el cálculo FEM.

Tabla IV.3: Densidad lineal medida en muestras TEM y dimensión “X” calculada para el diseño de los modelos FEM, correspondiente a la anchura promedio en la que tiene influencia un sólo QWR.

| Escenario | Densidad lineal (QWR·cm ⁻¹) | Dimensión “X” (nm) |
|------------------|--|-----------------------|
| II (1,5 MC InAs) | 2,3·10 ¹⁰ | 433,5 |
| IV (1,7 MC InAs) | 33,9·10 ¹⁰ | 29,6 |

Parte de los resultados del cálculo se muestran en la Figura IV.11, donde aparecen representados en mapa de colores los valores de deformación ϵ_x y ϵ_z de los cuatro escenarios.

Centrándonos en los resultados de la deformación en la dirección $[110]$, ϵ_x , contenida en el plano de crecimiento, vemos como las zonas de los bordes de los planos que forman parte del QWR tienen su parámetro de red abierto con respecto al sustrato, lo que facilitará la incorporación de InAs (con parámetro de red mayor) en estos puntos. Se producirá el efecto contrario en los puntos de unión entre el hilo y la capa de mojado, que muestra una reducción del parámetro reticular con respecto al InP. Considerando el modelo de capa de mojado dinámica que se expondrá en el apartado IV.4, éste

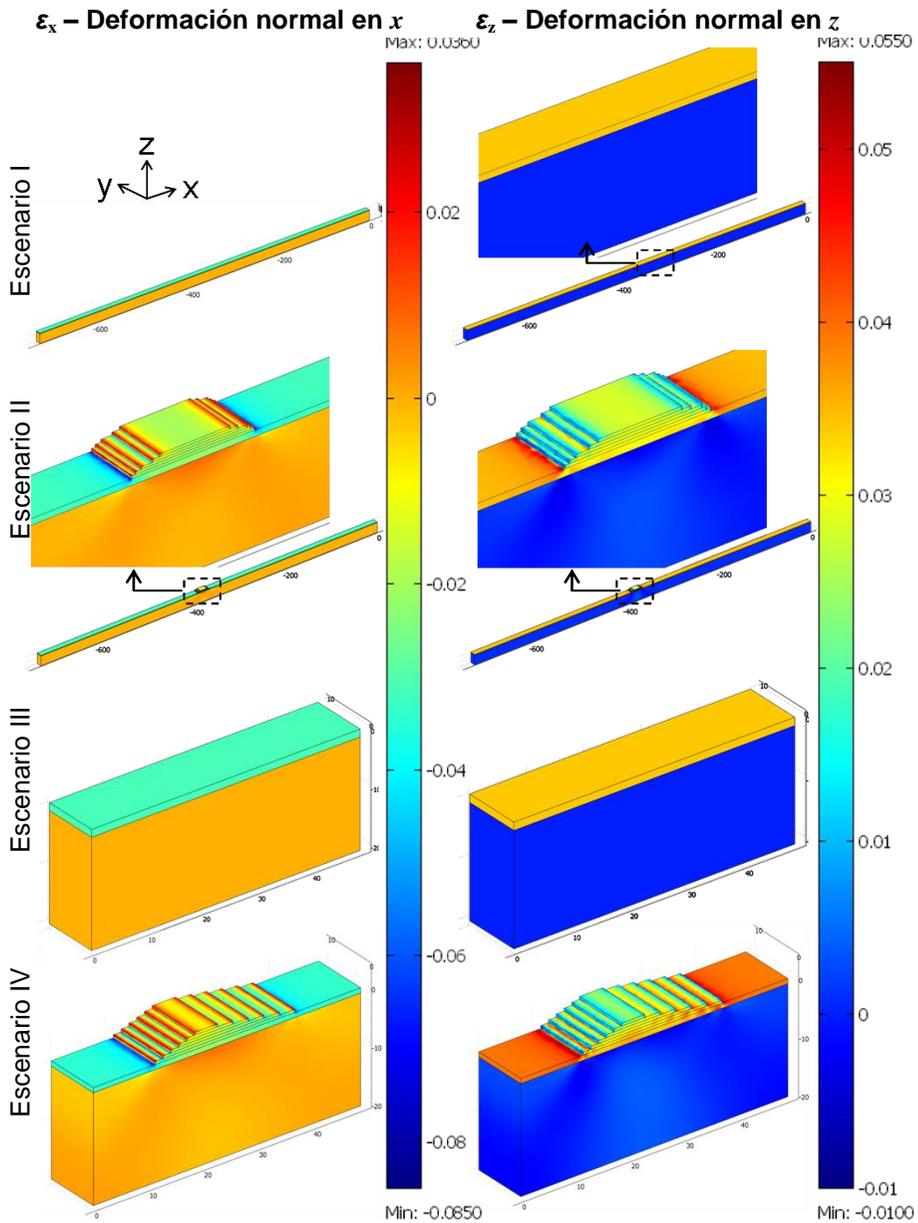


Figura IV.11: Deformación real (con respecto al estado de cada material relajado) en x (dirección $[110]$) y en z (dirección $[001]$) de los escenarios del proceso de crecimiento de hilos cuánticos. Se observa que en los escenarios con QWR el sistema tiene oportunidad de relajarse con respecto a los escenarios sin QWR, deformando la capa de InAs positivamente en x y negativamente en z .

podría ser el punto en que se produzca mayor donación de InAs por difusión superficial hacia el QWR.

En todos los casos existe una deformación positiva en z de la capa de InAs, debido a la distorsión tetragonal provocada por su desajuste reticular con el InP. No obstante, esta deformación es menor en los hilos, debido a la oportunidad de relajación que aporta la presencia de bordes en los planos atómicos de estos. En la Figura IV.12 se muestra este efecto de distorsión en los ejes x y z que sufre el QWR en los bordes de sus planos facetados.

A partir de los valores de deformación en las distintas direcciones es posible evaluar la densidad de energía debida a la deformación (ver en Ecuación II-22 en el apartado II.4.2.2). Los resultados de este cálculo se muestran en la Figura IV.13. Se observa una disminución de la energía dentro de la nanoestructura, así como zonas de alta energía en las terrazas inferiores de los escalones de los escenarios III y IV.

La Tabla IV.4 resume los valores de cada variable resultante del cálculo por elementos finitos, integradas en todo el volumen de cada modelo. La comparación de los valores de los escenarios I y II, y III y IV, respectivamente, permitirá evaluar el cambio del estado de esfuerzo/ deformación que conlleva la generación de QWRs en cada caso.

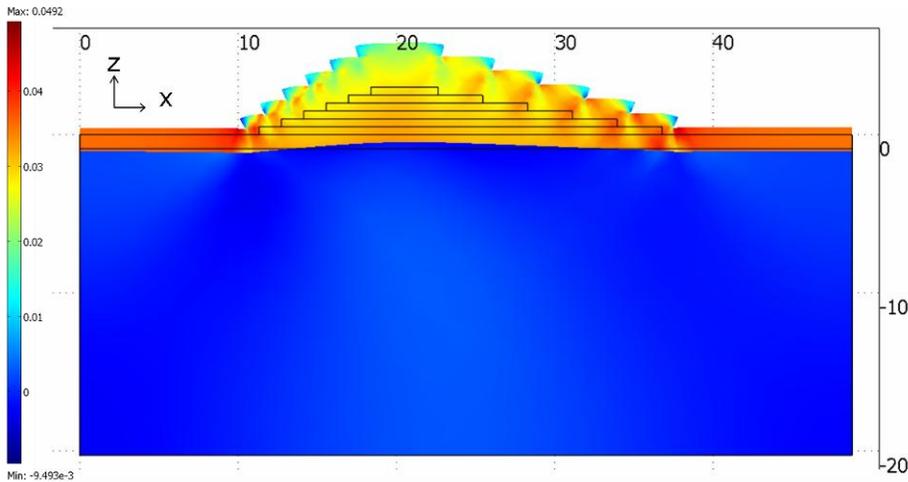


Figura IV.12: Mapa de deformación en z (ϵ_z) del Escenario IV, en el que se muestra la forma distorsionada de cada capa, con un aumento de 10 para una mejor visualización. Los bordes de los planos del QWR se distorsionan en los ejes x y z .

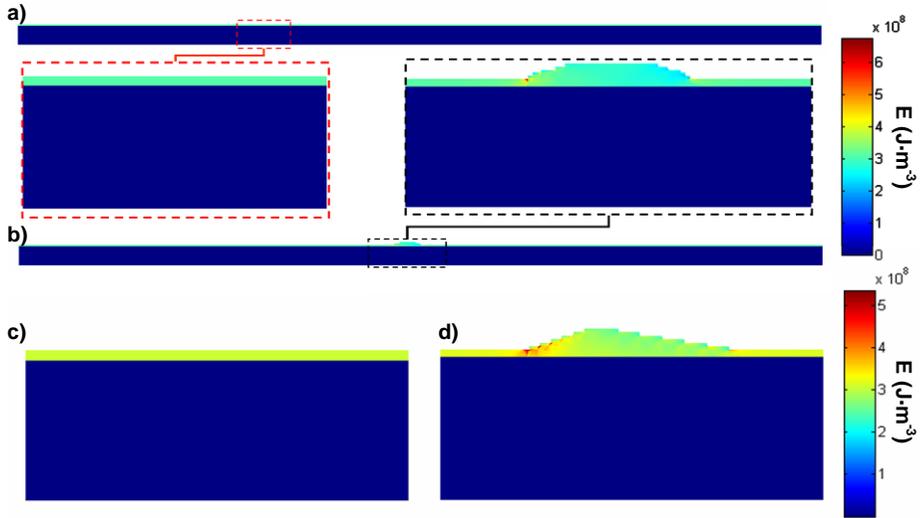


Figura IV.13: Densidad de energía debida a la deformación obtenida a partir de los datos de ε_x , ε_y y ε_z calculados mediante FEM para los escenarios I (a), II (b), III (c) y IV (d).

Tabla IV.4: Valores integrados de las distintas variables resultantes del cálculo por elementos finitos de cada uno de los escenarios estudiados. Se muestran también los porcentajes de aumento total de la deformación, cambio de la energía de deformación y aumento de la superficie al pasar de los escenarios I al II y del III al IV.

| Variable integrada | Escenario I | Escenario II | Escenario III | Escenario IV | unid. |
|------------------------------------|-------------|--------------|---------------|--------------|---------------------------|
| Deformación normal ε_x | -279,94 | -277,36 | -20,61 | -22,11 | u^3 |
| Deformación normal ε_y | -279,94 | -283,62 | -20,61 | -27,52 | u^3 |
| Deformación normal ε_z | 304,77 | 305,38 | 22,44 | 27,02 | u^3 |
| Densidad de energía de deformación | 2,1E+07 | 2,1E+07 | 2,6E+07 | 2,2E+07 | $\text{J}\cdot\text{u}^2$ |
| Superficie libre | 3,58E+03 | 3,60E+03 | 243,95 | 273,95 | u^2 |
| Cambio de deformación | | 0,2% | | 20,4% | |
| Cambio de energía | | -- | | -15,5% | |
| Cambio de superficie | | 0,7% | | 12,3% | |

La baja densidad de hilos en el escenario II hace que el efecto de relajación correspondiente al paso del escenario I al II sea despreciable en este caso, y menor que el error de cálculo. No ocurre lo mismo cuando comparamos los escenarios III y IV, donde el efecto de la relajación es evidente. Si evaluamos el efecto de la relajación en términos de la diferencia entre el estado inicial y final de los valores de energía de deformación integrados en el volumen del modelo, obtenemos un valor del 15,5% de relajación en el paso del escenario III al IV. Esto es debido al hecho de que la formación de nanoestructuras tridimensionales genera bordes o escalones que permiten la relajación

de la energía elástica acumulada en la heteroepitaxia, efecto que se aprecia claramente en la imagen que muestra el QWR deformado de la Figura IV.12. Esta relajación de la energía elástica se produce a cambio de un aumento de la energía superficial como consecuencia del incremento en un 12,3% en la superficie libre del sistema.

El hecho de que se hayan generado de forma espontánea nano-objetos en la superficie de crecimiento, demuestra que el gasto energético que supone la generación de superficie adicional queda cubierto por la relajación mecánica ligada a la generación de nanoestructuras tridimensionales.

IV.3.3. Modelo de evolución morfológica para hilos cuánticos

El estudio por elementos finitos, además de mostrar el efecto de la relajación, proporciona más información para el mejor entendimiento de la evolución morfológica de los nanohilos durante su crecimiento. Como ya se ha mostrado en el apartado IV.3.1, la forma de los hilos no permanece constante durante el crecimiento, observándose un comportamiento como el reflejado en la Figura IV.14. Es posible explicar este cambio examinando las zonas donde se minimiza el potencial químico en la superficie, e identificándolas como lugares preferentes de enlace de los átomos libres en la cámara de crecimiento, o de átomos en movimiento por difusión superficial.

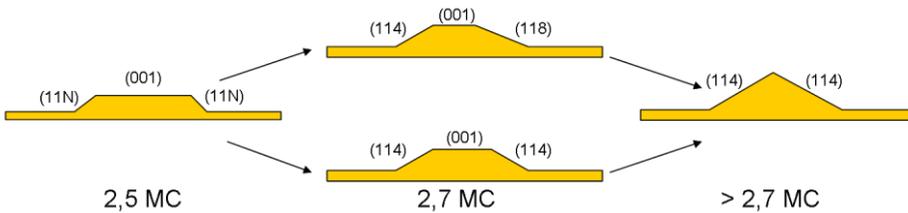


Figura IV.14: Diagrama esquemático sobre los cambios observados en la forma de los hilos cuánticos durante su crecimiento.

El potencial químico asociado a la deformación de InAs se puede evaluar como $\mu = \mu_0 + \mu_E + \mu_S + \mu_M$, donde μ_0 es el potencial químico de una superficie plana y relajada, μ_E tiene en cuenta los efectos de la energía elástica almacenada en el material, μ_S evalúa la influencia de la energía superficial y, por tanto, depende de la curvatura de la superficie [170]; y μ_M es el potencial químico asociado a la entropía de mezcla de la aleación formada, esto es, depende de la composición de la aleación formada. En nuestro caso, μ_M puede considerarse como independiente del punto de la superficie, porque se considera que toda la superficie es InAs. Por lo tanto, los dos términos del potencial químico que contribuirán a la creación de sitios preferenciales de enlace para la evolución de la forma de un QWR inicial son μ_E y μ_S . El parámetro μ_E se minimiza en aquellas zonas

donde la energía elástica es mínima, y el parámetro μ_S se minimiza en las superficies cóncavas, lo que favorecerá las deposiciones en los valles [171].

Para evaluar la energía elástica almacenada en la capa superficial, se traza un perfil en la superficie de los modelos correspondientes a los escenarios II y IV del apartado anterior. El resultado se muestra en la Figura IV.15. Obviando las fluctuaciones en los bordes de los escalones que definen las facetas laterales, el modelo del escenario II (Figura IV.15a) muestra que, sobre la faceta (001), la energía elástica es siempre menor que en la capa de mojado, haciéndose mínima en los extremos laterales. Será aquí donde el hilo crezca preferentemente, aumentando la altura a la vez que define las facetas laterales $\{114\}$ ó $\{118\}$. De esta forma, la terraza superior (001) se ve cada vez más reducida, como se observa en el modelo del escenario IV (Figura IV.15b), hasta que desaparezca en beneficio de las facetas laterales. Una vez que el QWR tiene forma triangular en su sección transversal, este crecerá sin cambiar su forma.

La difusión superficial es impulsada por una variación en el potencial químico, que provoca la migración de átomos desde regiones con alto potencial químico (μ) a regiones con bajo potencial químico [172], de tal forma que se puede crear una corriente superficial neta $j = -\nabla\mu$, que polarice el movimiento arbitrario de los átomos adyacentes [173]. En la situación de la Figura IV.15a, la difusión superficial seguirá preferentemente las direcciones marcadas con flechas rojas, con un flujo neto de átomos de los bordes del QWR hacia su superficie superior, para aumentar su altura, o hacia afuera, para formar nuevos QWRs.

El hecho de que la evaluación del potencial químico asociado a la energía elástica sea suficiente para explicar la evolución morfológica observada en estos sistemas indica que la contribución del potencial químico asociado a la energía superficial, μ_S , con tendencia contraria a μ_E , puede despreciarse en un análisis cualitativo del proceso de evolución morfológica de estas nanoestructuras.

Los resultados de este estudio también son coherentes con cálculos teóricos realizados mediante métodos analíticos para explicar el crecimiento de islas autoensambladas: Kaganer y Ploog presentan un modelo que refleja un transporte de masa hacia la parte superior de las islas mediante la anexión de átomos en las terrazas superiores de los escalones de su superficie, provenientes de terrazas inferiores, y produciéndose un equilibrio de concentración de átomos en ambos lados del escalón [174]. Otra evidencia experimental del mismo efecto sobre islas alargadas la describen Cho et al. [175].

Como resumen, en este apartado se ha observado la evolución morfológica que sufre un QWR desde su inicio como QWR aislado hasta su formación como QWR bien formado. Este proceso evolutivo se ha modelado por elementos finitos, observándose el efecto de relajación elástica a medida que avanza el crecimiento, y permitiendo a su vez introducir un modelo teórico del proceso de evolución morfológica.

IV.4. Evolución de la capa de mojado

En la literatura científica, los estudios de caracterización de sistemas heteroepitaxiales con nanoestructuras autoensambladas, centran normalmente la atención en la caracterización de la nanoestructura, dejando en un papel secundario a la capa de mojado (CM). Sin embargo, se ha demostrado que las propiedades ópticas y eléctricas de las nanoestructuras pueden verse afectadas en gran medida por la CM que las rodea [176-179]. Por ejemplo, se demuestra que, para el caso de QDs, la CM actúa como canal de redistribución de portadores entre nanoestructuras, influyendo fuertemente en la longitud de onda de emisión de los puntos [176].

Desde el punto de vista del crecimiento epitaxial, la capa de mojado desempeña un papel importante en el proceso de crecimiento de las nanoestructuras, ya que es el principal donante de átomos superficiales. Por tanto, se prevé un cambio en las dimensiones de la CM a lo largo del crecimiento. Este cambio de dimensiones durante el crecimiento de la capa activa se traducirá en un cambio del perfil de composición, una vez que dicha capa haya sido recubierta por la capa confinadora superior, necesaria para la caracterización óptica. Dicho cambio de perfil de composición también puede conllevar cambios en el potencial de confinamiento de la CM [180].

En este apartado evaluamos mediante EELS y HAADF cuantitativo estos cambios en las capas de InAs enterradas de las muestras S23, S25 y S27. No evaluaremos las capas descubiertas, ya que éstas están oxidadas.

IV.4.1. Perfiles de composición locales medidos por EELS

En este subapartado se estudian los perfiles de composición de las muestras S23 y S25 en zonas alejadas de los hilos, para evitar el efecto de intercambio CM/QWR. Es por esto que no se exponen resultados de la capa de mojado de la muestra S27, debido a la dificultad de encontrar zonas libres de hilos en esta muestra (ver densidad en Figura IV.7).

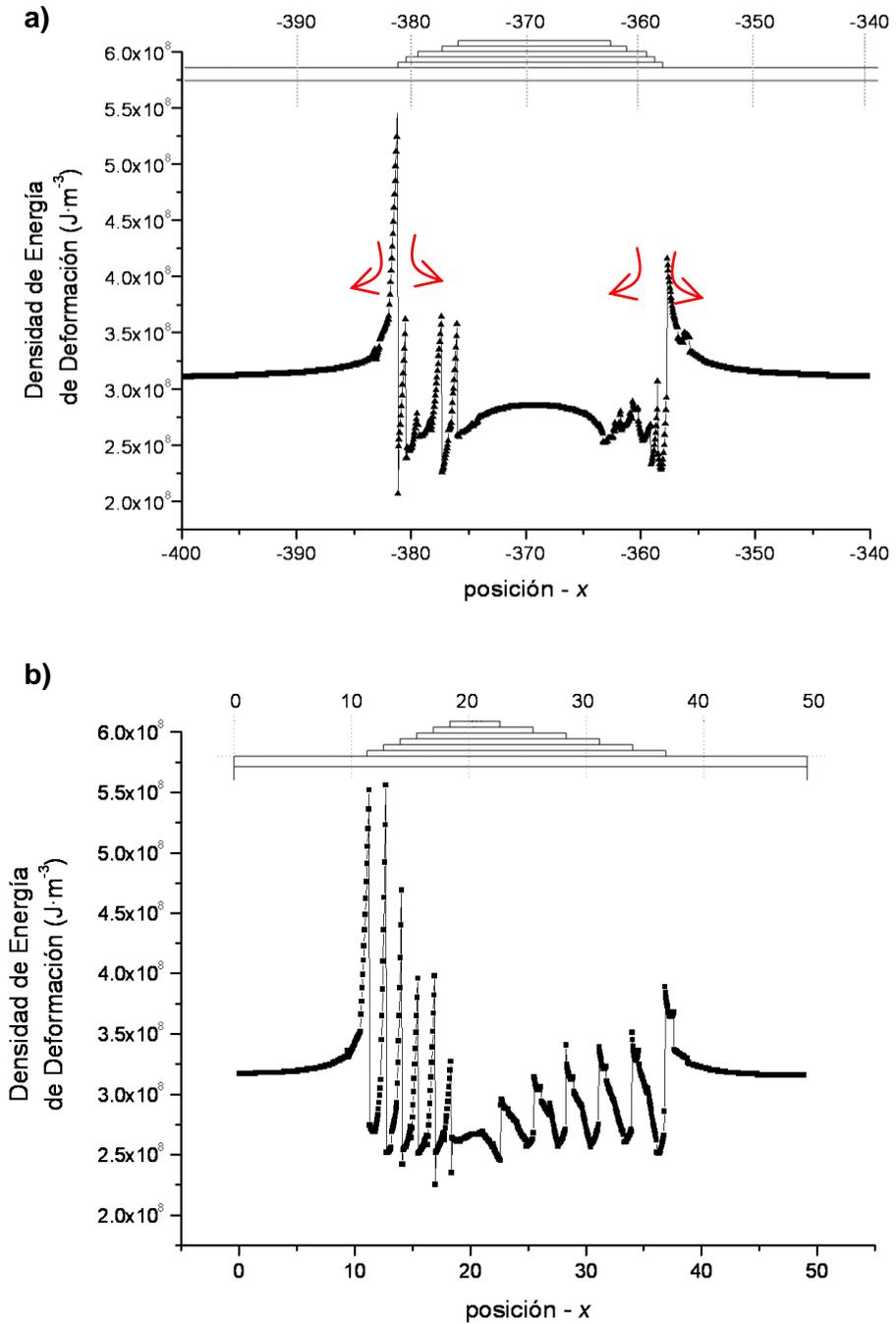


Figura IV.15: Densidad de energía de deformación alrededor de un hilo cuántico de la muestra **(a)** S25 y **(b)** S27. Las flechas indican las direcciones preferentes del flujo de átomos por difusión superficial.

La configuración del microscopio utilizado para realizar estas medidas, permite la adquisición instantánea de dos señales: HAADF y EELS (ver apartado II.3.2.2). Ambas señales son sensibles a la composición, lo que nos permite contrastar los resultados, a la vez que localizar de forma precisa la zona estudiada, y discriminar los espectros en los que haya existido una deriva importante durante el análisis.

La sonda utilizada tiene un diámetro nominal de 0,9 Å, y la señal ADF y espectros EELS se adquirieron con un espaciado menor al parámetro reticular del material estudiado. La ventaja de disponer de tan alta resolución espacial es que podemos medir la variación de As/P en cada par de columnas anión-catión. No obstante, debido a la propagación dinámica de la sonda, el hecho de colocar la sonda sobre una sola columna atómica no garantiza que la señal EELS sea generada exclusivamente por esa columna, pues puede existir contribución de las columnas adyacentes (fenómeno “cross-talk”) [181,182]. Otro aspecto a tener en cuenta, es que el hecho de trabajar a tan altos aumentos (por encima de 500.000) hace que el experimento se vea muy afectado por (i) la inestabilidad provocada por deriva térmica y/o vibraciones externas, (ii) el deterioro del material mediante irradiación y (iii) la deposición de hidrocarburos sobre la zona de estudio [101]. Estos efectos se acentúan con el tiempo de adquisición. Ha sido necesario, por tanto, llegar a un compromiso a la hora de decidir el tiempo de adquisición de los espectros, de manera que no se vean excesivamente afectados por estos efectos, y que la señal sea suficiente para evaluar los picos correspondientes a los distintos elementos.

