



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

Efecto de la incorporación de antimonio sobre la nanoestructura de puntos cuánticos III-V/III-V

Ana María Beltrán Custodio

Memoria presentada para optar al grado de Doctor



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

Efecto de la incorporación de antimonio sobre la nanoestructura de puntos cuánticos III-V/III-V

Ana María Beltrán Custodio

Dirigida por los Doctores

Sergio I. Molina Rubio

Catedrático de Universidad

Área de Conocimiento: Ciencia
de los Materiales e Ingeniería
Metalúrgica

Ana María Sánchez Fuentes

Investigadora

Área de Conocimiento: Ciencia
de los Materiales e Ingeniería
Metalúrgica



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

TRIBUNAL

Presidente: Dr. Antonio Martí Vega

Catedrático de Universidad del Área de Tecnología
Electrónica
Universidad Politécnica de Madrid

Vocales: Dr. Pablo A. Postigo Resa

Científico Titular
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Dr. Juan Martínez Pastor

Catedrático de Universidad del Área de Física Aplicada
Universidad de Valencia

Dr. Giancarlo Salviati

Director of Research
Consiglio Nazionale delle Ricerche-IMEM

Secretario: Francisco M. Morales Sánchez

Profesor Titular de Universidad del Área de Ciencia e
Ingeniería de los Materiales
Universidad de Cádiz

Sergio I. Molina Rubio, Catedrático de Universidad del Área de Conocimiento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Cádiz, y Ana M^a Sánchez Fuentes, Investigadora del Programa de Reincorporación de Doctores de la Junta de Andalucía, en calidad de Directores, AUTORIZAN la presentación a trámite de la Tesis Doctoral de la Ing. Ana M^a Beltrán Custodio, titulada “Efecto de la incorporación de antimonio sobre la nanoestructura de puntos cuánticos III-V/III-V”.

Puerto Real 31 de Agosto de 2009



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

Prof. Dr. Sergio I. Molina Rubio

Dra. Ana María Sánchez Fuentes

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 11 de septiembre de 2009 se dio Visto Bueno a la presentación a trámite de la Tesis Doctoral presentada por Dña. Ana María Beltrán Custodio.

Y para que así conste y surta los efectos oportunos firmo el presente certificado en Puerto Real a 11 de Septiembre de 2009.




P.O. Serafín Bernal

Fdo. M. Pilar Villar Castro.

Agradecimientos

Con esta tesis doctoral finaliza una etapa de mi vida que no hubiese sido posible sin el apoyo de todas las personas que me rodean. Quiero agradecer a mis directores de tesis, Prof. Dr. Sergio I. Molina Rubio y Dra. Ana M^a Sánchez Fuentes y, muy especialmente, al Prof. Dr. Rafael García Roja, su continuo apoyo, esfuerzo y dedicación. Gracias por haberme dado la oportunidad de formar parte del grupo TEP-0120.

Gracias a todos mis compañeros del grupo de investigación (doctores, doctorandos y técnicos) con los que he compartido tantas horas, haciéndolas muy gratas y a los que me une una gran amistad. Este agradecimiento se hace extensivo a todos los compañeros del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica y a todo el personal de la Universidad de Cádiz con quienes he convivido día a día y, de una forma u otra, han participado en esta tesis doctoral.

Gracias a mi amigos, por estar a mi lado y por haber pasado juntos tan buenos momentos.

Gracias a mi familia, especialmente a mi madre y hermano, quienes también han contribuido a esta tesis a través de su cariño y ánimo.

A todos, gracias, muchas gracias.

La presente tesis doctoral ha sido desarrollada en el grupo Ciencia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Cádiz, ref. TEP-0120 del Plan Andaluz de Investigación, Desarrollo e Innovación (PAIDI) de la Junta de Andalucía, y ha sido parcialmente financiada 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), 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-2006-01908, y de los proyectos nacionales *NANOSELF II* (TEC2005-05781-C03-02/MIC) y *NANINFOQ* (TEC2008-06756-C03-02/TEC) del Plan Nacional de I+D+i.
- 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, al SuperSTEM Laboratory (Daresbury, Reino Unido), al grupo STEM de la Université Paris Sud y al grupo STEM del Oak Ridge National Laboratory, TN, EE.UU., por facilitar el acceso a sus instalaciones y equipamientos.
- El Instituto de Microelectrónica de Madrid del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, por el suministro de los materiales investigados y medidas realizadas.
- Department of Materials Science and Metallurgy (University of Cambridge, Reino Unido), especialmente al Prof. P. A. Midgley por su acogida durante mi estancia en su grupo dentro de este Departamento.
- Al grupo SIC, de la Universidad de Cádiz, por su colaboración en el tratamiento de imágenes y simulación de los sistemas estudiados.