En la Figura IV.16 se muestran las señales simultáneas de ADF y EELS (imágenes (b) y (d)) asociados a los perfiles trazados con líneas discontinuas en las imágenes HAADF (a) y (c), correspondientes a las muestras S23 y S25 respectivamente. Los parámetros de adquisición se muestran en la Tabla IV.5. Debido a las dimensiones de la CCD (1340 canales) es posible adquirir con una resolución de energía aceptable (1 eV/canal) los picos correspondientes a las señales de fósforo, con un pico tipo L a 132 eV, y arsénico, con un pico tipo L a 1323 eV. No obstante, la señal de fósforo va a ser más representativa, ya que (i) es una señal más intensa (con mayor número de cuentas) y (ii) se encuentra más cercana al pico de pérdida nula, siendo más adecuada la sustracción de la señal de fondo para corregir los cambios de dispersión.

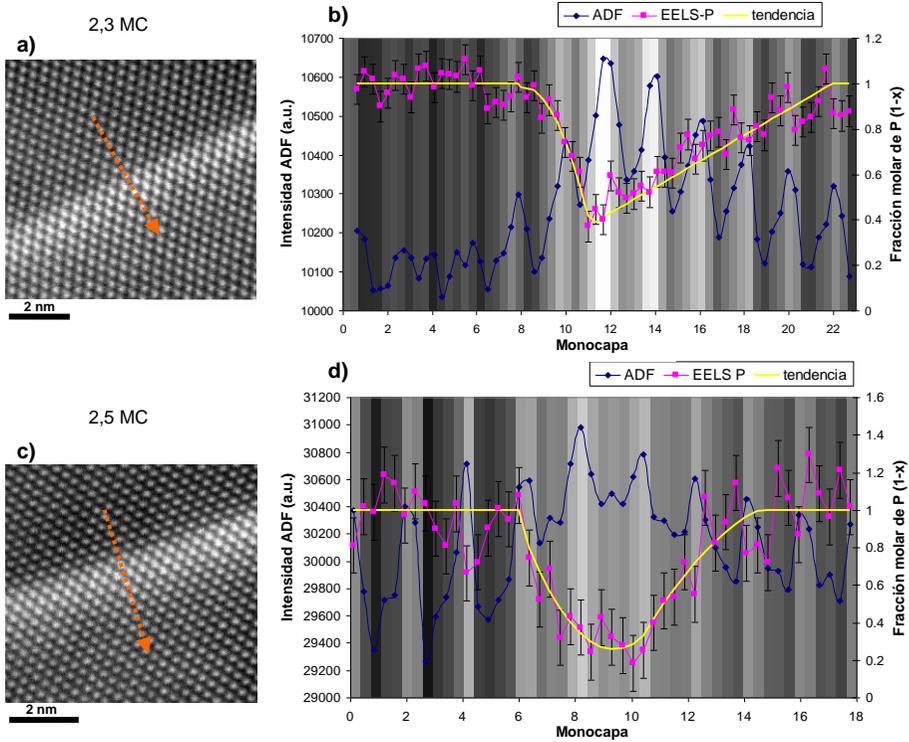


Figura IV.16: (a) y (c) son imágenes HAADF de la capa de mojado de la muestra S23 y S25 respectivamente. Se indica con líneas discontinuas el recorrido de la sonda realizado para adquirir los espectros EELS con su señal HAADF instantánea, mostradas en (b) y (d). En el fondo de estos perfiles se ha representado también la imagen HAADF para una mejor visualización de la situación de la capa de mojado.

Tabla IV.5: Parámetros de adquisición de los espectros EELS de la Figura IV.16: Aumentos, tiempo de adquisición, rango de energía adquirido, desviación estándar de los valores de composición de P para el cálculo del error, y espesor de la muestra (sólo la contribución cristalina) en el lugar donde se ha adquirido el perfil de espectros.

| Muestra | Aumentos | $t_{\text{adquisición}}$ (s) | Rango (eV) | Desviación Típica (%) | Espesor (nm) |
|---------|-----------|---------------------------------|---------------|--------------------------|-----------------|
| S23 | 2.000.000 | 0,5 | 90-1430 | 0,07 | 20 |
| S25 | 2.000.000 | 0,5 | 100-1440 | 0,15 | 23 |

En los espectros de la Figura IV.16 se muestra la relación inversa entre la señal procesada de EELS para cuantificar el fósforo (líneas rosas) y la señal ADF (líneas azules) que aumenta con la concentración de arsénico. Las fluctuaciones existentes en la señal de ADF son debidas principalmente a la diferencia de dispersión que se produce cuando la sonda pasa sobre una columna de In (con $Z_{\text{In}} = 49$), o una de P/As (con $Z_{\text{P}} = 15$ y $Z_{\text{As}} = 33$), o entre columnas; es por eso que presentan una periodicidad. No obstante, las fluctuaciones de la señal procesada de EELS son debidas a errores acumulados, provenientes tanto de la adquisición, como del proceso de tratamiento

de espectros para la cuantificación química (ver apartado II.3.2.3). Este error se ha evaluado calculando la variación típica que presenta el valor $(I-x)$ en la gráfica en la zona donde se considera InP puro ($x = 0$), y se muestra en la Tabla IV.5.

Las líneas de espectros en la Figura IV.16 describen una variación de concentración de fósforo en la capa de mojado que, siguiendo la dirección de crecimiento (001) , decrece rápidamente hasta un mínimo para continuar creciendo con una pendiente menor hasta recuperarse. El valor mínimo corresponde a $37 \pm 7\%$ en la muestra S23 y $18,5 \pm 15\%$ en la S25. No obstante, debido al fenómeno de “cross-talk” comentado anteriormente, es de esperar que estos valores sean mayores a los reales.

En la Figura IV.17 se presentan los datos derivados de los perfiles EELS como concentración de arsénico, y se comparan los perfiles de las capas de mojado de las dos muestras (S23 y S25). Aquí se observa que la mayor cantidad de As se concentra en las 6 primeras monocapas, y que la presencia de As se extiende aproximadamente sobre 10-12 monocapas. Otras observaciones derivadas de la comparación de estos dos perfiles, pero que están en el límite del error, son: (i) una mayor concentración de As en la muestra en que se ha depositado más As, y (ii) un desplazamiento en la posición del máximo de As hacia el frente de crecimiento debido a una mayor segregación.

IV.4.2. Cuantificación de la composición mediante HAADF: evidencia de dinamismo en la capa de mojado.

Como se ha expuesto anteriormente, la técnica de EELS de alta resolución da información de una zona muy localizada de la muestra, estando limitada por el muestreo. La técnica de HAADF cuantitativa (desarrollada en el Capítulo III) permite evaluar la intensidad de los píxeles sensibles a la composición de varias columnas de una imagen HAADF, cometándose menor error por muestreo, como se visualiza en la Figura IV.18. Por lo tanto, si pretendemos evaluar de forma global la composición de la capa de mojado de las muestras, para comparar la evolución que sufre la misma a medida que avanza el crecimiento de los hilos, la técnica de HAADF cuantitativa será más adecuada.

Se han analizado por HAADF cuantitativo áreas extensas de la capa de mojado de las muestras S23, S25 y S27, como la que se indica en la Figura IV.18 correspondiente a la muestra S27. Las imágenes de las muestras S23 y S25 se adquirieron en zonas alejadas de QWRs, mientras que la imagen de S27, debido a la alta densidad de QWRs presente en esta muestra, corresponde necesariamente a una zona cercana a QWRs. Los resultados se muestran en la Figura IV.19. En ella se observa que la capa de mojado de las muestras S23 y

S25 tienen una alta concentración de As, y que ésta se ve reducida de forma acusada en la muestra S27. La diferencia entre las muestras S23 y S25 está dentro del margen de error y no deben considerarse como significativa.

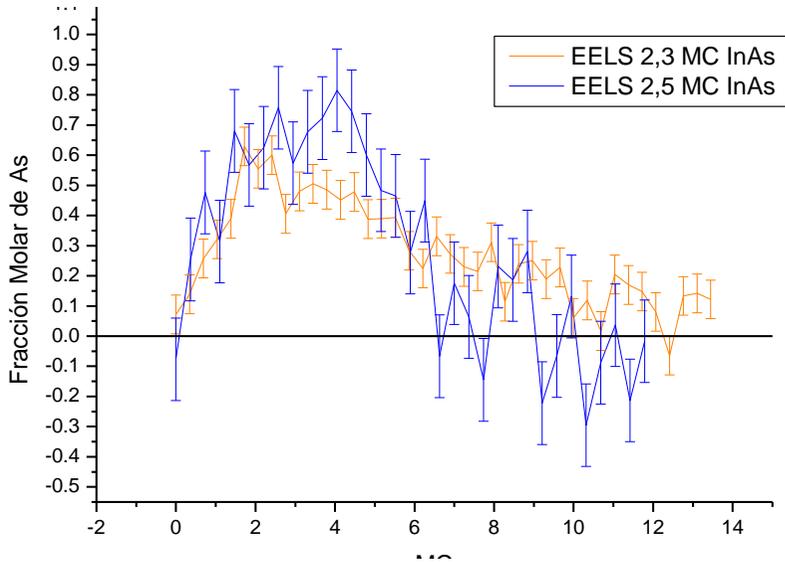


Figura IV.17: Perfiles de composición de As tras cuantificar la señal de EELS en zonas de la capa de mojado alejadas de QWRs de las muestras S23 y S25.

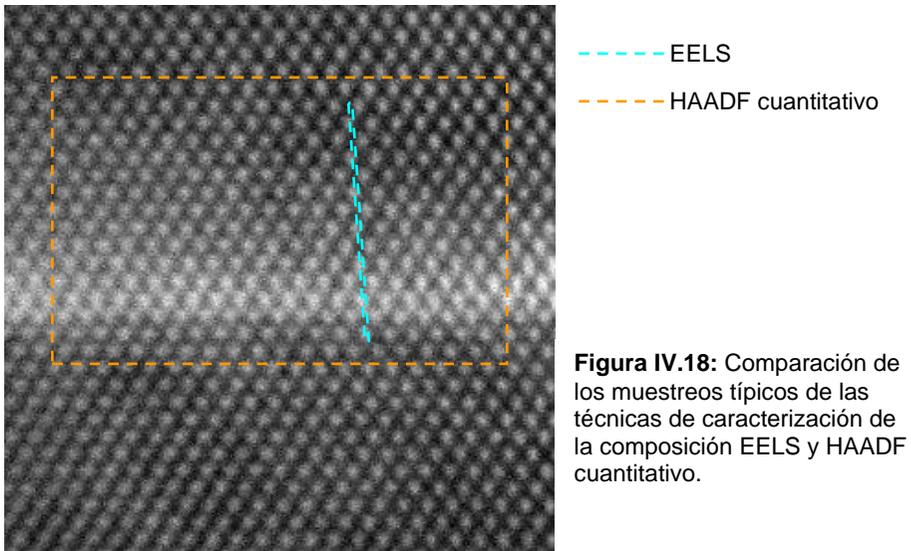


Figura IV.18: Comparación de los muestreos típicos de las técnicas de caracterización de la composición EELS y HAADF cuantitativo.

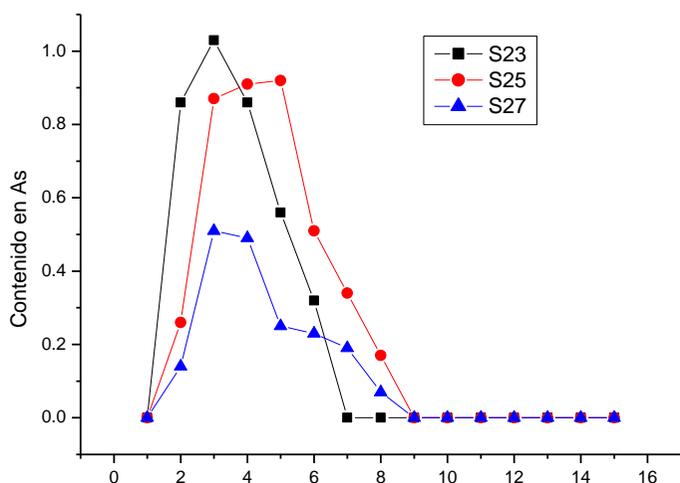


Figura IV.19: Contenido de As en las capas de mojado de las muestras S23, S25 y S27 evaluado por la técnica de HAADF cuantitativa, expuesta en el Capítulo III.

Esto supone una evidencia directa de lo que se había predicho en el modelo de evolución morfológica de QWRs iniciales propuesto en el apartado IV.3.3: las zonas de la capa de mojado cercanas a las nanoestructuras tienen un estado de energía elástica mayor, y, durante su crecimiento, los átomos de As de esta zona tienden a difundirse por la superficie hacia zonas interiores de los QWRs, donde la estructura reticular se encuentra parcialmente relajada, quedando estas zonas de la CM cercanas a los QWRs más delgadas, dando lugar a zonas pobres en As tras la deposición de la capa de recubrimiento de InP. Este efecto se observa muy bien en la CM de la muestra S27 debido a la alta densidad de QWRs que presenta.

IV.5. Evolución de la composición de los hilos

Al igual que la capa de mojado, es de esperar que los hilos estén sometidos también a procesos de entremezclado, inducidos por el crecimiento posterior de la capa confinadora. Esto conllevará a un gradiente de concentración con un máximo en el interior del hilo, que se reducirá a medida que nos alejamos de él, aumentando las dimensiones del mismo y haciendo que la composición se aleje del valor nominal.

En el presente apartado se muestran los resultados del análisis de la distribución de composición de los hilos cuánticos en sus etapas iniciales de crecimiento, correspondientes a las muestras S25 y S27. En la Figura IV.20 se observa que la distribución de intensidad normalizada, y por tanto de la concentración de As, no es simétrica en el QWR desde sus inicios. Esta asimetría, ya observada en QWRs en

estados de crecimiento avanzados, se traduce en una asimetría del campo de tensiones que se transmite alrededor del QWR, constituyendo un aspecto clave en el ordenamiento vertical en sistemas con multicapas apiladas [130]. Los hilos presentan un núcleo rico en arsénico, concentración que va decreciendo a medida que nos alejamos de él. Esta disminución es más gradual en el sentido del crecimiento y más abrupta en la intercara con el sustrato. Esta misma distribución de composición es observada por métodos analíticos, como muestra la Figura IV.21. En ella se representa un mapa de composición de fósforo de un QWR de la muestra S27. Este mapa se ha obtenido analizando el pico L de pérdida de energía del fósforo en una imagen de espectros EELS. El valor mínimo de composición de P se encuentra entre las columnas 33 y 35, marcadas con un recuadro en verde, y éste es de $0 \pm 13\%$.

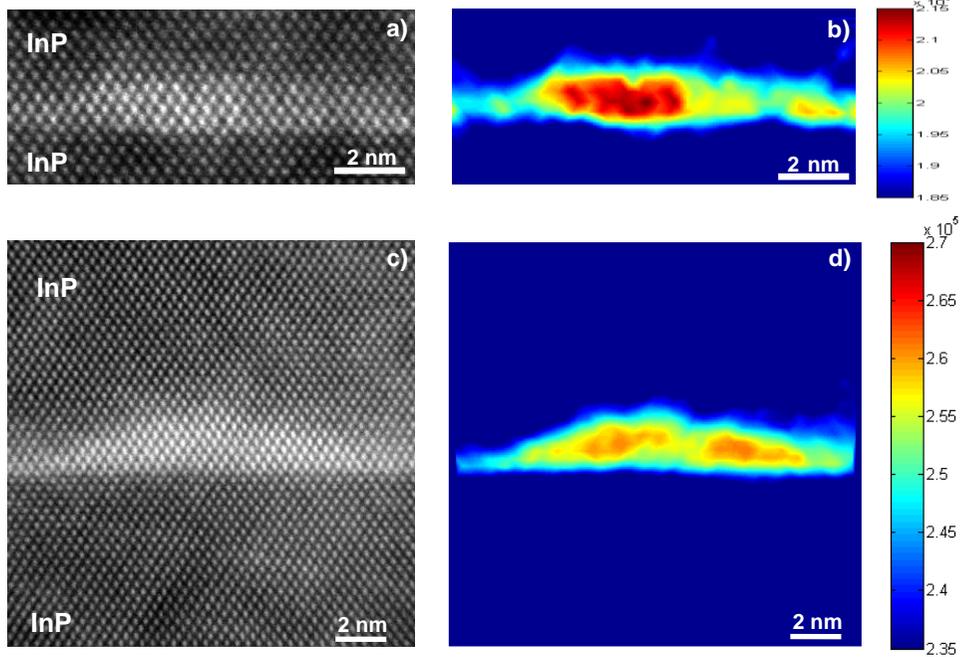


Figura IV.20: Mapa de intensidades normalizadas de QWRs de las muestras S25 (a) y S27 (d), obtenidas tras analizar las imágenes HAADF mostradas en (a) y (c), respectivamente.

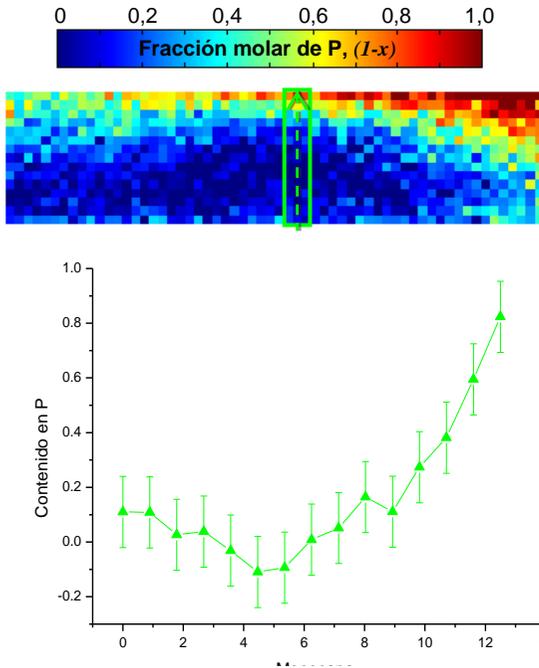


Figura IV.21: Mapa de composición de fósforo en un QWR de la muestra S27, cuantificado a partir de la señal del pico de pérdida L_{2-3} del P en una imagen de espectros EELS. Se muestra un perfil de la zona con composición más baja de As, ligeramente desplazada del centro geométrico del hilo.

CAPÍTULO V:

Puntos Cuánticos de InAs/GaAs y Estudios de Parámetros para su Diseño

| | |
|--|-----|
| V.1. Introducción..... | 107 |
| V.2. Efecto de la adición de Aluminio en las capas confinadoras..... | 108 |
| V.2.1. Estudio del estado de tensión / deformación de puntos cuánticos | 112 |
| V.2.1.1 Determinación del mapa de deformación..... | 112 |
| V.2.1.2 Simulación del mapa de deformación | 114 |
| Forma..... | 114 |
| Composición: Efecto de la segregación de In | 114 |
| Condiciones de contorno | 116 |
| Subdominios y mallado..... | 116 |
| Constantes elásticas..... | 117 |
| V.3. Efecto del grado de deformación de la capa activa | 121 |
| V.3.1. Caracterización estructural por STEM y comparación con medidas AFM. | 123 |
| V.3.2. Medidas analíticas de composición de QD | 126 |
| V.3.3. Calidad de las heteroestructuras | 126 |
| V.4. Efecto del uso de sustratos con altos índices de Miller | 129 |
| V.5. Efecto de la interrupción del crecimiento | 132 |

V.1. Introducción

Para la inmersión en el mercado de las telecomunicaciones, la tecnología de QD debe dar respuesta a los siguientes desafíos: (i) la reducción de la variación de tamaños, que es la causante de no alcanzar un verdadero efecto cuántico de dimensión cero, indispensable para obtener modulaciones dinámicas de alta velocidad y hacer desaparecer el efecto de chirrido (*chirping*); (ii) la sintonización de la emisión en la ventana entre 1,3 y 1,5 μm ; y (iii) alcanzar los 40 GHz [183]. Una vez desarrollados QDs más uniformes, la tecnología está abierta a otros dispositivos del futuro, no sólo como fuentes de luz para telecomunicaciones, sino también para dispositivos de computación cuántica a través de ultra-precisión en el control de la forma y de la posición de los QDs [184].

Para conseguir esto es necesario conocer los efectos que las distintas variables de crecimiento tienen sobre los QDs, pudiendo así definir estrategias para su diseño. En el presente capítulo se incluyen estudios realizados sobre el efecto que tiene en la nanoestructura la composición de las capas confinadoras, el grado de deformación de los QDs, el uso de sustratos con alto índice de Miller, y la interrupción del crecimiento. Las conclusiones sobre estos cuatro estudios contribuyen al desarrollo de estrategias de control y diseño de estructuras de QDs de In(Ga)As/(Al)GaAs.

V.2. Efecto de la adición de Aluminio en las capas confinadoras

Este apartado se centra en la serie de muestras de puntos cuánticos autoensamblados de InAs sobre sustrato de GaAs, crecidas en el *Istituto dei Materiali per l' Elettronica ed il Magnetismo* (IMEM, CNR) en Parma, Italia, mediante las técnicas MBE y ALMBE. En sus capas confinadoras (CC), se ha introducido una cierta cantidad de Aluminio, según se indica en la Tabla V.1, y para su crecimiento se ha seguido la estructura y temperaturas por capa que muestra la Figura V.1.

Tabla V.1: Código identificativo de cada muestra de la serie con su correspondiente valor de la fracción molar de Aluminio en las capas confinadoras.

| Muestra | x |
|---------|------|
| AL0 | 0 |
| AL15 | 0,15 |
| AL30 | 0,30 |

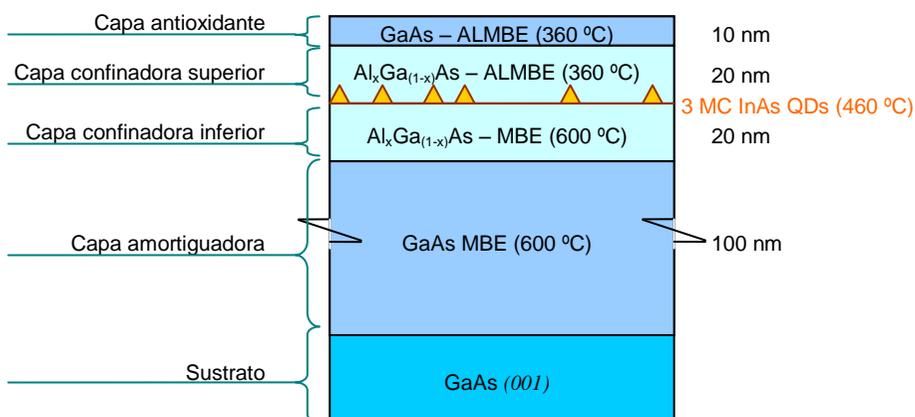


Figura V.1: Esquema de la estructura de puntos cuánticos de InAs/AlGaAs estudiadas en este apartado. Se detalla para cada capa la composición, la técnica de crecimiento utilizada, la temperatura de crecimiento (entre paréntesis), así como el espesor. Nótese que MC abrevia a “monocapas”.

Como se observa en el espectro de emisión fotoluminiscente correspondiente a las muestras estudiadas (Figura V.2b), un aumento de aluminio en la composición de las capas confinadoras conlleva un desplazamiento de la energía de emisión hacia la zona del azul. Esto es debido principalmente a tres efectos: (i) un aumento de la anchura de la discontinuidad de banda para el confinamiento de portadores en el QD, aumentando la energía y la eficiencia de la emisión a temperatura ambiente [185]; (ii) la formación de puntos más pequeños

[186]; (iii) posibilidad de incorporación de aluminio en los puntos de InAs durante el crecimiento de la capa confinadora superior de AlGaAs [186-188]. Los valores de la longitud de onda correspondiente al máximo de emisión de cada muestra se muestran en la Tabla V.2, y su tendencia se observa claramente en la Figura V.2a.

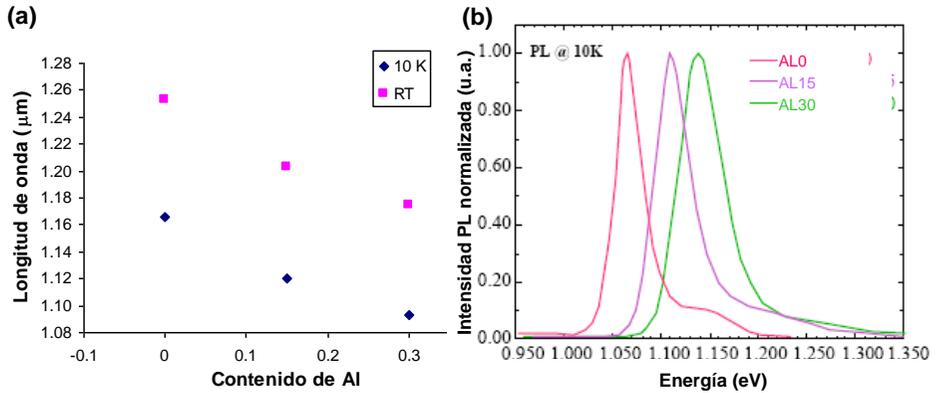


Figura V.2: (a) Longitud de onda de los máximos de emisión fotoluminiscente respecto a la composición de Al a temperaturas de 10 K y ambiente (RT). (b) Zona de interés del espectro de fotoluminiscencia correspondiente a las tres muestras de la serie. Temperatura de adquisición del espectro, 10 K. Estudio realizado en IMEM (Parma, Italia).

No obstante, aunque se consigue un control en la longitud de onda o energía de emisión, la incorporación de aluminio conlleva una pérdida del carácter monocromático, como se observa en el aumento del ancho del pico de la emisión medido como FWHM (full width half maximum) en más de un 70% (Tabla V.2 y Figura V.2b), así como una pérdida en la intensidad de la emisión.

Tabla V.2: Longitudes de onda del máximo de emisión y valores FWHM de los espectros de las muestras de puntos de InAs/Al_xGa_{1-x}As estudiadas. El incremento del contenido de Al en las capas confinadoras en el rango $x = 0 - 0,3$, conlleva un movimiento de la emisión del PL hacia el azul de 80 nm, y un incremento en el valor de FWHM de más del 70%.

| Muestra | x | λ_{10K} (μm) | FWHM_{10K} (meV) | λ_{RT} (μm) | FWHM_{RT} (meV) |
|---------|------|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| AL0 | 0 | 1,17 | 29 | 1,25 | 28 |
| AL15 | 0,15 | 1,12 | 40 | 1,20 | 38 |
| AL30 | 0,30 | 1,09 | 48 | 1,17 | 48 |

Estos dos efectos empobrecen la calidad emisora de la estructura láser, por lo que se requiere un estudio más exhaustivo a nivel microestructural que nos permita encontrar el origen de estos efectos y poder así proponer mejoras en el proceso de formación de los puntos.

A este respecto, se ha realizado un estudio mediante microscopía electrónica de transmisión en contraste de difracción y de alta resolución, tanto en visión plana como en sección transversal, para caracterizar estas microestructuras.

Las imágenes de este estudio corroboran los datos estructurales obtenidos por microscopía de fuerza atómica (AFM) que se presentan en la Tabla V.3. Así pues, del análisis de las micrografías de secciones transversales (Figura V.3) y de sección plana (Figura V.4) se concluye (i) la disminución del tamaño de los puntos con el aumento de x , así como (ii) un aumento en la densidad de puntos.

Tabla V.3: Densidad y valores medios de la altura y diámetros de los puntos, obtenidos mediante el análisis de imágenes de AFM de muestras de puntos cuánticos de $\text{InAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en las que no se ha crecido la capa confinadora superior.

| muestra | δ (cm^{-2}) | h (nm) | d (nm) |
|---------|-------------------------------|----------|----------|
| AL0 | $1,0 \cdot 10^{11}$ | 4,9 | 24,0 |
| AL15 | $1,1 \cdot 10^{11}$ | 3,2 | 24,0 |
| AL30 | $1,3 \cdot 10^{11}$ | 2,8 | 24,0 |

Además, las imágenes TEM y HRTEM revelan la presencia de defectos planares en los planos (111), observándose una tendencia a incrementar con la composición de Al (Figura V.3). Así, la densidad de defectos es de $4,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ en la muestra AL0, y aumenta hasta $8,0 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en la muestra AL30. Se observan dos tipos de defectos planares, unos que se extienden hasta la superficie y otros que son anulados en parejas formando una pirámide que encierra al punto cuántico en su interior. Se ha demostrado que tanto la intensidad de la fotoluminiscencia como el tiempo de relajación decrecen con la formación de estas islas dislocadas, que actúan como centros no radiativos [189,190]. Esto explica el detrimento de la señal de PL con el aumento de la concentración de Al comentado anteriormente. Por lo tanto, es de relevancia conocer las causas de la generación de los defectos. En el apartado V.2.1 se analiza de forma detallada el estado de tensión/deformación de los puntos cuánticos de la muestra AL15. De las conclusiones de este análisis se extraerá información útil sobre la generación de estos defectos.

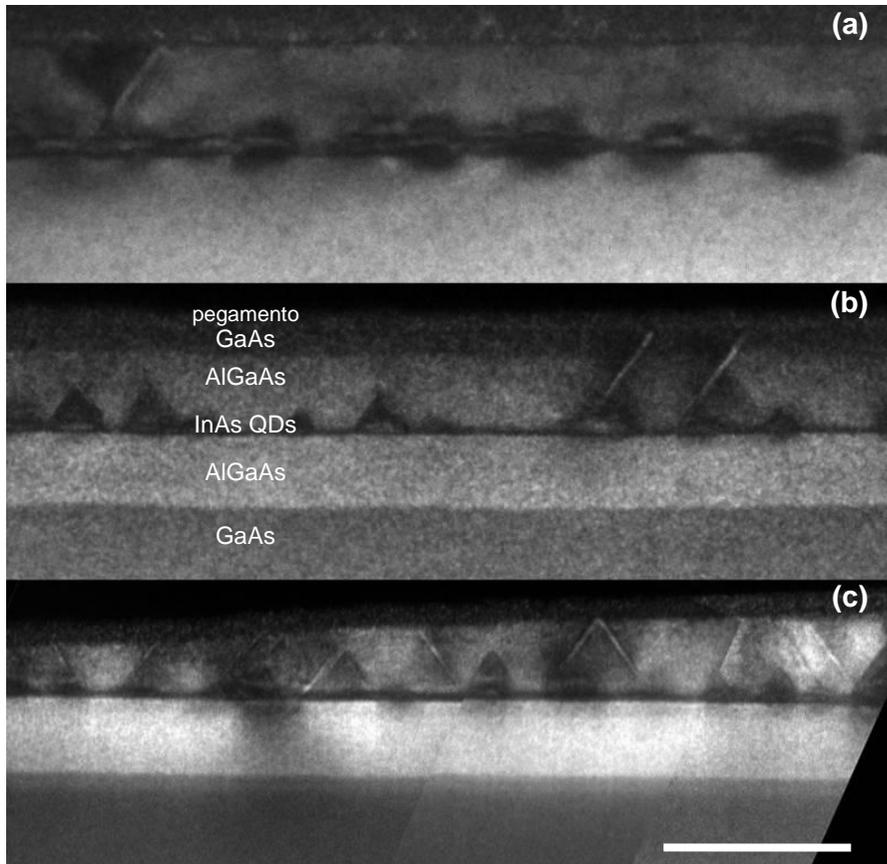


Figura V.3: Composición de imágenes TEM 002 DF de las secciones transversales de las tres muestras objeto de estudio: AL0 (a), AL15 (b) y AL30 (c). La escala equivale a 50 nm.

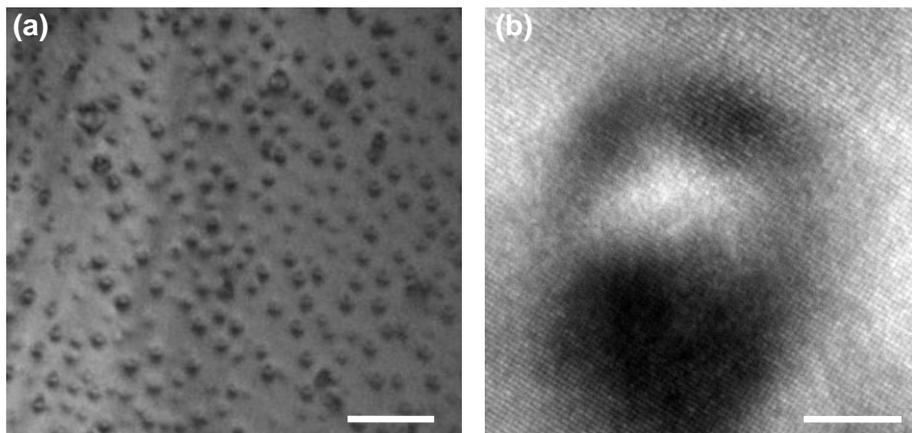


Figura V.4: (a) Micrografía TEM de contraste de difracción en condiciones de dos haces, con $g = 220$ y tomando la imagen de campo oscuro. La escala es de 100 nm. (b) Micrografía de alta resolución (HRTEM) en un solo punto cuántico en visión plana. La escala equivale a 10 nm.

V.2.1. Estudio del estado de tensión / deformación de puntos cuánticos

Uno de los aspectos más importantes de las nanoestructuras cuánticas es su distribución de deformación. Ésta juega un papel clave en la formación de las nanoestructuras a la vez que define su comportamiento físico y mecánico, como las propiedades ópticas y piezoeléctricas, su degeneración y estabilidad mecánica [189-192]. Además, durante el crecimiento de QDs aparecen áreas altamente deformadas, haciendo energéticamente favorable la formación de dislocaciones de desajuste cuando el recubrimiento excede un cierto espesor crítico [193,194]. Normalmente estas dislocaciones llevan asociada la nucleación de defectos en la capa confinadora superior [195].

En el apartado II.3.5.3 se explica cómo puede determinarse la deformación con resolución nanométrica aplicando técnicas de procesamiento de imagen a imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Además, la distribución de deformación se puede simular aplicando la teoría elástica de los medios continuos mediante elementos finitos (FEM), como se expone en el apartado II.4.2. En el presente apartado aplicaremos ambos métodos para evaluar el estado de tensión / deformación de un QD típico de la muestra AL15.

V.2.1.1 Determinación del mapa de deformación

La Figura V.5a muestra una imagen de alta resolución de un punto cuántico con dos defectos planares. Estos defectos, que se encuentran repetidamente a lo largo de la muestra, parecen estar conectadas con los QDs, y se extienden a lo largo de los planos (111). La Figura V.5b corresponde a la imagen resultante tras aplicar el método de los pares de picos [112]. Esta imagen refleja el mapa de deformación relativa a la referencia tomada en la zona del AlGaAs, en la dirección de crecimiento [001]. Los valores positivos de deformación (colores cálidos) corresponden al punto y a la capa de mojado (InAs), debido a la distorsión como consecuencia del desajuste reticular existente entre los dos materiales (InAs/AlGaAs). Aparece una zona de concentración de deformación negativa (en azul oscuro) sobre el punto. La región más deformada se localiza en el interior del QD (marcado con un cuadrado en la Figura V.5b) y tiene un valor de deformación medio de $0,058 \pm 0,015$.

Adicionalmente, el mapa de deformación proporciona más información sobre el tamaño, la forma y la localización del QD estudiado con respecto a la imagen de contraste de fase, que normalmente presenta contrastes oscuros que se pueden identificar de forma equívoca como QD, como se refleja en la Figura V.6. Si

observamos imágenes de campo oscuro a bajo aumento con la reflexión 002 (Figura V.7), también encontramos un contraste en esta zona, que desvela deformaciones en los planos (002) sobre el QD. Gracias al mapa de deformaciones se puede identificar en esta zona una deformación negativa (colores fríos en el mapa de colores).

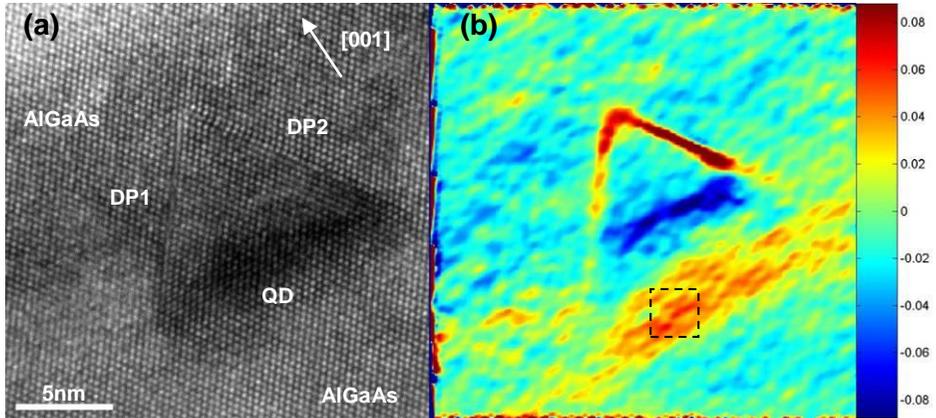


Figura V.5: (a) Micrografía de transmisión de electrones de alta resolución de un punto cuántico (QD) con dos defectos planares (DP1 y DP2). La muestra estudiada es AL15 ($x = 0,15$). (b) Mapa de deformación de la componente $[001]$ como resultado de la aplicación del método de pares de picos.

Es necesario destacar que los defectos planares aparecen en rojo en la Figura V.5b debido al cambio de la secuencia de apilamiento. Estos valores altos de deformación permiten una buena visualización de estos defectos en el mapa de deformación, aunque no corresponden a deformaciones reales, sino al desplazamiento de los planos de la red a ambos lados del plano del defecto.

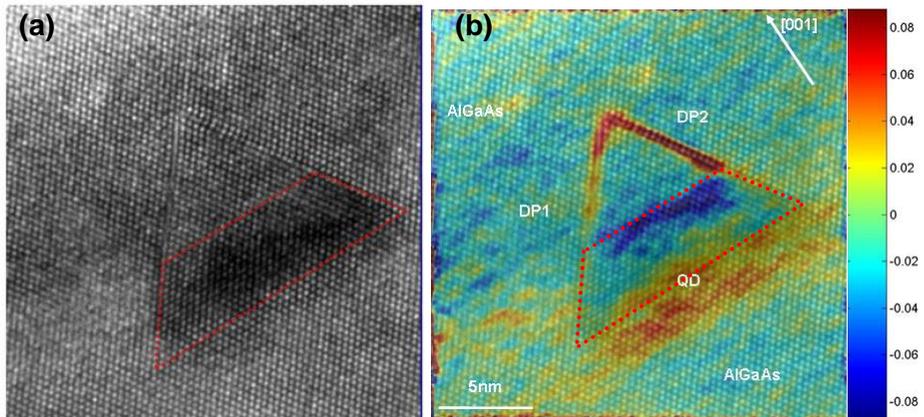


Figura V.6: (a) Imagen de contraste de fase donde se señala el contraste oscuro que podría identificarse como el QD. (b) Mapa de deformación superpuesto sobre la imagen de contraste de fase, donde se observa que la localización del QD no se corresponde con la marca trazada sobre (a).

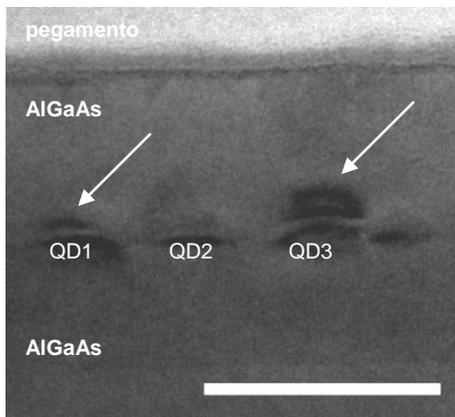


Figura V.7: Imagen TEM tomada con la reflexión 002 en campo brillante en condiciones de dos haces de la muestra AL15 en sección transversal. Se destacan con flechas los contrastes debido a deformaciones en planos (002) sobre QDs. Barra de escala, 50 nm.

V.2.1.2 Simulación del mapa de deformación

Se ha modelado por el método de los elementos finitos (FEM) una heteroestructura tridimensional de QD para simular su estado de esfuerzo / deformación. El modelo se define teniendo en cuenta la forma, composición, condiciones de contorno y parámetros elásticos de los materiales.

Forma

La forma del punto ha sido modelado teniendo como base las medidas sobre imágenes tomadas en condiciones de dos haces en campo oscuro (002) (Figura V.3b), y sobre imágenes HRTEM. Así, se define una forma de cono truncado, con un radio mayor de 11 nm y menor de 5 nm, y una altura de 6 nm desde la intercara AlGaAs/In(Ga)As. La capa de mojado es de 3 nm de altura. El espesor de la capa confinadora inferior es de 20 nm, un valor suficientemente alto, ya que un aumento no influye en los resultados.

Composición: Efecto de la segregación de In

Es de sobras conocido el proceso de segregación de In que tiene lugar durante la deposición epitaxial de la capa de recubrimiento. Éste fenómeno consiste en un proceso activado térmicamente donde los átomos de In migran hacia el frente de crecimiento. Como consecuencia, los espesores y la composición de la capa de mojado y de los QDs son distintos a los valores nominales. En particular, las medidas de los análisis TEM de QDs en visión transversal dan espesores de la capa de mojado mayores a los espesores críticos, correspondientes a la transición 2D-3D. Trabajos previos afirman que el espesor crítico para este tipo de muestras ronda entre 1,3 y 1,7 MC, dependiendo de las condiciones de crecimiento [196].

Composición de la capa de mojado. Definitivamente, la segregación tiene lugar en las muestras estudiadas, ya que los espesores de la

capa de mojado observados son algo mayores de 3 nm, siendo el espesor crítico para el crecimiento de MBE menor a 0,52 nm (1,7 MC). La segregación de los átomos de In hacia el frente de crecimiento durante la deposición de la capa superior hace que el espesor de la capa de mojado sea mayor, y la composición de In más diluida: es necesaria una evaluación del perfil de composición de la capa de mojado.

En la bibliografía se pueden encontrar distintas aproximaciones para cuantificar el efecto de la segregación de In en heteroepitaxias In(Ga)As/GaAs crecidas por MBE, siendo el modelo de Muraki [197] uno de los más recurridos [198,199]. La línea rayada de la Figura V.8 muestra el perfil de distribución de In calculado por este modelo, usando un parámetro de segregación $R = 0,7$. Este perfil muestra un buen ajuste con el perfil de contraste de la capa de mojado tomado de la Figura V.3b, que se muestra con cuadrados dispersos en la Figura V.8. Para simplificar, se ha definido el perfil de composición de In dibujado con línea sólida, que encierra la misma área que la curva rayada. También se muestra en la Figura V.8 el perfil de In para una capa de mojado que no ha sido sometida al efecto de segregación (línea punteada).

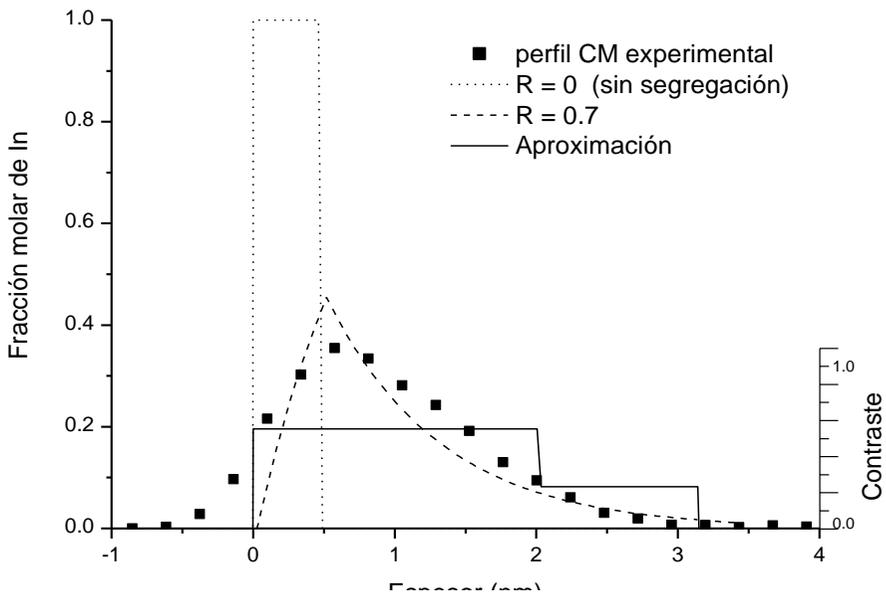


Figura V.8: Perfil de concentración de In para una capa de mojado sin segregación (línea punteada), con un parámetro de segregación $R = 0,7$ (línea rayada) y la aproximación seleccionada para el modelo FEM (línea sólida). Nótese que los valores experimentales del perfil sacado por TEM (dispersión de cuadrados) encajan bien con los de la línea rayada.

Composición del punto cuántico. De la misma forma, se espera que tenga lugar la segregación de In en las nanoestructuras 3D, de modo que la distribución de In presenta un máximo en el centro del QD, con un valor que decrece cuando se aleja de este, como reflejan varios autores [138,200,201]. La Figura V.9 muestra la distribución simplificada asumida en este trabajo. Para obtenerla, se ha desarrollado un balance de materia, considerando el volumen medio de QD, la densidad de QDs en la muestra ($1,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$), medida por AFM, y la composición máxima de In en el centro del QD, que se ha fijado en 0,70. No se ha considerado la presencia de Al en el QD, ya que la energía de activación para la difusión es mayor que la del Ga [202] y la composición nominal es baja ($x_{Al} = 0,15$). En cualquier caso, el aluminio no conllevaría cambios considerables en la deformación del sistema debido a la pequeña diferencia entre los parámetros reticulares de AlAs y GaAs.

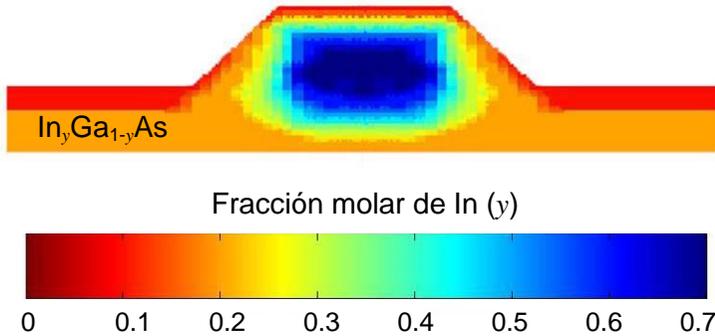


Figura V.9: Mapa de distribución de los elementos del grupo III en la capa de mojado y el QD usado en el modelo FEM. Se representa la fracción molar de Indio (y) según la escala de colores adjunta.

Condiciones de contorno

Se ha modelado un punto cuántico tridimensional, incorporando en los cálculos los planos de simetría correspondientes para representar al total de la muestra. La periodicidad de la estructura es de 30 nm y las condiciones de contorno son: todos los nodos de los planos de simetría están fijos frente al desplazamiento en las direcciones normales a estos planos, y todos los nodos sobre el fondo del sustrato están fijos frente a desplazamientos de cuerpo rígido en la dirección z .

Subdominios y mallado

Como se ilustra en la Figura V.10a, se han definido cinco subdominios: (1) capa confinadora superior de $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$, (2) zona de la capa de mojado de $\text{In}_{0,10}\text{Ga}_{0,90}\text{As}$, (3) zona de la capa de mojado de $\text{In}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{As}$, (4) punto cuántico de composición no uniforme de

$\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$, y (5) capa confinadora inferior de $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$. La distribución básica del mallado para el cálculo por elementos finitos se ha generado usando el algoritmo de Delaunay [203], que puede aplicarse a objetos con cualquier geometría. Las celdas son predominantemente tetraédricas y se ha introducido un mallado más fino en aquellas zonas donde se esperaban cambios de deformación importantes (ver Figura V.10b).