Listado de Acrónimos

Acrónimo	Descripción	Traducción
0D	Zero-dimensional	Cero-dimensional
1D	One-dimensional	Unidimensional
2D	Two-dimensional	Bidimensional
3D	Three-dimensional	Tridimensional
AFM	Atomic Force Microscopy	Microscopía de fuerza atómica
BF	Bright Field	Campo brillante
CL-EELS	Core Loss Electron Energy Loss Spectroscopy	Espectroscopia de pérdida de energía de electrones en el rango de altas energías
CNM		Centro Nacional de Microelectrónica
CSIC		Consejo Superior de Investigaciones Científicas
CTEM	Conventional Transmission Electron Microscopy	Microscopía electrónica de transmisión convencional
DF	Dark Field	Campo oscuro
EDS o EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy	Espectroscopía de pérdida de energía de electrones
FCC	Faced Cubic Centered	Cúbica centrada en las caras
FFT	Fast Fourier Transform	Transformada rápida de Fourier
FWHM	Full Width at Half Maximum	Ancho de pico a la mitad de la altura
HAADF	High Angle Annular Dark Field	Campo oscuro anular de alto ángulo
HEMT	High Electron Mobility Transistor	Transistores de alta movilidad electrónica

Acrónimo	Descripción	Traducción
ICA	Independent Component Analysis	Análisis de componentes independientes
IMM		Instituto de Microelectrónica de Madrid
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation	Amplificación de luz mediante emisión estimulada de radiación
LL-EELS	Low Loss Electron Energy Loss Spectroscopy	Espectroscopia de pérdida de energía de electrones en el rango de bajas energías
MBE	Molecular Beam Epitaxy	Epitaxia de haces moleculares
MC		Monocapa
PCA	Principal Component Analysis	Análisis de los componentes principales
PIPS	Precision Ion Polishing System	Sistema de adelgazamiento iónico de precisión
PL	Photoluminescence	Fotoluminiscencia
PVTEM	Planar View Transmission Electron Microscopy	Microscopía electrónica de transmisión en vista superficial
QD	Quantum Dot	Punto cuántico
QW	Quantum Well	Pozo cuántico
QWR	Quantum Wire	Hilo cuántico
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction	Difracción de electrones reflejados de alta energía
SI	Spectrum Imaging	Imagen de espectros
SCCYT		Servicio Central de Ciencia y Tecnología
SRL	Strain Reducing Layer	Capa reductora de la deformación

Acrónimo	Descripción	Traducción
SSD	Single Scattering Distribution	Distribución de dispersiones simples
SSMBE	Solid Source Molecular Beam Epitaxy	Epitaxia de haces moleculares por fuente sólida
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy	Microscopía electrónica de transmisión-barrido
TEM	Transmission Electron Microscopy	Microscopía electrónica de transmisión
UCA		Universidad de Cádiz
UHV	Ultra-High Vacuum	Ultra-alto vacío
WB	Weak Beam	Haces débiles
XSTM	Cross-Section Scanning Tunneling Microscopy	Microscopía de efecto túnel en sección transversal
XTEM	Cross-Sectional Transmission Electron Microscopy	Microscopía electrónica de transmisión en sección transversal
ZLP	Zero Loss Peak	Pico de pérdida cero

Preface

The present Doctoral Thesis entitled “*Efecto de la incorporación de antimonio sobre la nanoestructura de puntos cuánticos III-V/III-V*”, (*Effect of antimony incorporation in the nanostructure of III-V/III-V quantum dots*) has been carried out in the *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica* of the University of Cádiz, in the research group ref. TEP-0120 of the Plan Andaluz de Investigación, Desarrollo e Innovación, PAIDI, from the Junta de Andalucía. It has been supervised by Prof. Dr. Sergio I. Molina Rubio and Dr. Ana M^a Sánchez Fuentes. This work has been funded by the Spanish Ministry of Education and Science and European Union through VI Framework Programme.