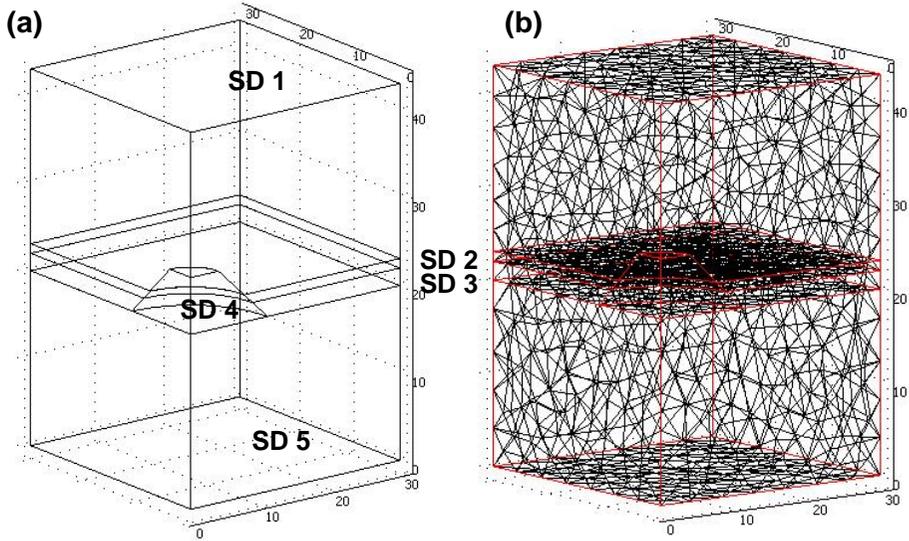


Figura V.10: (a) Esquema tridimensional utilizado para la simulación FEM, que incluye un QD cortado por dos planos perpendiculares en su mitad. Se identifican 5 subdominios. (b) Mallado para el cálculo por elementos finitos, realizado por partición de los subdominios en tetraedros, hexaedros o prismas. El mallado es más fino en áreas donde se espera un cambio brusco de deformación.

Constantes elásticas

Se ha asumido comportamiento anisotrópico y temperatura de 300 K para las constantes elásticas. Esta última aproximación ha sido utilizada satisfactoriamente en varios trabajos [204,205]. Las propiedades de InAs, GaAs y $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$ se han tomado de la referencia [206] y se muestran en la Tabla V.4.

Se aplica la ley de Vegard para determinar las constantes elásticas y coeficientes reticulares de $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$ y $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$. Como condición inicial, se aplica una deformación inicial ϵ_0 correspondiente al desajuste reticular, f , de cada capa con respecto a la confinadora ($\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$) que se toma como referencia. Esta deformación inicial se aplica a los subdominios (2), (3) y (4), y su valor viene dado por la Ecuación V-1. Debido a la que la composición no es uniforme en estos subdominios, ϵ_0 cambia con la posición, \vec{r} [207]. Finalmente, el sistema evoluciona hasta alcanzar un estado de equilibrio.

$$\varepsilon_0(\vec{r}) = \frac{a_{\text{In}_y\text{Ga}_{(1-y)}\text{As}}(\vec{r}) - a_{\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}}}{a_{\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}}} \quad \text{Ecuación V-1}$$

La Figura V.11 muestra los resultados de la simulación. Los valores máximo y mínimo de deformación $\varepsilon_{[001]}$ con respecto al parámetro reticular relajado de $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$ son 0,064 y -0,027 respectivamente. El máximo se localiza en el centro del QD, debido a su mayor contenido en In. Por otro lado, la deformación máxima se observa encima del punto cuántico. Si lo comparamos con la capa de mojado, que crece pseudomórficamente sobre la capa confinadora inferior, el QD tiene la oportunidad de relajarse paralelo a las intercaras. Como consecuencia, la capa confinadora superior de $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$ que crece sobre el QD experimenta una extensión de su parámetro reticular que resulta en un valor negativo de $\varepsilon_{[001]}$.

El modelo FEM también permite encontrar sitios de nucleación preferentes para fallos de apilamiento. En este sentido, se divide el modelo tridimensional en rebanadas en la dirección [001] para visualizar mejor la deformación. De esta forma, se encuentra un plano intermedio donde la capa de mojado tiene un perfil de deformación, desde el QD hasta el exterior, tal que ésta aumenta de forma abrupta y luego se estabiliza, como describe la Figura V.12. El punto con mayor deformación en este plano del modelo coincide con el lugar donde normalmente aparecen los fallos de apilamiento en las muestras estudiadas.

La comparación cuantitativa de los dos mapas de deformación, el determinado y el calculado, está limitada por (i) el desconocimiento sobre el efecto que ejercen los planos deformados de la nanoestructura 3D en la situación de los máximos locales de una imagen HRTEM, (ii) la relajación de película delgada que experimenta la muestra TEM, (iii) el uso de propiedades volumétricas y de la aproximación de materia continua en el cálculo FEM, y (iv) la diferencia entre la deformación proyectada en la imagen HRTEM y la calculada en un plano cualquiera del modelo FEM. No obstante, es posible hacer comparaciones cualitativas, siendo inequívoco que la capa confinadora está deformada negativamente sobre el QD y que la zona de deformación máxima se encuentra en el centro del QD.

Tabla V.4: Constante de red y propiedades mecánicas a 300 K de los compuestos semiconductores usados en la simulación.

| Propiedad | Símbolo | Uds. | Al _{0,15} Ga _{0,85} As | GaAs | InAs |
|----------------------|----------|------|--|----------------------|----------------------|
| Constante de red | a | Å | 5,65447 | 5,65325 | 6,05830 |
| Módulo de Young | E | Pa | $8,503 \cdot 10^{10}$ | $8,59 \cdot 10^{10}$ | $5,14 \cdot 10^{10}$ |
| Coefficiente Poisson | ν | --- | 0,325 | 0,31 | 0,35 |
| Constantes elásticas | c_{11} | Pa | $1,1901 \cdot 10^{11}$ | $1,19 \cdot 10^{11}$ | $8,34 \cdot 10^{10}$ |
| | c_{12} | Pa | $5,428 \cdot 10^{10}$ | $5,34 \cdot 10^{10}$ | $4,54 \cdot 10^{10}$ |
| | c_{44} | Pa | $5,9325 \cdot 10^{10}$ | $5,96 \cdot 10^{10}$ | $3,95 \cdot 10^{10}$ |

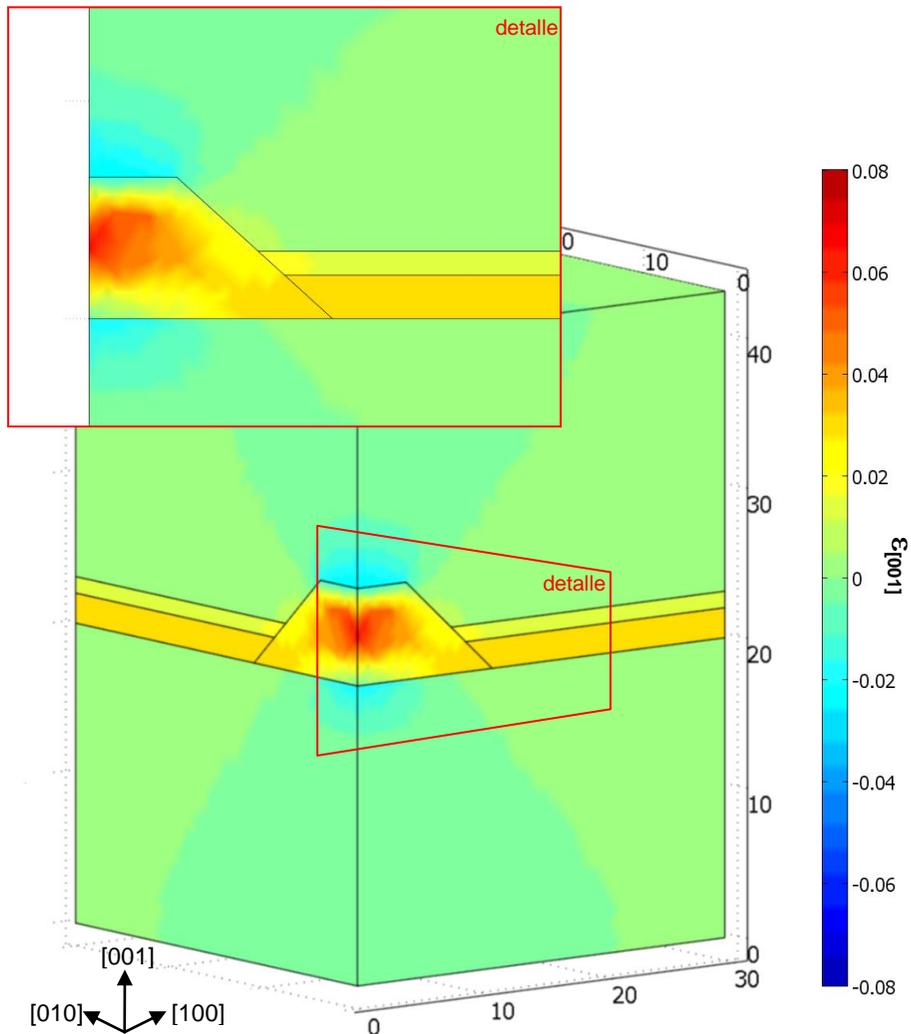


Figura V.11: $\epsilon_{[001]}$ distribución de la deformación del punto cuántico de In(Ga)As simulado por el método de los elementos finitos. Se incluye un detalle correspondiente al plano medio del QD.

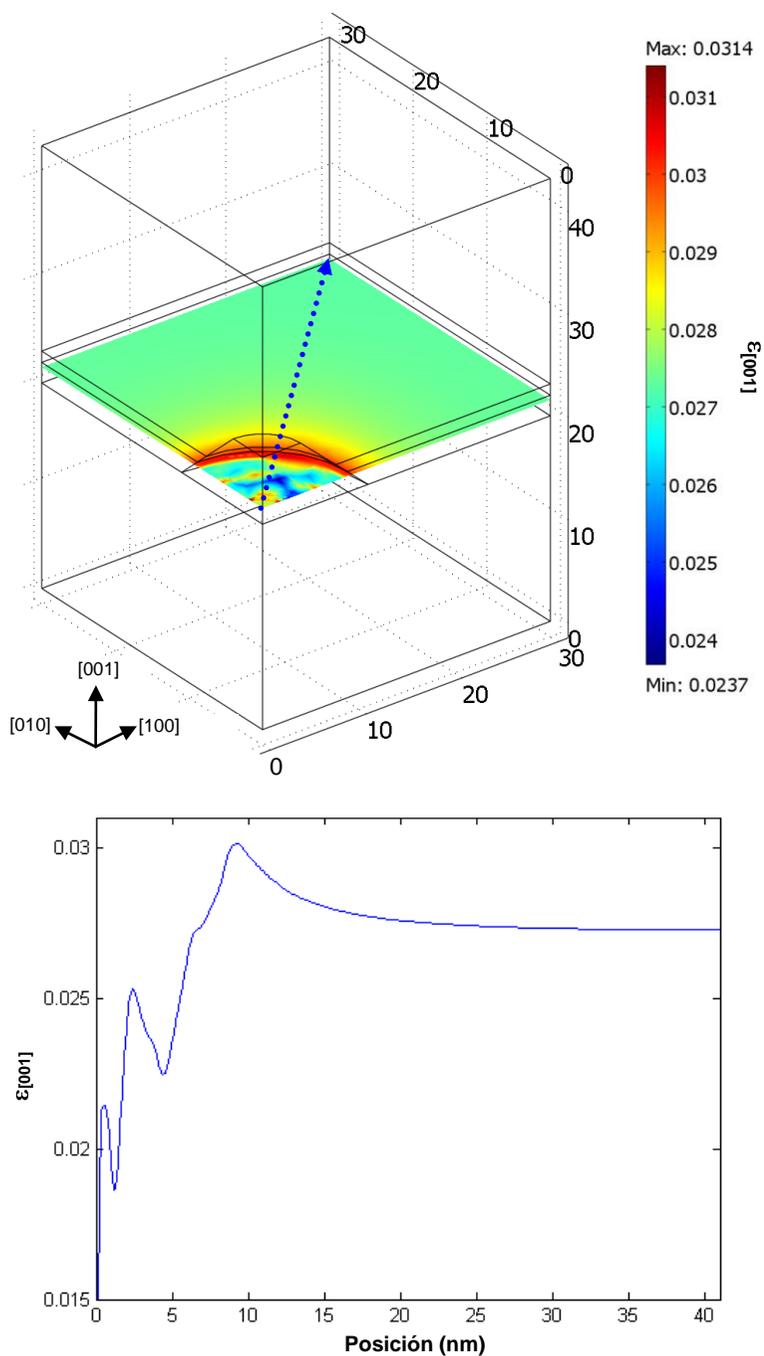


Figura V.12: (a) Deformación $\epsilon_{[001]}$ de un plano interior del modelo FEM. Los valores de deformación mayores se localizan en la zona donde la capa de mojado se une al QD. (b) Perfil de deformación $\epsilon_{[001]}$ correspondiente a la línea punteada azul que aparece en (a).

V.3. Efecto del grado de deformación de la capa activa

Se demuestra en el apartado anterior que la composición de las capas confinadoras (CCs) permite seleccionar la energía de emisión de los puntos cuánticos. En este sentido, las CCs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ han sido utilizadas con éxito para llevar hacia el espectro del rojo la emisión de puntos cuánticos, hasta alcanzar una longitud de onda de $1,3 \mu\text{m}$ [208-212]. No obstante, la existencia de múltiples mecanismos que pueden contribuir a este ajuste de la emisión* dificulta la evaluación de la relevancia de cada uno. *Seravalli et al.* demuestran en la referencia [213] que la deformación del QD puede ser tratada como un segundo parámetro independiente, además de la composición de las CCs. De esta forma es posible construir un modelo que permite fabricar sistemas nanoestructurados con emisión en todo el ancho de la ventana de $1,3$ a $1,5 \mu\text{m}$ [214]. La deformación se determina por el desajuste reticular f entre los QDs de InAs y las CCs, que se ajusta, para una composición x dada, por medio de la dependencia del espesor en la relajación parcial de la capa confinadora inferior (CCI), que crece de forma metamórfica sobre GaAs [215]. Por lo tanto, seleccionando adecuadamente el par de valores composición x y espesor d (que define el desajuste reticular f) de la CCI, es posible obtener emisión en la longitud de onda deseada (ver Figura V.13). El modelo es pseudo-fenomenológico, y se ha construido con el siguiente procedimiento (explicado detalladamente en [213]): a partir de datos estructurales de QDs medidos con AFM en muestras con QDs descubiertos, se calcula la energía de emisión resolviendo la ecuación de Schrödinger simplificada por el método de *Marzin et al.* [216]. Se mide experimentalmente la emisión de PL de las muestras cubiertas, y se observa que estos valores encajan con los calculados, siendo la mayor diferencia de 25 meV .

Fruto de este modelo de ingeniería de la deformación, publicada en la referencia [214], son las muestras estudiadas en este apartado. La serie la compone un total de tres muestras de puntos cuánticos de InAs/InGaAs, cuyos pares de valores composición – espesor se muestran en la Tabla V.5. Mediante un estudio de caracterización nano-estructural de las muestras podremos corroborar la bondad de algunas de las aproximaciones tomadas en el modelo, en especial de: (i) los efectos de segregación e interdifusión de elementos durante el crecimiento de la CC superior (CCS) son despreciables y (ii)

* reducción de la deformación del QD, disminución de las bandas de discontinuidad que confina portadores en el QD, aumento del tamaño de QD, y cambio de la composición efectiva del QD.

los QDs permanecen invariables en dimensiones y composición tras la deposición de la CCS. Además, la identificación de imperfecciones en las muestras conducirá a proponer mejoras en el proceso de crecimiento.

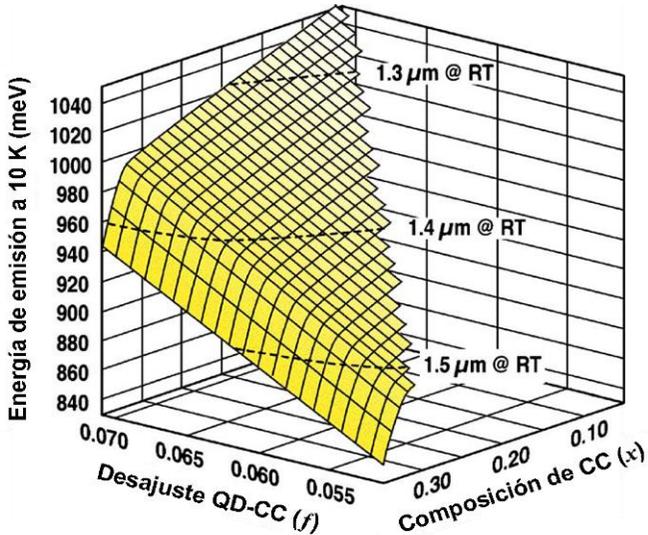


Figura V.13: Energía de emisión PL a 10 K calculada como función del desajuste reticular f y la composición x de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en la CC. Las líneas rayadas representan los pares $x - f$ que resultan en una emisión a temperatura ambiente de 1,3, 1,4 y 1,5 μm . Gráfico tomado de la referencia [214].

Tabla V.5: Identificador de las muestras tratadas en el apartado V.3, contenido en In (x) y espesor de la CCI (d), y valor correspondiente de desajuste entre CCI y QD (f).

| Id. Muestra | x | d (nm) | f |
|-------------|------|----------|------|
| IN9 | 0,09 | 1000 | 6,74 |
| IN18 | 0,18 | 31 | 7,08 |
| IN31 | 0,31 | 1000 | 5,04 |

Las estructuras se crecieron sobre GaAs (100) y consisten en: (i) una capa amortiguadora de defectos de 100 nm de espesor, crecido por MBE a 490 °C; (ii) una CCI de composición $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y espesor d , crecido por MBE a 490 °C; (iii) 3 MC de InAs QDs crecidas por ALMBE a 460 °C; y (iv) una CCS de 20 nm de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, crecida por ALMBE a 360 °C. Un esquema sobre la estructura y el crecimiento de estas muestras se presenta en la Figura V.14.

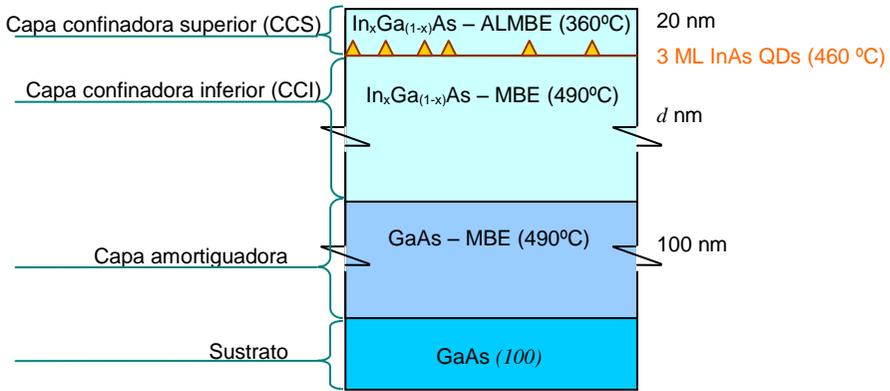


Figura V.14: Esquema de la estructura y de las condiciones de crecimiento de las muestras estudiadas en el apartado V.3.

V.3.1. Caracterización estructural por STEM y comparación con medidas AFM.

Como se ha mostrado en apartados anteriores de esta tesis, el proceso de recubrimiento de nanoestructuras con la capa confinadora, necesaria para la emisión fotónica, va unido a procesos de intercambio iónico y/o segregación. Aunque se prevé una limitación de estos mecanismos por el hecho de utilizar una temperatura baja para el crecimiento de la CCS, es de esperar encontrar una variación de las dimensiones de los QDs tras el recubrimiento.

Con la intención de observar este posible cambio de dimensiones, mejorando la resolución espacial, se han adquirido imágenes de contraste Z en alta resolución de las tres muestras de la serie, y se ha medido la altura y el diámetro de las proyecciones de los QDs. En la Figura V.15 se muestran algunas de estas imágenes, y el resumen de los resultados se presenta en la Tabla V.6.

Tabla V.6: Medidas estructurales obtenidas a partir de imágenes HAADF-STEM y comparación con las medidas de QDs descubiertos adquiridas por AFM.

| muestra | <i>h</i> (nm) | | <i>d</i> (nm) | | muestreo STEM |
|---------|---------------|-----------|---------------|------------|------------------|
| | STEM | AFM | STEM | AFM | |
| IN9 | 6,00 ± 0,94 | 3,9 | 14,28 ± 3,58 | 20,4 | 17 |
| IN18 | 6,39 ± 1,76 | 4,2 ± 1,0 | 16,05 ± 4,89 | 21,0 ± 4,0 | 14 |
| IN31 | 3,80 ± 0,62 | 4,1 | 23,66 ± 3,71 | 22,0 | 3 |

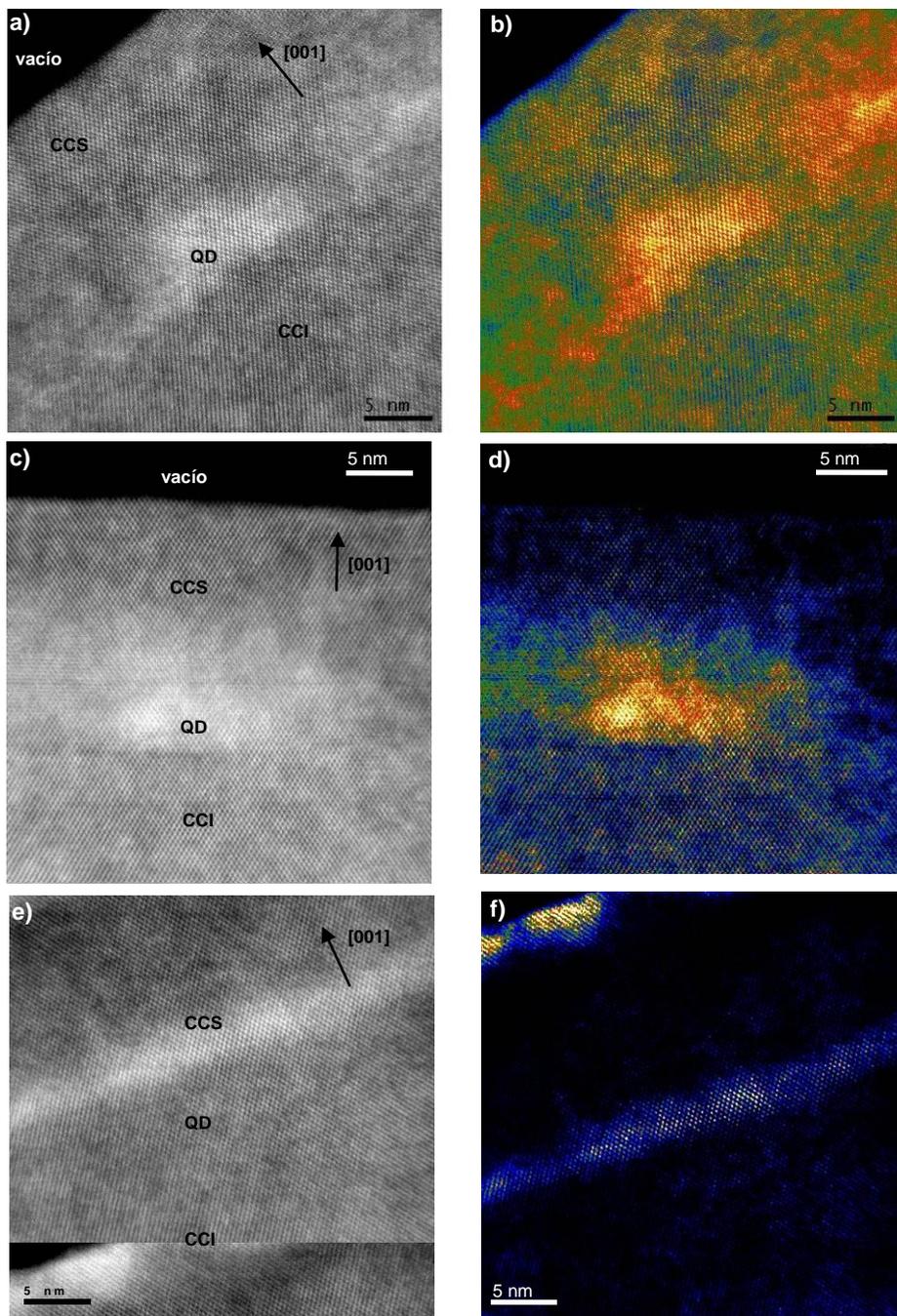


Figura V.15: Imágenes de contraste Z ((a),(c) y (e)) y las mismas imágenes contrastadas con escala de color para una mejor visualización de los QDs ((b), (d) y (f)), correspondiente a las muestras IN9 ((a) y (b)), IN18 ((c) y (d)) e IN31 ((e) y (f)).

Si se comparan estas medidas de STEM de QDs enterrados con las de AFM de QDs descubiertos (Tabla V.6), encontramos que en las medidas STEM:

- (i) Los valores de altura son sensiblemente mayores (por encima del 50%) en las muestras IN9 e IN18. Las contribuciones a este efecto son:
 - El hecho de incluir en la medida STEM la capa de mojado, que considerando las dimensiones de esta como el valor del espesor crítico, esta contribución es de 1,6 MC (0,48 nm). Esto contribuye a un aumento del 11% en el valor de la altura.
 - Procesos de intercambio In/Ga.
 - Menor resolución en medidas de AFM.
- (ii) En la muestra IN31 hay una reducción drástica en la altura con respecto a IN9 e IN18, mientras que las medidas de AFM muestran un ligero incremento. Se observa también un incremento en el espesor de la capa de mojado, que dificulta la distinción entre esta y los QDs.
- (iii) Los diámetros proyectados de las muestras IN9 e IN18 son menores en general que los valores de diámetro medio medido por AFM.
- (iv) Un incremento importante en el diámetro proyectado al aumentar x , mientras que este incremento no es tan importante en las medidas por AFM.
- (v) Se observa una correspondencia entre el aumento brusco del diámetro de los QDs de la muestra IN31 y la disminución de la energía de emisión PL, que se observa en la Figura V.16.

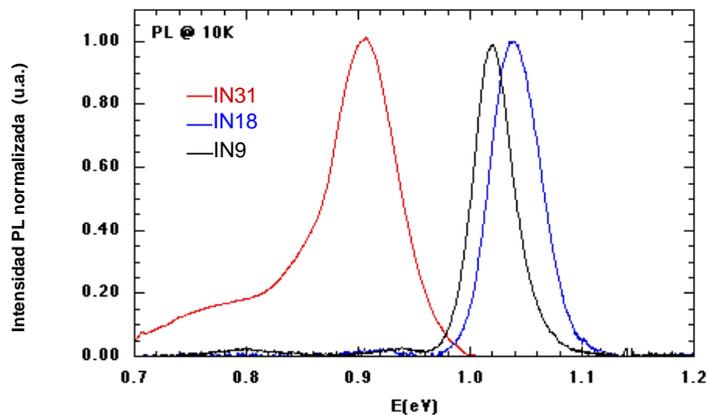


Figura V.16: Espectro de fotoluminiscencia a una temperatura de 10 K, de las muestras estudiadas en este apartado.

V.3.2. Medidas analíticas de composición de QD

Se han adquirido imágenes de espectros de pérdida de energía de electrones (SI-EELS) en puntos cuánticos de todas las muestras, pero debido a la deposición de hidrocarburos durante la adquisición (ver II.3.4.4) el análisis composicional resultó exitoso solamente en dos de ellos, ambos correspondientes a la muestra IN18. Aunque no se dispongan de mapas de composición SI-EELS de todas las muestras, es de esperar que estos no difieran mucho en su distribución cualitativa, ya que el crecimiento es el mismo, y por ende, los procesos de intercambio iónico y segregación serán parecidos. Ambos mapas (Figura V.17) muestran un QD con núcleo poco enriquecido en Ga (mínimo en torno al 35%), y por tanto, con alta concentración de In. Este valor de concentración de Ga está muy por debajo del presentado por *Galluppi et al.* [129] para muestras similares.

Teniendo en cuenta que lo que estamos observando en el caso de SI-EELS son imágenes proyectadas de un QD tridimensional, que está rodeado por parte de la CCS de InGaAs, parte del Ga registrado en los espectros proviene de esta capa, y no del QD, dando consistencia a la aproximación de QD rico en In que se toma para el cálculo del PL en el modelo de la Figura V.13.

V.3.3. Calidad de las heteroestructuras

Aunque la técnica HAADF-STEM no es la más adecuada para la caracterización de la calidad cristalina de epicapas, sí es posible observar contrastes debido a defectos estructurales [217]. Como se observa en la Figura V.18, las capas presentan una alta homogeneidad en general, aunque ésta empeora a medida que aumenta el contenido en In, x , en las CC. La Figura V.18 (c) muestra defectos en la CCI de $\text{In}_{0,31}\text{Ga}_{0,69}\text{As}$ que parten de la zona cercana a la intercara con la capa amortiguadora de GaAs. Estos defectos aparecen en IN31 por el mayor desajuste existente entre su CCI y el GaAs. La presencia de defectos está de acuerdo con el estudio de fotoluminiscencia, ya que la emisión de esta muestra (IN31) a temperatura ambiente es muy débil, como consecuencia del carácter no radiativo de estas zonas dislocadas [213].

Donde sí presenta una gran ventaja esta técnica, es en la identificación de zonas locales de cambios de concentración. Trazando un perfil de intensidad a lo largo de la CCS encontramos una serie de bloques de mayor intensidad que sobresalen de la intensidad del fondo (Figura V.19). Al tratarse de cambios muy locales, es descartable que este aumento del contraste se deba a un incremento local del espesor, que no sería esperable según el método de preparación de muestras TEM aplicado, y cuya tendencia de variación se observa claramente en el perfil. Por tanto, se deduce que estos cambios de intensidad están

asociados a zonas ricas en In. Como se muestra en la Tabla V.7, la densidad de estas zonas con forma de columna es mayor en la muestra IN18 que en la IN9, no registrándose ninguna a lo largo de una zona amplia de la CCS de la muestra IN31. Este tipo de figuras ha sido reportada en la literatura en sistemas parecidos, identificándolos con separaciones laterales de fase inducidas por la deformación de la CCS [218].

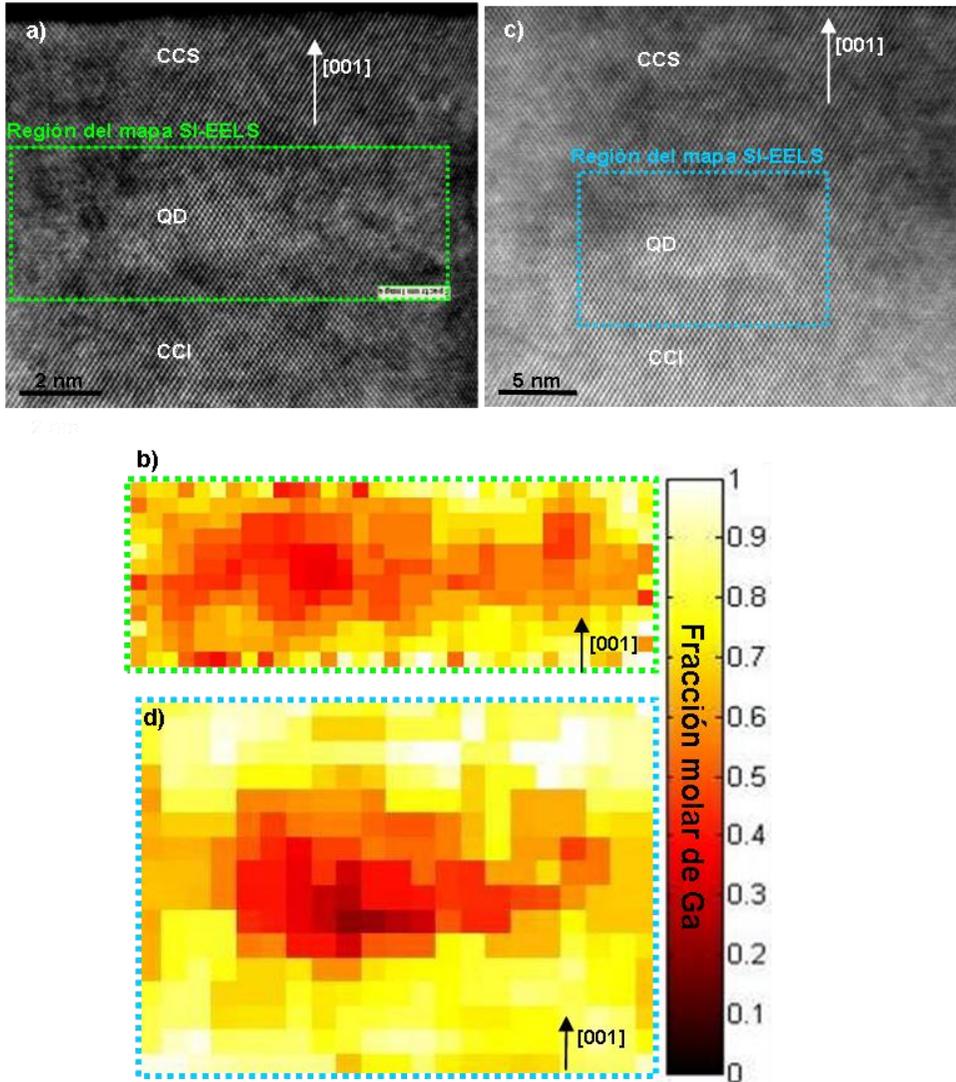


Figura V.17: Imágenes HAADF ((a) y (c)) de la muestra IN18, donde se señalan las zonas en las que se ha analizado la composición por SI-EELS. (b) y (d) representan mapas de Ga de dos QDs resultantes del análisis de las imágenes de espectros, correspondientes a las zonas mostradas en (a) y (c) respectivamente.

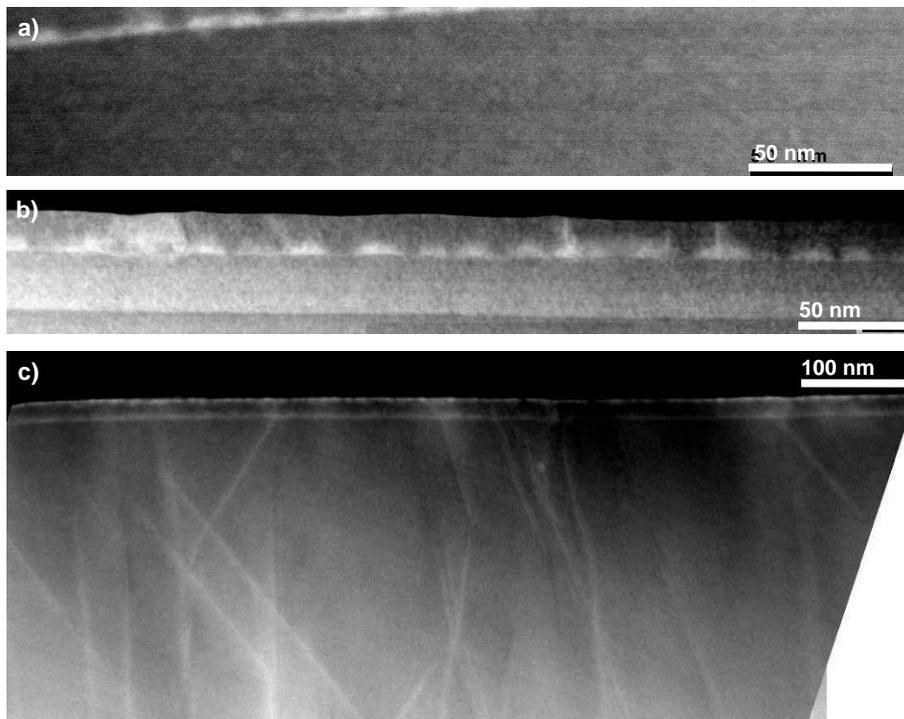


Figura V.18: Imágenes de contraste Z de las muestras IN9 (a), IN18 (b) e IN31 (c).

Tabla V.7: Resumen del recuento del número de zonas ricas en In en la CCS, longitud de muestreo, y densidad lineal.

| muestra | nº columnas ricas en In | longitud de muestreo (nm) | densidad lineal (cm⁻¹) |
|----------------|--------------------------------|----------------------------------|--|
| IN9 | 4 | 313,04 | 1,28E+05 |
| IN18 | 6 | 343,46 | 1,75E+05 |
| IN31 | 0 | >850 | 0 |

Otro aspecto a destacar del análisis de la calidad de las capas es la presencia de una zona superficial con un mayor contraste en la muestra IN31. Ésta zona sólo aparece en esta capa, y puede ser debido a la presencia de In como resultado del intercambio superficial con átomos de Ga adyacentes durante el crecimiento del GaAs de la CCS [219,220]. Este efecto puede ser el causante de la diferencia de medidas AFM-STEM de la altura de los QDs de esta muestra (párrafo (ii) de V.3.1), donde parte del material de éstos ha migrado a la superficie durante el recubrimiento, reduciendo la altura de los mismos.

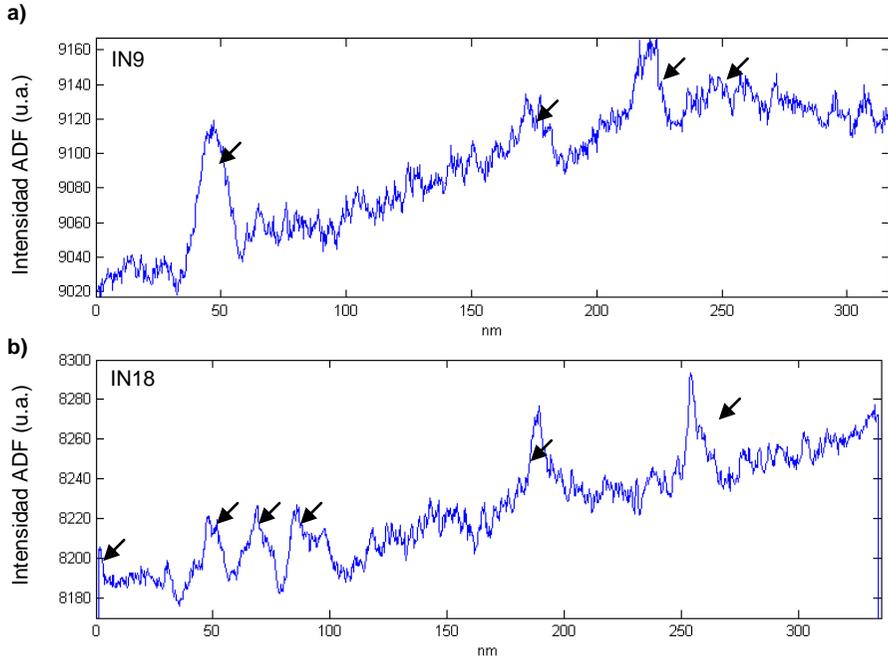


Figura V.19: Perfiles de intensidad trazados en la CCS de las muestras IN9 (a) e IN18 (b).

V.4. Efecto del uso de sustratos con altos índices de Miller

La inmensa mayoría de semiconductores III-V autoensamblados estudiados han sido crecidos sobre sustratos con la orientación convencional $[001]$, obteniéndose materiales de alta calidad. Para obtener dispositivos que cumplan los requisitos que demanda la tecnología se precisa un control de la forma, distribución y densidad de los puntos cuánticos.

Una proporción importante de las propiedades de los semiconductores dependen de su orientación cristalográfica. Es por esto que las superficies con alto índice de Miller y su influencia sobre las propiedades de los puntos cuánticos sean temas de interés y objeto de recientes estudios. Sangster [221] sugirió que las superficies $\{311\}$ son adecuadas para el crecimiento de cristales. Esta superficie tiene potencial químico distinto a las de uso más extendido como $\{001\}$ y $\{111\}$, lo que repercute en la reacción con especies diferentes. La capacidad del GaAs con superficie orientada en $(311)B$ para ser sustrato de heteroestructuras la hace una alternativa atractiva, justificando un análisis de las propiedades en función de la orientación del sustrato [222,223].

En este apartado se estudia el efecto de la orientación $(311)B$ del sustrato GaAs en las propiedades estructurales de los puntos cuánticos crecidos sobre el mismo. Las muestras han sido crecidas por MBE en el *School of Physics and Astronomy* de la Universidad de Nottingham (Reino Unido), siguiendo la estructura y las condiciones de crecimiento descritas en la Figura V.20. Para el estudio se han tomado imágenes en eje de zona $\langle 011 \rangle$ de muestras preparadas en visión plana (Figura V.21b).

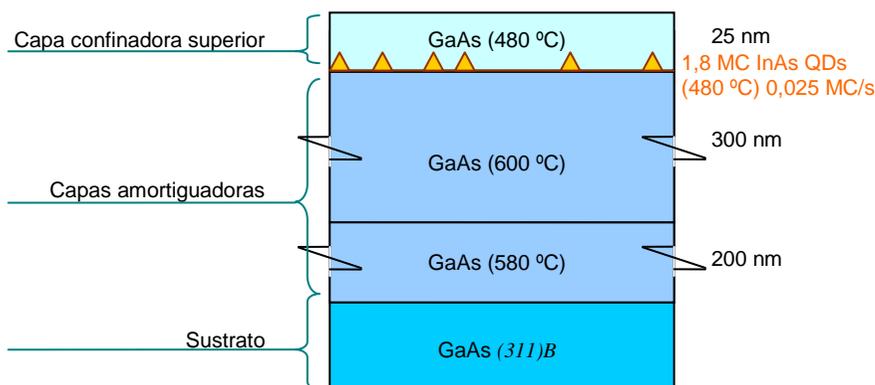


Figura V.20: Esquema de la estructura de las muestras de puntos cuánticos de InAs/GaAs con orientación $(311)B$ estudiadas en el apartado V.4. Se detalla para cada capa la composición, la temperatura de crecimiento (entre paréntesis), así como el espesor.

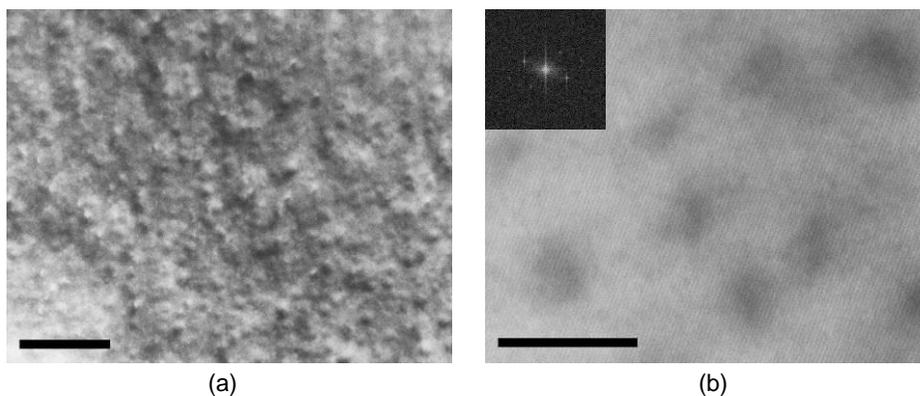


Figura V.21: Imagen TEM tomada en condiciones de dos haces en campo brillante con la reflexión 002 (a) y en eje $\langle 011 \rangle$ en condiciones de alta resolución (b) de la muestra de puntos cuánticos de InAs crecidos sobre sustratos de GaAs $(311)B$. La transformada de Fourier de esta última se muestra en la esquina superior izquierda. Las escalas son de 50 nm y 10 nm respectivamente.

La Tabla V.8 muestra el resultado del análisis de las micrografías de alta resolución (equivalentes a la de la Figura V.21b), donde se recuenta el área de los contrastes oscuros correspondientes

a los puntos cuánticos. A partir de estos valores de superficie de QDs se calcula el diámetro equivalente, considerando que los puntos tienen proyecciones circulares. Se ha analizado un área de 6.370 nm^2 , contabilizando un total de 62 puntos. Las frecuencias de estos datos se representan frente al diámetro equivalente en la Figura V.22.

Tabla V.8: Resultado del estudio estadístico de las áreas de las micrografías ocupadas por contrastes debido a puntos cuánticos.

| Rango de áreas (nm^2) | Marca de clase (nm^2) | Frecuencia | Diámetro equiv. (nm) |
|----------------------------------|----------------------------------|------------|----------------------|
| <7,5 | 5 | 4 | 2,5 |
| 7,5-12,5 | 10 | 15 | 3,6 |
| 12,5-17,5 | 15 | 19 | 4,4 |
| 17,5-22,5 | 20 | 10 | 5,0 |
| 22,5-27,5 | 25 | 8 | 5,6 |
| 27,5-32,5 | 30 | 4 | 6,2 |
| >32,5 | 35 | 2 | 6,7 |

Comparativamente con la muestra de InAs/GaAs (001) del apartado V.2 (AL0), los resultados obtenidos con la orientación (311)B son muy prometedores, ya que se consigue una densidad 8 veces mayor ($9 \cdot 10^{11} \text{ puntos} \cdot \text{cm}^{-2}$) con puntos cuánticos mucho menores (una media de 4,6 nm frente a 24 nm), lo que en condiciones óptimas debería producir una luz mucho más intensa (mayor densidad de centros emisores) y monocromática (menor posibilidad de dispersión de tamaños de QDs).

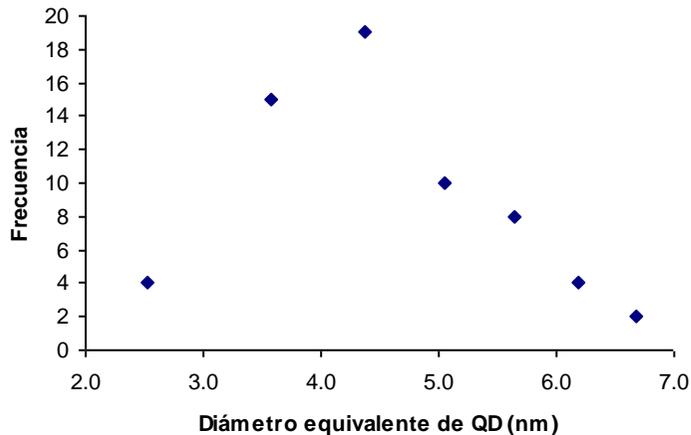


Figura V.22: Histograma de tamaños de puntos cuánticos, medidos como diámetro equivalente a partir del área del contraste debido al punto cuántico y suponiendo puntos con proyecciones circulares.

Sin embargo, al observar el espectro de fotoluminiscencia (Figura V.23), el ancho de pico es muy elevado ($>0,1$ eV) y la intensidad de la señal no es muy buena (del orden de la que produce el sustrato de GaAs sin nanoestructuras). Esto es debido posiblemente a que (i) no todos los puntos formados son emisores eficientes y (ii) existe una distribución de tamaño de puntos muy amplia. Una solución a estos problemas se presenta en el siguiente apartado.

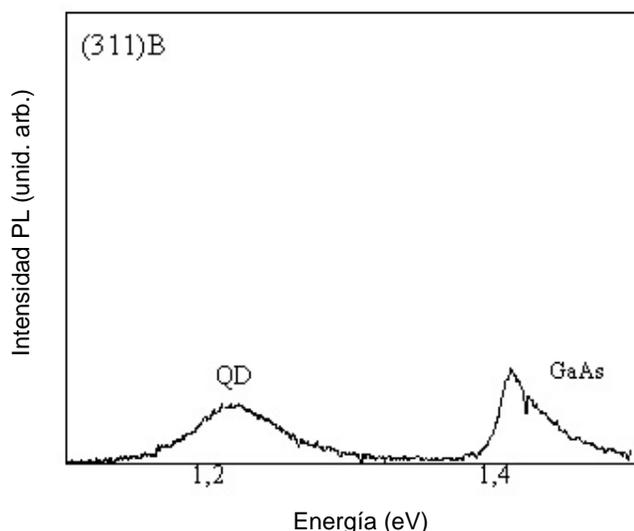


Figura V.23: Espectro de fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente de la heteroestructura de puntos cuánticos de InAs/GaAs crecidas sobre GaAs (311)B.

V.5. Efecto de la interrupción del crecimiento

En este apartado se han investigado los efectos que produce la interrupción del crecimiento sobre las propiedades estructurales de puntos cuánticos autoensamblados crecidos sobre sustratos de GaAs (311)B y su influencia en las variaciones de las propiedades ópticas de estas estructuras. Para ello se han tomado imágenes en condiciones de dos haces, con $g = 220$ cercano al eje de zona $\langle 113 \rangle$ de muestras preparadas en visión plana (Figura V.25).

La adquisición de imágenes CTEM de secciones planas de muestras crecidas en superficies $\{311\}$ acarrea una complicación adicional, como es la búsqueda de las mejores condiciones que permitan un contraste suficiente para la caracterización. En primer lugar se pensó que lo más conveniente era inclinar la muestra hasta situarse cercano al eje de zona $\langle 011 \rangle$, y trabajar en campo oscuro excitando la reflexión 002 . Esto requería un alto ángulo de inclinación de la muestra (ver Figura V.24). No obstante, se observó que era posible excitar la reflexión 220 cerca del eje $\langle 113 \rangle$ y visualizar las

debido a la interrupción (Figura V.25b). En la muestra S40 los puntos son manifiestamente mayores en comparación con la muestra de referencia (S0). Sin embargo, no se observan cambios apreciables en Φ_{QD} en S80 con respecto a la S40, aunque el tiempo de interrupción fuese mayor. Las diferencias menores entre estas dos muestras no pueden distinguirse con fiabilidad a partir de las imágenes, debido a las limitaciones intrínsecas del contraste de puntos cuánticos en campo brillante. Se observa que con tiempo de interrupción $\tau_i = 120$ s, Φ_{QD} es exageradamente elevado en ciertas islas, posiblemente debido a una aglomeración entre puntos menores, y su tamaño varía entre 4 y 6 veces el tamaño de los QDs menores.

Estos resultados concuerdan con los datos ópticos correspondientes a esta serie de muestras. En la Figura V.26 se comparan los espectros de PL a temperatura ambiente de las muestras con distintos tiempos de interrupción y con la muestra de referencia. La señal fotoluminiscente a temperatura ambiente de la muestra de referencia (S0) tiene su máximo en 1.219 eV. La interrupción del crecimiento resulta en un claro movimiento hacia el rojo, además de producir un incremento destacado en la intensidad con respecto a S0. El movimiento a energías menores observado entre las muestras S80 y S40 sugiere que se ha producido un leve incremento en Φ_{QD} que no es lo suficientemente grande como para ser medido mediante TEM convencional. No obstante, cuando la interrupción pasa de 80 s a 120 s, se produce una saturación, observándose un movimiento de la señal luminiscente hacia el azul, con un pico más ancho y de menor intensidad. Así, los datos ópticos siguen una tendencia asociada a la densidad de puntos y al tamaño de los mismos. El movimiento hacia el rojo va asociado a la formación de puntos muchos mayores y mejor formados.

Se piensa que durante la interrupción aplicada tras depositar la capa tensada, se favorece la transferencia de átomos adyacentes hacia sitios de nucleación preferencial del plano de crecimiento, como bordes de escalones superficiales o puntos formados con anterioridad. Los puntos nuclean preferentemente en estos sitios y tienen tiempo para aumentar su tamaño hasta alcanzar un equilibrio, aunque este concepto de tamaño de equilibrio todavía está siendo debatido [224,225]. Así pues, aumentando τ_i se favorece la formación de puntos bien desarrollados, lo que conlleva un movimiento hacia el rojo de la banda correspondiente a los puntos cuánticos del espectro de PL.

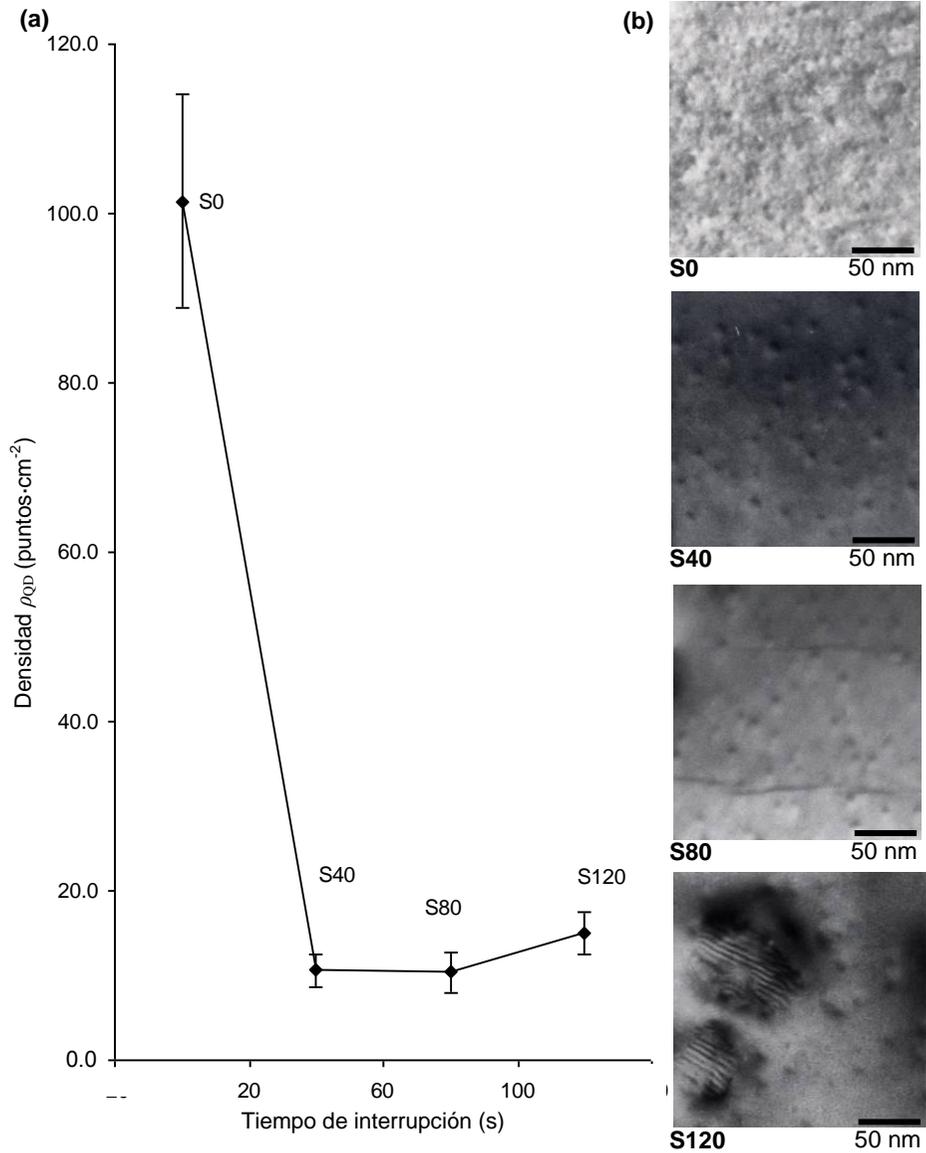


Figura V.25: **a)** Densidad de puntos. **b)** Imágenes TEM en visión frontal tomadas en condiciones de dos haces con $g = 220$ cerca del eje de zona $\langle 113 \rangle$ de las muestras S0, S40, S80 y S120.

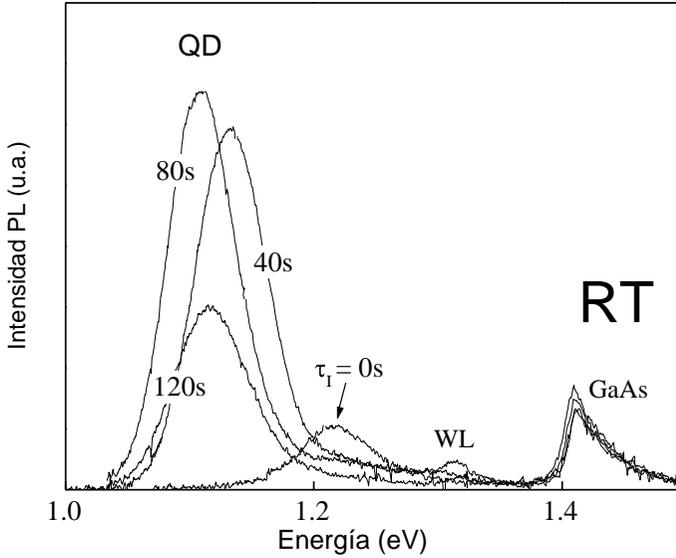


Figura V.26: Espectro de fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente de las heteroestructuras InAs/GaAs crecidas sobre GaAs (311)B con distintos tiempos de interrupción del crecimiento.

Se ha llevado a cabo una investigación más profunda en las muestras S120 para entender el ensanchamiento y la reducción del pico de intensidad observado en el espectro de PL. La Figura V.27a es una imagen TEM tomada en el eje $\langle 110 \rangle$, que demuestra la coexistencia de dos tipos de motivos, es decir, puntos cuánticos pequeños coexisten con islas mayores (>50 nm). Estas islas se sitúan en áreas donde la superficie no es plana. Realizando HRTEM sobre varios puntos grandes en el eje $\langle 110 \rangle$, se observa que dichos puntos contienen muchos defectos (Figura V.27b), resultando una evidencia directa de lo que propuso Suzuki et al [226]. El detalle ampliado (Figura V.27c) muestra que los defectos planares se sitúan en los planos $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ y $(11\bar{1})$, formando ángulos de 100° y 30° respecto al plano basal $(3\bar{1}\bar{1})$. Por lo tanto, cuando $\tau_i = 120$ s el tamaño de los puntos aumenta, apareciendo un proceso de coalescencia de los puntos acompañado de su relajación plástica mediante la generación de defectos planares. Las depresiones en la capa superior sobre las islas incoherentes son probablemente debidas al hecho de que éstas se encuentran en un estado avanzado de relajación, y el potencial químico para formar enlaces sobre esta capa es mayor.

Por lo tanto, un aumento del tiempo de interrupción es en principio beneficioso ya que permite una mayor difusión de átomos adyacentes y la formación de puntos mayores, aunque hay un límite en el que los puntos exceden un tamaño crítico y pasan a ser defectuosos, produciendo un movimiento de la señal fotoluminiscente hacia el azul en los tiempos de interrupción más altos.

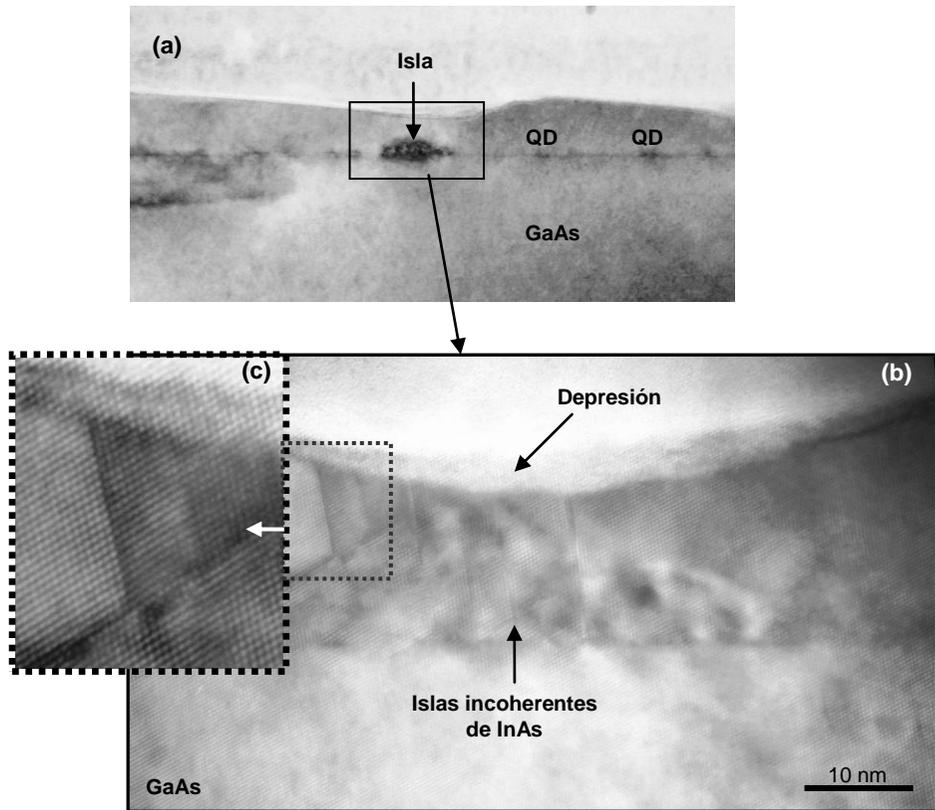


Figura V.27: (a) Imagen TEM de campo brillante convencional tomada cerca del eje $\langle 110 \rangle$ en sección transversal de la heteroestructura InAs/GaAs correspondiente a la muestra S120. Se observa claramente una distribución bimodal de tamaños de puntos. (b) Imagen de alta resolución en el eje de zona $\langle 110 \rangle$ que muestra un punto grande de la muestra S120 asociado a una depresión de la superficie. (c) Detalle de los defectos planares en alta resolución.

CAPÍTULO VI:

Conclusiones

| | |
|--|-----|
| VI.1. Contribución al desarrollo de una metodología cuantitativa de la composición a nivel nanométrico | 143 |
| HAADF-STEM como herramienta de análisis químico cuantitativo..... | 143 |
| El parámetro R relacionado con la composición x | 143 |
| Relación lineal entre R y x en imágenes experimentales.... | 143 |
| Relación no lineal entre R y x en imágenes simuladas | 144 |
| Los R_s son mucho mayores que los R_e | 144 |
| El coeficiente de fondo B_i | 144 |
| Conclusión final..... | 144 |
| VI.2. Hilos cuánticos de InAs/InP(001) y su proceso de formación | 144 |
| Relajación elástica de las terrazas superiores de escalones superficiales..... | 144 |
| Nucleación preferencial de QWRs en terrazas superiores de escalones superficiales..... | 144 |
| Observación directa de escalones de altura atómica | 145 |
| Cambio morfológico de los QWRs durante su crecimiento..... | 145 |
| Relajación elástica debido a la aparición de nanoestructuras | 145 |

| | |
|--|-----|
| Las facetas (001) de QWRs iniciales como sitios preferentes de crecimiento adicional | 145 |
| Flujo neto de átomos superficiales | 145 |
| Segregación del As en la capa confinadora superior | 145 |
| Evidencia de dinamismo en la capa de mojado | 146 |
| QWRs altamente concentrados en As..... | 146 |
| Distribución asimétrica del As..... | 146 |
| VI.3. Puntos cuánticos de InAs/GaAs y estudio de parámetros para su diseño | 146 |
| VI.3.1. Efecto de la adición de Aluminio en las capas confinadoras..... | 146 |
| El aluminio de las capas confinadoras empeora la calidad cristalina | 146 |
| El método de Pares de Picos aplicado a QDs..... | 146 |
| La teoría elástica anisotrópica por elementos finitos aplicado a QDs | 147 |
| FEM y Pares de Picos, herramientas útiles..... | 147 |
| VI.3.2. Efecto del grado de deformación de la capa activa..... | 148 |
| Aumento de la altura de QDs tras el recubrimiento..... | 148 |
| Correlación entre x y diámetro QDs | 148 |
| QDs altamente concentrados en In | 148 |
| Empeoramiento de la calidad de las capas con el aumento de x | 148 |
| VI.3.3. Efecto del uso de sustratos con altos índices de Miller..... | 148 |
| Mayor densidad de islas con sustratos GaAs (311)B..... | 148 |
| Distribución de tamaños amplia..... | 148 |
| VI.3.4. Efecto de la interrupción del crecimiento..... | 149 |
| QDs más desarrollados | 149 |
| Saturación del crecimiento..... | 149 |

A continuación se resumen las conclusiones derivadas del análisis y discusión de los resultados de la investigación de la presente Tesis Doctoral.

VI.1. Contribución al desarrollo de una metodología cuantitativa de la composición a nivel nanométrico

De la caracterización por HAADF-STEM con microscopios con aberración corregida de heteroepitaxias de $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}/\text{InP}$, y del análisis detallado de las imágenes adquiridas, junto con la ayuda de técnicas de simulación de las mismas, se concluye lo siguiente:

HAADF-STEM como herramienta de análisis químico cuantitativo

Las imágenes HAADF-STEM de estructuras semiconductoras cristalinas de aleaciones ternarias $\text{AB}_x\text{C}_{(1-x)}$ adquiridas en condiciones que permitan la distinción entre columnas aniónicas y catiónicas tienen información química que, debidamente procesada, puede ser extraída para analizar de forma cuantitativa la composición del material observado.

El parámetro R relacionado con la composición x

Es posible definir un parámetro relacionado con la intensidad medida en las imágenes HAADF-STEM, que sea característico para cada composición, x , con baja dependencia del espesor de muestra. Se le ha denominado *Intensidad Integrada Normalizada*, R , y se define como el cociente entre la intensidad integrada en una celda unidad, o de un área de ella con mayor sensibilidad a la composición, de una imagen HAADF-STEM de la muestra de composición x , y la intensidad integrada del mismo área de la celda unidad de la composición de referencia, x_0 , presente en la misma imagen.

Relación lineal entre R y x en imágenes experimentales

Para una aleación $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$, las intensidades integradas normalizadas, R , de los píxeles de una imagen HAADF-STEM asociados a las columnas aniónicas (As/P) varían de forma lineal con la composición según describe la Ecuación III-2. Estas intensidades integradas normalizadas son poco dependientes del espesor de la muestra, y tienen una desviación máxima del 1,5%.

Relación no lineal entre R y x en imágenes simuladas

Calculando los coeficientes R de imágenes simuladas (R_s) de la misma forma que en las experimentales (R_e) se observa que éstos no son independientes del espesor de muestra.

Los R_s son mucho mayores que los R_e

Los R medidos en imágenes simuladas (R_s) son mucho mayores que los experimentales (R_e), debido a la fuerte señal de fondo presente en estas últimas, y que no predicen las simulaciones dinámicas.

El coeficiente de fondo B_i

Los coeficientes de fondo, B_i , son aquellos que cuantifican la señal de fondo de las imágenes HAADF-STEM experimentales, y permiten relacionar los parámetros R_e y R_s según la Ec. III-3, y sus valores para el caso de un espesor de muestra de 20 nm en una aleación $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$ son $B_0 = 8,80156$ y $B_1 = 1,04891$.

Conclusión final

Mediante la técnica HAADF-STEM, es posible la cuantificación de la composición de nanoestructuras como pozos cuánticos o hilos cuánticos, con resolución de columna atómica.

VI.2. Hilos cuánticos de $\text{InAs}/\text{InP}(001)$ y su proceso de formación

La caracterización realizada en los sistemas heteroepitaxiales de hilos cuánticos (QWRs) de InAs en los estadios iniciales de su crecimiento sobre sustrato de InP, sumada a las simulaciones del estado de tensión/deformación aplicando la teoría elástica anisotrópica mediante elementos finitos, y a la aplicación del método de cuantificación química desarrollado en el capítulo III, ha permitido alcanzar las siguientes conclusiones:

Relajación elástica de las terrazas superiores de escalones superficiales

Las terrazas superiores de escalones de altura diatómica de InAs crecidos sobre InP tienen una deformación positiva en el plano de crecimiento a lo largo de la dirección $[110]$, quedando expandido su parámetro de red.

Nucleación preferencial de QWRs en terrazas superiores de escalones superficiales

Durante las primeras etapas del proceso de crecimiento de QWRs, la expansión del parámetro de red experimentado por el InAs en las terrazas superiores de los escalones superficiales disminuye el

potencial químico para el crecimiento adicional de InAs en este sitio, convirtiéndose en lugar preferente de nucleación del hilo donde se inicia la transición 2D-3D.

Observación directa de escalones de altura diatómica

El uso de microscopios STEM con correctores de aberración permite la observación directa de escalones de escala diatómica sobre los que han crecido QWRs.

Cambio morfológico de los QWRs durante su crecimiento

Los QWRs experimentan durante su crecimiento un cambio morfológico acusado, no sólo en su longitud, sino también en su sección transversal, que se ve modificada por una disminución de la anchura, un aumento de la altura y un cambio en el predominio de las facetas laterales (*114*) en detrimento de la faceta superior (*001*).

Relajación elástica debido a la aparición de nanoestructuras

La energía elástica total del sistema se ve reducida por el hecho de generar nanoestructuras tridimensionales, cuyas superficies permiten la relajación por deformación. Esta relajación se estima, para el caso de la muestra S27, en un 15,5%.

Las facetas (001) de QWRs iniciales como sitios preferentes de crecimiento adicional

Sobre la faceta superior (*001*) de QWRs iniciales la energía elástica es menor que en la capa de mojado, convirtiéndose en lugar preferente de crecimiento adicional. Esto explica la evolución de la forma de los QWRs observada, donde la faceta (*001*) se ve reducida a lo largo del crecimiento.

Flujo neto de átomos superficiales

La variación en el potencial químico de la superficie de crecimiento de un sistema con QWRs provoca una corriente superficial neta de átomos que migran hacia la faceta superior de los QWRs, para aumentar su altura, y hacia fuera de la nanoestructura, para generar nuevos QWRs.

Segregación del As en la capa confinadora superior

El As depositado en la capa de mojado de InAs sufre una segregación durante la deposición de la capa confinadora superior de InP, registrándose presencia de este átomo a lo largo de 10-12 monocapas, siendo la deposición menor de 3 monocapas.

Evidencia de dinamismo en la capa de mojado

Durante su crecimiento, los QWRs reciben átomos donados por las zonas adyacentes de la capa de mojado, quedando ésta más delgada. Esto se traduce en una reducción de la concentración máxima del As, tras la segregación producida durante el crecimiento de la capa superior de InP.

QWRs altamente concentrados en As

Desde sus inicios, los QWRs crecen con una concentración de As cercana al 100%.

Distribución asimétrica del As

El As queda distribuido en los QWRs iniciales de forma asimétrica. Esta asimetría se conserva durante el crecimiento.

VI.3. Puntos cuánticos de InAs/GaAs y estudio de parámetros para su diseño

La aplicación de las técnicas CTEM, HRTEM, HAADF-STEM y EELS, y el uso de herramientas como el *Método de Pares de Picos* para la determinación de la deformación y el *Método de los Elementos Finitos* para la simulación del estado de tensión-deformación, sobre sistemas heteroepitaxiales de puntos cuánticos (QDs) de InAs crecidos sobre sustratos de GaAs, en los que se han variado, respectivamente,

- (i) la composición de la capa confinadora,
- (ii) el grado de deformación de la capa activa,
- (iii) la orientación del sustrato, y
- (iv) el tiempo de interrupción del crecimiento,

ha dado lugar a las conclusiones que se detallan a continuación:

VI.3.1. Efecto de la adición de Aluminio en las capas confinadoras

El Al en las capas confinadoras empeora la calidad cristalina

La incorporación de Al en las capas confinadoras de las muestras de QDs de InAs crecidas sobre GaAs hace aumentar la densidad de defectos en la misma, causando un deterioro en la señal de fotoluminiscencia.

El método de Pares de Picos aplicado a QDs

El método de Pares de Picos para la determinación de la deformación de materiales a partir de imágenes de alta resolución (HRTEM) puede aplicarse a nanoestructuras como QDs, proporcionando resultados consistentes en una aproximación cualitativa. Tras la aplicación de

este método sobre las muestras de QDs de InAs crecidas sobre GaAs, con capas confinadoras de $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$, se concluye que:

- El máximo de deformación en la dirección de crecimiento, $\varepsilon_{[001]}$, se encuentra en el centro del QD, y su valor se estima en $0,058 \pm 0,015$.
- Los planos de la capa de mojado situados encima del QD están sometidos a una deformación $\varepsilon_{[001]}$ negativa, debido al cambio del parámetro reticular sobre el plano (001) causado por la relajación elástica del QD.
- La imagen de contraste de fase puede presentar contrastes que pueden identificarse de forma errónea como QDs, mientras que el mapa de deformación proporcionado por esta técnica facilita información más certera sobre la posición, el tamaño y la forma del QD.

La teoría elástica anisotrópica por elementos finitos aplicada a QDs

Los modelos de elementos finitos de sistemas de QDs, cuya geometría y composición se definen mediante caracterización de muestras reales, pueden utilizarse para aplicar la teoría elástica anisotrópica para medios continuos, dando lugar a resultados consistentes en una aproximación cualitativa. Tras la aplicación de este método sobre las muestras de QDs de InAs crecidas sobre GaAs, con capas confinadoras de $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$, se concluye que:

- El valor máximo de deformación en la dirección de crecimiento, $\varepsilon_{[001]}$, es de 0,064 y se sitúa en el centro del QD.
- Se encuentra una deformación mínima negativa en la región de la capa confinadora superior situada sobre el QD.
- En la zona donde la capa de mojado rodea al QD se produce una alta deformación, pudiendo dar lugar a la generación de defectos planares.

FEM y Pares de Picos, herramientas útiles

La correcta aplicación del Método de Pares de Picos y la teoría elástica anisotrópica por elementos finitos para, respectivamente, determinar y simular la deformación, permiten la localización de zonas críticas de deformación en QDs semiconductores, pudiendo predecir la generación de defectos, y constituyendo herramientas muy útiles para el diseño de dispositivos semiconductores.

VI.3.2. Efecto del grado de deformación de la capa activa

Aumento de la altura de QDs tras el recubrimiento

Durante el crecimiento de la capa de recubrimiento de InGaAs, el QD sufre un aumento de su altura original por encima del 50%, posiblemente debido a procesos de intercambio iónico In/Ga entre el QD y la capa de recubrimiento.

Relación de dependencia entre x y el diámetro de los QDs

Al aumentar la cantidad de In en las capas confinadoras de la estructura InAs QDs / $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$, aumenta el diámetro de los QDs, conservándose esta tendencia tras el recubrimiento de los mismos.

QDs altamente concentrados en In

Los QDs tras el proceso de recubrimiento muestran una distribución de composición con un núcleo con alto contenido en In, en ocasiones por encima del 65%, en contraposición a otras medidas presentadas por otros autores.

Empeoramiento de la calidad de las capas con el aumento de x

Las estructuras de InAs QDs / $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ presentan una alta homogeneidad y calidad cristalina, aunque ésta se deteriora al aumentar la concentración de In, x , en las capas confinadoras, provocando la aparición de zonas con forma de columna ricas en In, así como la aparición de defectos que nacen en la intercara entre la capa inferior de $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ y la capa amortiguadora de GaAs.

VI.3.3. Efecto del uso de sustratos con altos índices de Miller

Mayor densidad de islas con sustratos GaAs (311)B

En comparación con los sustratos con orientación convencional (001), el uso de sustratos de GaAs con orientación (311)B provoca la nucleación de un mayor número de islas cuando se deposita InAs.

Distribución de tamaños amplia

La distribución de tamaños de QDs en las muestras de InAs/GaAs (311)B es amplia, cubriendo el rango desde los 2 hasta los 7 nm en las áreas estudiadas. Esto causa un pico de emisión debido a QDs en el espectro de fotoluminiscencia muy ancho (mayor de 0,1 eV).

VI.3.4. Efecto de la interrupción del crecimiento

QDs más desarrollados

La interrupción del crecimiento tras la deposición de la capa de InAs conlleva la formación de puntos mayores y más desarrollados al favorecer la difusión de átomos adyacentes, provocando, en una primera etapa, el incremento de la intensidad de la señal así como un desplazamiento del espectro hacia el rojo.

Saturación del crecimiento

Cuando los QDs, durante la interrupción del su crecimiento, superan un tamaño crítico, pasan a ser defectuosos, produciéndose un movimiento de la señal fotoluminiscente hacia el azul.

Referencias

-
- [1] Cavalieri A L, Müller N, Uphues Th, Yakovlev V S, Baltuška A, Horvath B, Schmidt B, Blümel L, Holzwarth R, Hendel S, Drescher M, Kleineberg U, Echenique P M, Kienberger R, Krausz F y Heinzmann U 2007 Attosecond spectroscopy in condensed matter *Nature* **449** 1029-32
- [2] Cser L, Krexner G, Markó M, Sharkov I y Török Gy 2006 Direct observation of local distortion of a crystal lattice with picometer accuracy using atomic resolution neutron holography *Phys. Rev. Lett.* **97** 255501
- [3] Pennycook S J, Varela M, Hetherington C J D y Kirkland A I 2006 Materials advances through aberration corrected electron microscopy *Materials Research Bulletin* **31** 36-42
- [4] Varela M, Pennycook T J, Tian W, Mandrus D, Pennycook S J, Pena V, Sefrioui Z y Santamaria J 2006 Atomic scale characterization of complex oxide interfaces *J. Mater. Sci.* **41** 4389-93
- [5] Eigler D M y Schweizer E K 1990 Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope *Nature* **344** 524 -6
- [6] Hla S W 2005 Scanning tunneling microscopy single atom/molecule manipulation and its application to nanoscience and technology *J. Vac. Sci. Technol. B* **23** (4) 1351-60
- [7] Li X, Lin Y L, Chen H C y Roco M C 2007 Worldwide nanotechnology development: a comparative study of USPTO, EPO, and JPO patents (1976-2004) *J. Nanopart. Res.* **9** 977–1002
- [8] Hullmann A 2007 Measuring and assessing the development of nanotechnology *Scientometrics* **70** (3) 739-58
- [9] Fleming J A 1905 Instrument for converting alternating electric currents into continuous currents *United States Patent* No. 803.684
- [10] De Forest L 1908 Space Telegraphy *United States Patent* No. 879.532
- [11] Bardeen J y Brattain W H 1950 Three electrode circuit element utilizing semiconductive materials *United States Patent* No. 2.524.035
- [12] Kilby J S 1964 Miniaturized electronic circuits *United States Patent* No. 3.138.743
- [13] Kilby J S 1976 Invention of the integrated circuit *IEEE T Electron Dev.* **23** (7) 648-54
- [14] Einstein A 1917 Quantentheorie der Strahlung *Physikalische Zeitschrift* **18** 121-8
- [15] Maiman T H 1960 Stimulated optical radiation in Ruby *Nature* **187** 193-4
- [16] Hall R N, Fenner G E, Kingsley J D, Soltys T J y Carlson R O 1962 Coherent light emission from GaAs junctions *Phys. Rev. Lett.* **9** 366-8

- [17] Nathan M I, Dumke W P, Burns G, Dill Jr F H y Lasher G 1962 Stimulated emission of radiation from GaAs p-n junctions *Appl. Phys. Lett.* **1** (3) 62-4
- [18] Quist T M, Rediker R H, Keyes R J, Krag W E, Lax B, McWhorter A L y Zeigler H J 1962 Semiconductor maser of GaAs *Appl. Phys. Lett.* **1** (4) 91-2
- [19] Kroemer H 1963 A proposed class of heterojunction Injection Lasers *Proc. IEEE* **51** 1782-3
- [20] Alferov Zh I y Kazarinov R F 1963 Semiconductor laser with electric pumping *Certificado de inventor* n° 181737 *Patente* n° 950840 (en Rusia)
- [21] Alferov Zh I, Andreev V M, Korol'kov V I, Portnoi E L y Tret'yakov D N 1968 Coherent radiation of epitaxial heterojunction structures in the AlAs-GaAs system *Fiz. Tekh. Poluprovodn* **2** 1545 (*Sov. Phys. Semicond.* **2** 1289)
- [22] Kapron F P, Keck D B y Maurer R D 1970 Radiation losses in glass optical waveguides *Appl. Phys. Lett.* **17** 423-5
- [23] Cannon T C, Pope D L y Sell D D 1978 Installation and performance of Chicago lightwave transmission-system *IEEE Trans. Commun.* **COM-26** (7) 1056-60
- [24] Miya T, Terunuma Y, Osaka T y Miyoshita T 1979 Ultimate low-loss single-mode fiber at 1.55 μm *Electron. Lett.* **15** 106-8
- [25] Müller G 1991 InP - the basic material of integrated optoelectronics for fiber communication-systems *Physica Scripta* **T35** 201-9
- [26] Dupuis R D, Dapkus P D, Holonyak Jr. N, Rezek E A y Chin R 1988 Continuous, high-power operation of a strained InGaAs/AlGaAs quantum well laser *Appl. Phys. Lett.* **53** 2371-3
- [27] Hess K y Iafrate G 1992 Approaching the quantum limit *IEEE Spectrum* **29** (7) 44-9
- [28] Corcoran E 1990 Diminishing dimensions *Sci. Am.* **263** (5) 122-31
- [29] Likharev K K y Claeson T 1992 Single electronics *Sci. Am.* **266** (6) 80-5
- [30] Bandyopadhyay S y Nalga H S 2003 Quantum dots and nanowires (California, AMERICAN SCIENTIFIC PUBLISHERS)
- [31] Gutiérrez M, González D, Aragón G, Sánchez J J, Izpura I, Hopkinson M y García R 2002 Strain relaxation behavior of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ quantum wells on vicinal GaAs (111)B substrates *Appl. Phys. Lett.* **80** 1541-3
- [32] Sakaki H 1980 Scattering suppression and high-mobility effect of size-quantized electrons in ultrafine semiconductor wire structures *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** L735-8

- [33] Petroff P M, Gossard A C, Logan R A y Wiegmann W 1982 Toward quantum well wires: fabrication and optical properties *Appl. Phys. Lett.* **41** 635-7
- [34] Arakawa Y, Vahala K, Yariv A y Lau K 1985 Enhanced modulation bandwidth of GaAlAs double heterostructure lasers in high magnetic fields: dynamic response with quantum wire effects *Appl. Phys. Lett.* **47** 1142-4
- [35] Kash K 1990 Optical properties of III–V semiconductor quantum wires and dots *J. Lumines.* **46 (2)** 69-82
- [36] Panish M B, Temkin H, Hamm R A y Chu S N G 1986 Optical properties of very thin GaInAs(P)/InP quantum wells grown by gas source molecular beam epitaxy *Appl. Phys. Lett.* **49** 164-6
- [37] Chou S T, Cheng K Y, Chou L J y Hsieh K C 1995 Ga_xIn_{1-x}As multiple-quantum-wire lasers grown by the strain-induced lateral-layer ordering process *Appl. Phys. Lett.* **66** 2220-2
- [38] Robach Y, Phaner M, Solère A, Gendry M y Porte L 1998 Strain-induced formation of self-assembled nanostructures in the epitaxial growth of InAs and GaAs on InP(001) *Appl. Phys. A* **66** S1031-4
- [39] Brault J, Gendry M, Grenet G, Hollinger G, Desières Y y Benyattou T 1998 Role of buffer surface morphology and alloying effects on the properties of InAs nanostructures grown on InP(001) *Appl. Phys. Lett.* **73** 2932-4
- [40] Li H, Wu J, Wang Z y Daniels-Race T 1999 High density InAs nanowires realized in situ on InP *Appl. Phys. Lett.* **75** 1173-5
- [41] González L, García J M, García R, Briones F y Martínez-Pastor J 2000 Influence of buffer-layer surface morphology on the self-organized growth of InAs on InP(001) nanostructures *Appl. Phys. Lett.* **76 (9)** 1104-6
- [42] Li Y F, Lin F, Xu B, Liu F Q, Ye X L, Ding D y Wang Z G 2001 Influence of growth conditions on self-assembled InAs nanostructures grown on (001)InP substrate by molecular beam epitaxy *J. Cryst. Growth* **223** 518-22
- [43] Gutiérrez H R, Cotta M A y De Carvalho M M G 2001 Faceting evolution during self-assembling of InAs/InP quantum wires *Appl. Phys. Lett.* **79** 3854-6
- [44] Fuster D, Gonzalez L, Gonzalez Y, Gonzalez MU y Martinez-Pastor J 2005 Size and emission wavelength control of InAs/InP quantum wires *J. Appl. Phys.* **98 (3)** 033502
- [45] Suárez F, Fuster D, González L, González Y, García J M y Dotor M L 2006 Self-assembled InAs quantum wire lasers on (001)InP at 1.6 μm *Appl. Phys. Lett.* **89** 091123

- [46] Suárez F, Fuster D, González L, González Y, García J M y Dotor M L 2007 $(\text{InP})_5/(\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As})_4$ short-period superlattices waveguides for InAs quantum wires lasers *J. Cryst. Growth* **306** (1) 16-21
- [47] Arakawa Y y Sakaki H 1982 Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current *Appl. Phys. Lett.* **40** 939-41
- [48] Tai K, Hayes T R, McCall S L y Tsang W T 1988 Optical measurement of surface recombination in InGaAs quantum well mesa structures *Appl. Phys. Lett.* **53** (4) 302-3
- [49] Lin H T, Rich D H, Konkar A, Chen P, Madhukar A 1997 Carrier relaxation and recombination in GaAs/AlGaAs quantum heterostructures and nanostructures probed with time-resolved cathodoluminescence *J. Appl. Phys.* **81** (7) 3186-95
- [50] Dilger M, Hohenstein M, Phillipp F, Eberl K, Kurtenbach A, Grambow P, Lehmann A, Heitmann D y Vonklitzing K 1994 Transmission electron-microscopy studies of GaAs/AlGaAs heterostructures regrown on patterned substrates *Semicond. Sci. Technol.* **9** 2258-62
- [51] Leonard D, Pond K y Petroff P M 1994 Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs *Phys. Rev. B* **50** (16) 11687-92
- [52] Chen P, Xie Q, Madhukar A, Chen L y Konkar A 1994 Mechanisms of strained island formation in molecular-beam epitaxy of InAs on GaAs(100) *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** (4) 2568-73
- [53] Oshinowo J, Nishioka M, Ishida S y Arakawa Y 1994 Highly uniform InGaAs/GaAs quantum dots (~15 nm) by metalorganic chemical vapor deposition *Appl. Phys. Lett.* **65** (11) 1421-3
- [54] Xie Q, Madhukar A, Chen P y Kobayashi N 1995 Vertically self-organized InAs quantum box islands on GaAs(100) *Phys. Rev. Lett.* **75** 2542 - 5
- [55] Bimberg D, Kirstaedter N, Ledentsov N N, Alferov Zh I, Kop'ev P S y Ustinov V M 1997 InGaAs-GaAs quantum-dot lasers *IEEE Select. Topics in Quantum Electron.* **3** 196-205
- [56] Reed M A, Randall J N, Aggarwal R J, Matyi R J, Moore T M y Wetsel A E 1988 Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure *Phys. Rev. Lett.* **60** 535
- [57] Chen S D, Chen Y Y y Lee S C 2005 Transverse-electric-field-enhanced response in InAs/AlGaAs/GaAs quantum-dot infrared photodetectors *Appl. Phys. Lett.* **86** (25) 253104
- [58] Tang S F, Chiang C D, Weng P K, Gau Y T, Luo J J, Yang S T, Shih C C, Lin S Y y Lee S C 2006 High-temperature operation normal incident 256 x 256 InAs-GaAs quantum-dot infrared photodetector focal plane array *IEEE Photon. Technol. Lett.* **18** (8) 986-8
- [59] Lundstrom T, Schoenfeld W, Lee H y Petroff P M 1999 Exciton Storage in Semiconductor Self-Assembled Quantum Dots *Science* **286** 2312-14

- [60] Kroutvar M, Ducommun Y, Finley J J, Bichler M, Abstreiter G y Zrenner A 2003 Wavelength selective charge storage in self-assembled InGaAs/GaAs quantum dots *Appl. Phys. Lett.* **83** (3) 443-5
- [61] Steele R 2005 Diode-laser market grows at a slower rate *Laser Focus World* **41** (2)
- [62] Yin Z y Tang X 2007 A review of energy bandgap engineering in III–V semiconductor alloys for mid-infrared laser applications *Solid-State Electron.* **51** (1) 6-15
- [63] Baby V, Chen L R, Doucet S y LaRochelle S 2007 Continuous-wave operation of semiconductor optical amplifier-based multiwavelength tunable fiber lasers with 25-GHz spacing *IEEE Select. Topics in Quantum Electron.* **13** (3) 764-9
- [64] Ichimura I, Maeda F, Osato K, Yamamoto K y Kasami Y 2000 Optical disk recording using a GaN blue-violet laser diode *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 937-42
- [65] Pan C L, Tsai S H, Pan R P, Sheu C R y Wang S C 1999 Tunable semiconductor laser with liquid crystal pixel mirror in grating-loaded external cavity *Electron. Lett.* **35** (17) 1472-3
- [66] McGuinness C D, Macmillan A M, Sagoo K, McLoskey D y Birch D J S 2006 Excitation of fluorescence decay using a 265 nm pulsed light-emitting diode: Evidence for aqueous phenylalanine rotamers *Appl. Phys. Lett.* **89** 063901
- [67] Matthews J W 1975 Epitaxial growth (Nueva York, ACADEMIC PRESS) vol. A
- [68] Maher D M, Fraser H L, Humphreys C J, Knoell R V, Bean J C 1987 Detection and measurement of local distortions in a semiconductor layered structure by convergent-beam electron diffraction *Appl. Phys. Lett.* **50** 574-6
- [69] Tersoff J y LeGoues F K 1994 Competing relaxation mechanisms in strained layers *Phys. Rev. Lett.* **72** 3570-3
- [70] Seifert W, Carlsson N, Miller M, Pistol M E, Samuelson L y Wallenberg L R 1999 In-situ growth of quantum dot structures by the Stranski-Krastanow growth mode *Prog. Cryst. Growth Charact.* **33** (4) 423-71
- [71] Stranski I N y Krastanow L 1938 Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Klasse Abt. IIb* **146** 797-810
- [72] Li Y y Chou H-M 2005 A Comparative Study of Electrical Characteristic on Sub-10-nm Double-Gate MOSFETs *IEEE T. Nanotechnol.* **4** (5) 645-7
- [73] Iwai H 2004 CMOS downsizing toward sub-10 nm *Solid State Electron.* **48** 497–503

- [74] Sugawara M, Yamamoto T y Ebe H 2007 Quantum-dot-based photonic devices *Fujitsu Sci. Tech. J.* **43 (4)** 495-501
- [75] Richards B P y Footner P K 1992 The role of microscopy in semiconductor failure analysis (Oxford, OXFORD UNIVERSITY PRESS)
- [76] O'Keefe M A, Hetherington C J D, Wang Y C, Nelson E C, Turner J H, Kisielowski C, Malm J O, Mueller R, Ringnalda J, Pan M y Thust A 2001 Sub-Angstrom high-resolution transmission electron microscopy at 300 keV *Ultramicroscopy* **89 (4)** 215-41
- [77] Nellist P D, Chisholm M F, Dellby N, Krivanek O L, Murfitt M F, Szilagyi Z S, Lupini A R, Borisevich A, Sides W H, Pennycook S J 2004 Direct sub-angstrom imaging of a crystal lattice *Science* **305** 1741
- [78] Cowley J M 1992 Electron Diffraction Techniques (Oxford, OXFORD UNIVERSITY PRESS)
- [79] Burke M G, Watanabe M, Williams D B y Hyde J M 2006 Quantitative characterization of nanoprecipitates in irradiated low-alloy steels: advances in the application of FEG-STEM quantitative microanalysis to real materials *J. Mater. Sci.* **41 (14)** 4512-22
- [80] Ustinov V M y Zhukov A E 2000 GaAs-based long-wavelength lasers *Semicond. Sci. Technol.* **15** R41-54
- [81] Sun G C, Mañez N, Zazoui M, Al-Ajili A, Davidson D W, O'Shea V, Quarati F, Smith K M, Chambellan D, Gal O, Pillot Ph, Lenoir M, Montagne J P, Bchetnia A y Bourgoin J C 2005 State of the art on epitaxial GaAs detectors *Nucl. Instrum. Methods A* **546** 140-7
- [82] Goldstein L, Glas F, Marzin J Y, Charasse M N y Le Roux G 1985 Growth by molecular beam epitaxy and characterization of the InAs/GaAs strained layers superlattices *Appl. Phys. Lett.* **47** 1099-1101
- [83] Cho A Y 1985 The technology and physics of molecular beam epitaxy vol. 1 Ed. E H C PARKER (Nueva York, PLENUM PRESS)
- [84] Franchi S, Trevisi G, Seravalli L y Frigeri P 2003 Quantum dot nanostructures and molecular beam epitaxy *Prog. Cryst. Growth and Charact.* **47** 166-95
- [85] Foxon C T 2003 Three decades of molecular beam epitaxy *J. Cryst. Growth* **251** 1-8
- [86] Cho A Y 1970 Morphology of epitaxial growth of GaAs by a molecular beam method - observation of surface structures *J. Appl. Phys.* **41** 2780-6
- [87] Cho A Y 1971 Film deposition by molecular-beam techniques *J. Vac. Sci. Technol.* **8** S31-8
- [88] Briones F y Ruiz A 1991 Atomic layer molecular beam epitaxy (ALMBE): growth kinetics and applications *J. Cryst. Growth* **111** 194-9

- [89] Varela M, Lupini A R, van Benthem K, Borisevich A Y, Chisholm M F, Shibata N, Abe E y Pennycook S J 2005 Materials characterization in the aberration-corrected scanning transmission electron microscope *Annu. Rev. Mater. Res.* **35** 539–69
- [90] Howie A 1979 Electron microscope: image contrast and localized signal selection techniques *J. Microsc.-Oxford* **117** 11-23
- [91] Pennycook S J, Berger S D y Culbertson R J 1986 Elemental mapping with elastically scattered electrons *J. Microsc.-Oxford* **144** 229-249
- [92] Nellist P D y Pennycook S J 1998 Accurate structure determination from image reconstruction in ADF STEM *J. Microsc.-Oxford* **190** 159-70
- [93] Pennycook S J y Jesson D E 1990 High-resolution incoherent imaging of crystals *Phys. Rev. Lett.* **64 (8)** 938-41
- [94] Egerton R F 1996 Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, segunda edición (Nueva York, PLENUM PRESS)
- [95] Jeanguillaume C y Colliex C 1989 Spectrum-image: the next step in EELS digital acquisition and processing *Ultramicroscopy* **28** 252-7
- [96] Hosoi J, Oikawa T, Inoue M, Kokubo Y y Hama K 1981 Measurement of partial specific thickness (net thickness) of critical-point-dried cultured fibroblast by energy analysis *Ultramicroscopy* **7 (2)** 147-53
- [97] Leapman R D, Fiori C E y Swyt C R 1984 Mass thickness determination by inelastic scattering in microanalysis of organic samples *Analytical Electron Microscopy* eds. D B Williams y D C Joy (San Francisco: San Francisco Press) pp 83-8
- [98] Lenz F 1954 Zur Streuung mittelschneller Elektronen in kleinste Winkel *Zeitschrift Fur Naturforschung Section A-A Journal Of Physical Sciences* **9 (3)** 185-204
- [99] Malis T, Cheng S C y Egerton R F 1988 EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM *J. Electron. Micr. Tech.* **8 (2)** 193-200
- [100] Binnig G, Quate C F y Gerber C 1986 Atomic force microscope *Phys. Rev. Lett.* **56 (9)** 930-3
- [101] Egerton R F, Li P y Malac M 2004 Radiation damage in the TEM and SEM *Micron* **35 (6)** 399-409
- [102] Isabell T C, Fischione P E, O'Keefe C , Guruz M U y Dravid V P 1999 Plasma cleaning and its applications for electron microscopy *Microsc. Microanal.* **5** 126–35
- [103] Khireddine A, Benmahammed K y Puech W 2007 Digital image restoration by Wiener filter in 2D case *Adv. Eng. Softw.* **38** 513-6
- [104] De Jong A F, Coene W y Van Dyck D 1989 Image processing of HRTEM images with non-periodic features *Ultramicroscopy* **27 (1)** 53-65

- [105] Wiener N 1949 Extrapolation, Interpolation and Smoothing of Stationary Time Series Ed. H CLOTH (Nueva York, TECHNOLOGY PRESS OF MIT AND JOHN WILEY)
- [106] Tanji T, Hashimoto H y Tomioka H 1982 Periodic images produced by random noise and a filter *Ultramicroscopy* **10 (3)** 281-3
- [107] Tillmann K, Lentzen M y Rosenfeld R 1999 Impact of strain relaxation induced local crystal tilts on the quantitative evaluation of microstructure by high-resolution transmission electron microscopy *Inst. Phys. Conf. Ser.* **164** 15-22
- [108] Bierwolf R, Hohenstein M, Phillipp F, Brandt O, Crook Ge y Ploog K 1993 Direct measurement of local lattice distortions in strained layer structures by HREM *Ultramicroscopy* **49 (1-4)** 273-85
- [109] Kret S, Ruterana P y Rosenauer A 2001 Extracting quantitative information from high resolution electron microscopy *Phys. Stat. Sol. B* **227** 247-95
- [110] Rosenauer A, Kaiser S, Reisinger T, Gebhardt W y Gerthsen D 1996 Digital analysis of high resolution transmission electron microscopy lattice images *Optik* **102 (2)** 63-69
- [111] Hýtch M J, Snoeck E y Kilaas R 1998 Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs *Ultramicroscopy* **74** 131-46
- [112] Galindo P L, Yáñez A, Pizarro J, Guerrero E, Ben T y Molina S I 2005 Strain mapping from HRTEM images *Microscopy of Semiconducting Materials (Oxford, UK, 2005)* ed A G Cullis (Bristol, UK) pp 191-4
- [113] Galindo P L, Kret S, Sanchez A M, Laval J Y, Yáñez A, Pizarro J, Guerrero E, Ben T and Molina S I 2007 The Peak Pairs algorithm for strain mapping from HRTEM images *Ultramicroscopy* **107** 1186-93
- [114] Pennycook S J, Rafferty B y Nellist P D 2000 Z-contrast Imaging in an Aberration-corrected Scanning Transmission Electron Microscope *Microsc. Microanalysis* **6 (4)** 343-52
- [115] Watanabe K, Yamazaki T, Hashimoto I y Shiojiri M 2001 Atomic-resolution annular dark-field STEM image calculations *Phys. Rev. B* **64** 115432
- [116] Peng Y, Nellist P D y Pennycook S J 2004 HAADF-STEM imaging with sub-angstrom probes: a full Bloch wave analysis *J. Electron Microsc.* **52 (3)** 257-66
- [117] Bethe H A 1928 Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen *Ann. Phys. (Leipzig)* **87** 55-129
- [118] Ishizuka K y Uyeda N 1977 A new theoretical and practical approach to the multislice method *Acta Crystallogr. A* **33** 740-9

- [119] Croitoru M D, Van Dyck D, Van Aert S, Bals S y Verbeeck J 2006 An efficient way of including thermal diffuse scattering in simulation of scanning transmission electron microscopic images *Ultramicroscopy* **106 (10)** 933-40
- [120] Cowley J M y Moodie A F 1957 The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach *Acta Cryst.* **10** 609-619
- [121] Ishizuka K 2002 A practical approach for STEM image simulation based on the FFT multislice method *Ultramicroscopy* **90** 71-83
- [122] Bathe K J 1982 Finite Element Procedures in Engineering Analysis (New Jersey, PRENTICE HALL)
- [123] Zienkiewicz O C y Cheung Y K 1967 The finite element method in structural and continuum mechanics (London, New York, MCGRAW HILL)
- [124] Segerlind L J 1984 Applied finite element analysis (New York, Brisbane, Toronto, Singapore, JOHN WILEY AND SONS INC.)
- [125] Vázquez M y López E 2001 El método de los elementos finitos aplicado al análisis estructural (Madrid, NOELA)
- [126] Landau L D y Lifshitz E M 1969 Teoría de la elasticidad (Barcelona, Buenos Aires, México, REVERTÉ S.A.)
- [127] Timoshenko S y Goodier J N 1968 Teoría de la elasticidad (Bilbao, España URMO)
- [128] Callister Jr D W 2000 Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales (Barcelona, REVERTÉ).
- [129] Galluppi M, Frova A, Capizzi M, Boscherini F, Frigeri P, Franchi S y Passaseo A 2001 Atomic equilibrium concentrations in (InGa)As quantum dots *Appl. Phys. Lett.* **78 (20)** 3121-3
- [130] Molina S I, Ben T, Sales D L, Pizarro J, Galindo P, Varela M, Pennycook S J, Fuster D, González Y y González L 2006 Determination of the strain generated in InAs/InP quantum wires: prediction of nucleation sites *Nanotechnology* **17** 5652-8
- [131] Shumway J, Williamson A J, Zunger A, Passaseo A, DeGiorgi M, Cingolani R, Catalano M y Crozier P 2001 Electronic structure consequences of In/Ga composition variations in self-assembled $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ alloy quantum dots *Phys. Rev. B* **64** 125302
- [132] Carlino E, Modesti S, Furlanetto D, Piccin M, Rubini S y Franciosi A 2003 Atomic resolution composition analysis by scanning transmission electron microscopy high-angle annular dark-field imaging *Appl. Phys. Lett.* **83 (4)** 662-4
- [133] Voyles P M, Muller D A, Grazul J L, Citrin P H y Gossmann H-J L 2002 Atomic-scale imaging of individual dopant atoms and clusters in highly n-type bulk Si *Nature* **416** 826-9

- [134] Yamazaki T, Nakanishi N, Recnik A, Kawasaki M, Watanabe K, Ceh M y Shiojiri M 2004 Quantitative high-resolution HAADF–STEM analysis of inversion boundaries in Sb₂O₃-doped zinc oxide *Ultramicroscopy* **98** 305-16
- [135] Anderson S C, Birkeland C R, Anstis G R y Cockayne D J H 1997 An approach to quantitative compositional profiling at near-atomic resolution using high-angle annular dark field imaging *Ultramicroscopy* **69** 83-103
- [136] Klie R F y Zhu Y 2005 Atomic resolution STEM analysis of defects and interfaces in ceramic materials *Micron* **36** 219-31
- [137] Klenov D O y Stemmer S 2006 Contributions to the contrast in experimental high-angle annular dark-field images *Ultramicroscopy* **106** 889-901
- [138] Wang P, Bleloch A L, Falke M, Goodhew P J, Ng J y Missous M 2006 Direct measurement of composition of buried quantum dots using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy *Appl. Phys. Lett.* **89** 072111
- [139] Debye P 1914 Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung *Ann. d. Phys.* **43** 49
- [140] Waller I 1923 Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen *Z. Phys.* **17** 398-408
- [141] Schowalter M, Rosenauer A, Titantah J T y Lamoen D 2007 Temperature dependence of Debye-Waller factors of sphalerite III-V semiconductors calculated from ab initio force constants *Microsc. Microanal.* **13** (3) 128-9
- [142] Alén B, Fuster D, González Y, González L y Martínez-Pastor J 2006 InAs/InP single quantum wire formation and emission at 1.5 μm *Appl. Phys. Lett.* **89** 233126
- [143] Yamazaki T, Watanabe K, Nakanishi N y Hashimoto I 2004 Role of surface amorphous film in high-resolution high-angle annular dark field STEM imaging *Ultramicroscopy* **99** 125-35
- [144] Sugawara M, Mukai K, Nakata Y, Ishikawa H y Sakamoto A 2000 Effect of homogeneous broadening of optical gain on lasing spectra in self-assembled In_xGa_{1-x}As/GaAs quantum dot lasers *Phys. Rev. B* **61** 7595 - 603
- [145] Gehrig E y Hess O 2002 Mesoscopic spatiotemporal theory for quantum-dot lasers *Phys. Rev. A* **65** 033804
- [146] Lent C S, Tougaw P D, Porod W y Bernstein G H 1993 Quantum cellular automata *Nanotechnology* **4** 49-57
- [147] Feng M, An J H y Zhang W M 2007 Generation of entangled photon pairs by semiconductor quantum dots in a structure of quantum cellular automata *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 326215

- [148] Imamoglu A, Awschalom D D, Burkard G, Di Vincenzo D P, Loss D, Sherwin M y Small A 1999 Quantum information processing using quantum dot spins and cavity QED *Phys. Rev. Lett.* **83** 4204-7
- [149] Reese C, Becher C, Imamo A, Hu E, Gerardot B D y Petroff P M 2001 Photonic crystal microcavities with self-assembled InAs quantum dots as active emitters *Appl. Phys. Lett.* **78 (16)** 2279-81
- [150] Garcia J M, Gonzalez L, Gonzalez M U, Silveira J P, Gonzalez Y y Briones F 2001 InAs/InP(001) quantum wire formation due to anisotropic stress relaxation: in situ stress measurements *J. Cryst. Growth* **227** 975-9
- [151] Fuster D, Alén B, González L, González Y, Martínez-Pastor J, González M U y García J M 2007 Isolated self-assembled InAs/InP(001) quantum wires obtained by controlling the growth front evolution *Nanotechnology* **18** 035604
- [152] González M U, González L, García J M, González Y, Silveira J P y Briones F 2004 Stress evolution aspects during InAs/InP (001) quantum wires self-assembling *Microelectron. J.* **35** 13-7
- [153] Yuan Z, Kardynal B E, Stevenson R M, Shields A J, Lobo C J, Cooper K, Beattie N S, Ritchie D A y Pepper M 2002 Electrically driven single-photon source *Science* **295** 102-5
- [154] Hannon J B, Shenoy V B y Schwarz K W 2006 Anomalous spiral motion of steps near dislocations on silicon surfaces *Science* **313** 1266-9
- [155] Voorhees P W 2006 Step dances on Silicon *Science* **313** 1247-8
- [156] Venezuela P, Tersoff J, Floro J A, Chason E, Follstaedt D M, Liu F y Lagally M G 1999 Self-organized growth of alloy superlattices *Nature* **397** 678-81
- [157] Blunier S, Zogg H, Maissen C y Tiwari A N 1992 Lattice and thermal misfit dislocations in epitaxial $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ and $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2/\text{Si}(111)$ structures *Phys. Rev. Lett.* **68 (24)** 3599-602
- [158] Liu F, Tersoff J y Lagally M G 1998 Self-organization of steps in growth of strained films on vicinal substrates *Phys. Rev. Lett.* **80 (6)** 1268-71
- [159] Kaganer V M y Ploog K H 2001 Energies of strained vicinal surfaces and strained island *Phys. Rev. B* **64 (20)** 205301
- [160] Kukta R V, Peralta A y Kouris D 2002 Elastic interaction of surface steps: Effect of atomic-scale roughness *Phys. Rev. Lett.* **88 (18)** 186102
- [161] Wollschlager J, Pietsch H y Klust A 1998 Competition between terrace and step nucleation: epitaxy of CaF_2 on vicinal $\text{Si}(111)$ studied by atomic force microscopy *Appl. Surf. Sci.* **132** 29-35
- [162] Muller P y Saul A 2004 Elastic effects on surface physics *Surf. Sci. Rep.* **54** 157-258

- [163] Bai L G, Tersoff J y Liu F 2004 Self-organized quantum-wire lattice via step flow growth of a short-period superlattice *Phys. Rev. Lett.* **92** (22) 225503
- [164] Segall D E, Li C y Xu G 2006 Corroboration of a multiscale approach with all atom calculations in analysis of dislocation nucleation from surface steps *Philos. Mag.* **86** 5083-101
- [165] Xu M C, Temko Y, Suzuki T y Jacobi K 2005 On the location of InAs quantum dots on GaAs(001) *Surf. Sci.* **589** 91-7
- [166] Itoh M y Ohno T 2000 Absence of a step-edge barrier on a polar semiconductor surface with reconstruction *Phys. Rev. B* **62** (3) 1889-96
- [167] Fuster D, González M U, González L, González Y, Ben T, Ponce A, Molina S I y Martínez-Pastor J 2004 Size control of InAs/InP(001) quantum wires by tailoring P/As exchange *Appl. Phys. Lett.* **85** 1424-6
- [168] Jesson D E, Munt T P, Lou C G 2004 Critical thickness for nanostructure self-assembly during Stranski-Krastanow growth *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 7230-1
- [169] Gutiérrez H R, Cotta M A, Bortoleto J R R y de Carvalho M M G 2002 Role of group V exchange on the shape and size of InAs/InP self-assembled nanostructures *J. Appl. Phys.* **92** (12) 7523-6
- [170] Asaro R J y Tiller W A 1972 Interface morphology development during stress corrosion cracking: Part I. Via surface diffusion *Metall. Trans.* **3** 1789 - 96
- [171] Yang B, Liu F y Lagally M G 2004 Local strain-mediated chemical potential control of quantum dot self-organization in heteroepitaxy *Phys. Rev. Lett.* **92** 025502
- [172] Liu P, Zhang Y W y Lu C 2003 Three-dimensional finite-element simulations of the self-organized growth of quantum dot superlattices *Phys. Rev. B* **68** 195314
- [173] Barabási A-L 1997 Self-assembled island formation in heteroepitaxial growth *Appl. Phys. Lett.* **70** (19) 2565-7
- [174] Kaganer V M y Ploog K H 2001 Strained islands as step bunches: shape and growth kinetics *Solid State Commun.* **117** 337-41
- [175] Cho S O, Wang Zh M y Salamo G J 2005 Evolution of elongated (In,Ga)As–GaAs(100) islands with low indium content *Appl. Phys. Lett.* **86** 113106
- [176] Sanguinetti S, Mano T, Oshima M , Tateno T, Wakaki M y Koguchi N 2002 Temperature dependence of the photoluminescence of InGaAs/GaAs quantum dot structures without wetting layer *Appl. Phys. Lett.* **81** 3067-9

- [177] Toda Y, Moriwaki O, Nishioka M y Arakawa Y 1999 Efficient carrier relaxation mechanism in InGaAs/GaAs self-assembled quantum dots based on the existence of continuum states *Phys. Rev. Lett.* **82** 4114-7
- [178] Deppe D B y Huffaker D L 2000 Quantum dimensionality, entropy, and the modulation response of quantum dot lasers *Appl. Phys. Lett.* **77** 3325-7
- [179] Melnik R V N y Willatzen M 2004 Bandstructures of conical quantum dots with wetting layers *Nanotechnology* **15** 1-8
- [180] Sek G, Ryczko K, Motyka M, Andrzejewski J, Wysocka K, Misiewicz J, Li LH, Fiore A y Patriarche G 2007 Wetting layer states of InAs/GaAs self-assembled quantum dot structures: Effect of intermixing and capping layer *J. Appl. Phys.* **101** 063539
- [181] Rossouw C J, Allen L J, Findlay S D y Oxley M P 2003 Channelling effects in atomic resolution STEM *Ultramicroscopy* **96** 299-312
- [182] Allen L J, Findlay S D, Lupini A R, Oxley M P y Pennycook S J 2003 Atomic-resolution electron energy loss spectroscopy imaging in aberration corrected scanning transmission electron microscopy *Phys. Rev. Lett.* **91** (10) 105503
- [183] Arakawa Y 2002 Connecting the dots *Spie's Oe Mag.* **Jan. 2002** 18-20
- [184] Zwiller V, Aichele T y Benson O 2004 Quantum optics with single quantum dot devices *New J. Phys.* **6** 96
- [185] Gurioli M, Testa S, Altieri P, Sanguinetti S, Grilli E, Guzzi M, Trevisi G, Frigeri P y Franchi S 2003 Tuning the wetting layer in the InGaAs/AlGaAs quantum dots *Physica E* **17** 19-21
- [186] Leon R, Fafard S, Leonard D, Merz G L y Petroff P M 1995 Visible luminescence from semiconductor quantum dots in large ensembles *Appl. Phys. Lett.* **67** 521-3
- [187] Baklenov O, Huffaker D L, Anselm A, Deppe D G y Streetman B G 1997 Influence of Al content on formation of InAlGaAs quantum dots grown by molecular beam epitaxy *J. Appl. Phys.* **82** 6362-4
- [188] Ibáñez J, Cuscó R, Artús L, Henini M, Patané A y Eaves L 2006 Raman scattering in InAs/(AlGa)As self-assembled quantum dots: Evidence of Al intermixing *Appl. Phys. Lett.* **88** 141905
- [189] Maksimov M V, Sizov D S, Makarov A G, Kayander I N, Asryan L V, Zhukov A E, Ustinov V M, Cherkashin N A, Bert N A, Ledentsov N N y Bimberg D 2004 Effect of nonradiative recombination centers on photoluminescence efficiency in quantum dot structures *Semiconductors* **38** 1207-11
- [190] Shamirzaev T S, Gilinsky A M, Kalagin A K, Toropov A I, Gutakovskii A K y Zhuravlev K S 2006 Strong sensitivity of photoluminescence of InAs/AlAs quantum dots to defects: evidence for lateral inter-dot transport *Semicond. Sci. Technol.* **21** 527-31

- [191] Kuo M K, Lin T R, Liao B T y Yu C H 2005 Strain effects on optical properties of pyramidal InAs/GaAs quantum dots *Physica E* **26** 199-202
- [192] Davies J H 1998 Elastic and piezoelectric fields around a buried quantum dot: A simple picture *J. Appl. Phys.* **84** (3) 1358-65
- [193] Jin-Phillipp N Y y Phillipp F 1999 Defect formation in self-assembling quantum dots of InGaAs on GaAs: a case study of direct measurements of local strain from HREM *J. Microsc.* **194** (1) 161-170
- [194] Nabetani Y, Yamamoto N, Tokuda D y Sasaki A 1995 Island formation of InAs grown on GaAs *J. Cryst. Growth* **146** 363-7
- [195] Sears K, Wong-Leung J, Tan H H y Jagadish C 2006 A transmission electron microscopy study of defects formed through the capping layer of self-assembled InAs/GaAs quantum dot samples *J Appl Phys* **99** 113503
- [196] Heyn Ch 2001 Critical coverage for strain-induced formation of InAs quantum dots *Phys. Rev. B* **64** 165306
- [197] Muraki K, Fakatsu S y Shiraki Y 1992 Surface segregation of In atoms during molecular beam epitaxy and its influence on the energy levels in InGaAs/GaAs quantum wells *Appl. Phys. Lett.* **61** (5) 557-9
- [198] Rosenauer A, Gerthsen D, Van Dyck D, Arzberger M, Böhm G y G Abstreiter 2001 Quantification of segregation and mass transport in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ Stranski-Krastanow layers *Phys. Rev. B* **64** (24) 245334
- [199] Offermans P, Koenraad P M, Nötzel R y Wolter J H 2005 Formation of InAs wetting layers studied by cross-sectional scanning tunneling microscopy *Appl. Phys. Lett.* **87** 111903
- [200] Zhi D, Davock H, Murray R, Roberts C, Jones T S, Pashley D W, Goodhew P J y Joyce B A 2001 Quantitative compositional analysis of InAs/GaAs quantum dots by scanning transmission electron microscopy *J. Appl. Phys.* **89** (4) 2079-83
- [201] Walther T, Cullis A G, Norris D J y Hopkinson M 2001 Nature of the Stranski-Krastanow Transition during Epitaxy of InGaAs on GaAs *Phys. Rev. Lett.* **86** (11) 2381-4
- [202] Fleming R M, McWhan D B, Gossard A C, Wiegmann W y Logan R A 1980 X-ray diffraction study of interdiffusion and growth in $(\text{GaAs})_n(\text{AlAs})_m$ multilayers *J. Appl. Phys.* **51** 357-63
- [203] Lee D T y Schachter B 1980 2 algorithms for constructing a Delaunay triangulation *Int. J. Comput. Inform. Sci.* **9** (3) 219-242
- [204] Andreev A D, Downes J R, Faux D A y O'Reilly E P 1999 Strain distributions in quantum dots of arbitrary shape *J. Appl. Phys.* **88** 297-305

- [205] Faux D A y Haigh J 2000 Calculation of strain distributions at the edge of strained-layer structures *J. Phys.: Condens. Matter.* **2** 10289-302
- [206] Levinstein M, Rumyantsev S y Shur M (ed) 1996 *Handbook Series on Semiconductor Parameters* vol 1 (London: World Scientific)
- [207] Chu H J y Wang J 2005 Strain distribution in arbitrarily shaped quantum dots with nonuniform composition *J. Appl. Phys.* **98** 034315
- [208] Bosacchi A, Frigeri P, Franchi S, Allegri P y Avanzini V 1997 InAs/GaAs self-assembled quantum dots grown by ALMBE and MBE *J. Cryst. Growth* **175** 771-6
- [209] Nishi K, Saito H, Sugou S y Lee J S 1999 A narrow photoluminescence linewidth of 21 meV at 1.35 μm from strain-reduced InAs quantum dots covered by $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ grown on GaAs substrates *Appl. Phys. Lett.* **74** 1111-3
- [210] Ustinov V M, Maleev N A, Zhukov A E, Kovsh A R, Egorov A Y, Lunev A V, Volovik B V, Krestnikov I L, Musikhin Y G, Bert N A, Kop'ev P S, Alferov Z I, Ledentsov N N, Bimberg D 1999 InAs/InGaAs quantum dot structures on GaAs substrates emitting at 1.3 μm *Appl. Phys. Lett.* **74** 2815-7
- [211] Liu H Y, Hopkinson M, Harrison C N, Steer M J, Frith R, Sellers I R, Mowbray D J y Skolnick M S 2003 Optimizing the growth of 1.3 μm InAs/InGaAs dots-in-a-well structure *J. Appl. Phys.* **93** (5) 2931-6
- [212] Maximov M V, Tsatsul'nikov A F, Volovik B V, Sizov D S, Shernyakov Y M, Kaiander I N, Zhukov A E, Kovsh A R, Mikhrin S S, Ustinov V M, Alferov Z I, Heitz R, Shchukin V A, Ledentsov N N, Bimberg D, Musikhin Y G y Neumann W 2000 Tuning quantum dot properties by activated phase separation of an InGa(Al)As alloy grown on InAs stressors *Phys. Rev. B* **62** 16671-80
- [213] Seravalli L, Minelli M, Frigeri P, Allegri P, Avanzini V y Franchi S 2003 The effect of strain on tuning of light emission energy of InAs/InGaAs quantum-dot nanostructures *Appl. Phys. Lett.* **82** (14) 2341-3
- [214] Seravalli L, Frigeri P, Minelli M, Allegri P, Avanzini V y Franchi S 2005 Quantum dot strain engineering for light emission at 1.3, 1.4 and 1.5 μm *Appl. Phys. Lett.* **87** 063101
- [215] Marée P M J, Barbour J C, Vanderveen J F, Kavanagh K L, Bullelieuwma C W T y Vieggers M P A 1987 Generation of misfit dislocations in semiconductors *J. Appl. Phys.* **62** (11) 4413-20
- [216] Marzin J - Y y Bastard G 1994 Calculation of the energy levels in InAs/GaAs quantum dots *Solid State Commun.* **92** (5) 437-42
- [217] Shiojiri M y Saijo H 2006 Imaging of high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy and observations of GaN-based violet laser diodes *J. Microsc.* **223** 172-8

- [218] Ulloa J M, Çelebi C, Koenraad P M, Simon A, Gapihan E, Letoublon A, Bertru N, Drouzas I, Mowbray D J, Steer M J y Hopkinson M 2007 Atomic scale study of the impact of the strain and composition of the capping layer on the formation of InAs quantum dots *J. Appl. Phys.* **101** 081707
- [219] Yamaguchi H y Horikoshi Y 1999 Replacement of group-III atoms on the growing surface during migration-enhanced epitaxy *J. Appl. Phys.* **68** (4) 1610-5
- [220] Howe P, Le Ru E C, Clarke E, Murray R y Jones T S 2005 Quantification of segregation and strain effects in InAs/GaAs quantum dot growth *J. Appl. Phys.* **98** 113511
- [221] Sangster R C 1962 *Compound Semiconductors 1* Ch. 28 ed REINHOLD PUBLISHING CORP. (New York) p 241–53
- [222] Polimeni A, Henini M, Patanè A, Eavea L, Main P C y Hill G 1998 Optical properties and device applications of (InGa)As self-assembled quantum dots grown on (311)B GaAs substrates *Appl. Phys. Lett.* **73** 1415-17
- [223] Polimeni A, Patanè A, Henini M, Eaves L, Main P C, Sanguinetti S y Guzzi M 1999 Influence of high-index GaAs substrates on the growth of highly strained (InGa)As/GaAs heterostructures *J. Cryst. Growth* **201/202** 276-9
- [224] Krzyzewski T J y Jones T S 2004 Ripening and annealing effects in InAs/GaAs (001) quantum dot formation *J. Appl. Phys.* **96** 668-74
- [225] Rastelli A, Stoffel M, Tersoff J, Kar G S y Schmidt O G 2005 Kinetic evolution and equilibrium morphology of strained islands *Phys. Rev. Lett.* **95** 026103
- [226] Suzuki T, Temko Y y Jacobi K 2003 Shape, size, and number density of InAs quantum dots grown on the GaAs (-1-1-3)B surface at various temperatures *Phys. Rev. B* **67** 045315