It is well-known that there is a strong interest in expanding the usable wavelength for electronic devices. Research efforts are dedicated by the scientific community to develop GaAs technology in order to achieve emission at 1.3 and 1.55 μm , to use GaAs-heterostructures for telecommunication applications. Ga(As)Sb on InAs/GaAs quantum dots is a promising nanostructure to be used in telecommunications. The introduction of antimony in these nanostructures is an effective solution to obtain redshift emission, even at room temperature, which arises from the possibility of a staggered type-II band alignment with arsenide.

The aim of this Doctoral Thesis has been to contribute to the study and progress of nanostructures of InAs-Sb-GaAs quantum dots through the knowledge of their structure and composition, in order to optimize their structural quality and compositional control and to improve their opto-electronic properties. For these purposes, several scanning-transmission and transmission electron microscopy techniques have been used to analyze some particularly designed nanostructures and determine the role of antimony.

This Thesis is organized in six chapters:

- The first one is an introduction to the properties and applications of the materials in which the studied heterostructures are based, as well as the properties of quantum nanostructures. It also includes the motivation and main objectives of this Thesis.
- The second chapter is focused on the experimental techniques that have been used in the Thesis: sample preparation and electron microscopy techniques.

- The third chapter presents the compositional analysis of the investigated heterostructures. When elements such as indium, antimony, arsenic and gallium are present, determining the composition is very difficult because their signals overlap in the usual TEM/STEM based analytical techniques. Furthermore, anion and cation segregation makes the quantification of those elements even more difficult. In this way, it is shown that analysis of Low-Loss EEL spectra allows the compositional analysis of systems in which indium and antimony are present, because in the low-loss energetic range their signals are well separated. In this Thesis, this method has been used for compositional characterization of some selected heterostructures.
- The fourth chapter involves the structural and compositional characterization of heterostructures in which antimony has been incorporated, as a GaSb layer and/or as an irradiated flux over InAs quantum dots. To fulfill this objective, it has been necessary to combine several standard and advanced electron microscopy techniques and methods for the interpretation of the images, especially to know the compositional distribution to the nano-scale. Additionally, the role and optimum thickness of a GaAs intermediate layer between the InAs quantum dots and the GaSb layer is evaluated. The introduction of this layer has the main purpose of protecting the quantum dot during antimony incorporation.
- In the fifth chapter, GaSb quantum dots grown on GaAs (001) substrate have been characterized. This system is predicted to present a type-II alignment that is very interesting for some applications in opto-electronic devices. In order to optimize these kinds of systems, the antimony segregation and the way that it affects the properties of this heterostructure have been analyzed.
- Finally, in chapter six, the main conclusions of the Doctoral Thesis are summarized.

Índice General

<i>Capítulo I: Introducción</i>	7
I.1. Introducción	11
I.2. Compuestos semiconductores III-V	14
I.2.1. Compuestos III-V-Antimonio	19
I.2.2. Materiales objeto de la investigación	23
I.2.2.1. Arseniuro de Galio.....	25
I.2.2.2. Arseniuro de Indio	25
I.2.2.3. Antimoniuro de galio y otros semiconductores compuestos con antimonio	26
I.3. Nanoestructuras cuánticas	27
I.3.1. Puntos cuánticos	28
I.3.2. Crecimiento epitaxial	29
I.4. Aplicaciones de las nanoestructuras cuánticas semiconductoras	33
I.5. Motivación y objetivos de la tesis	37
 <i>CAPÍTULO II: Métodos Experimentales</i>	 41
II.1. Epitaxia de haces moleculares	45
II.2. Preparación de muestras electrón- transparentes	47
II.2.1. Tipos de preparación de muestras	47
II.2.1.1. Muestras en sección transversal.....	47
II.2.1.2. Muestras en vista superficial	48
II.2.2. Etapas básicas en la preparación de muestras	48
II.2.2.1. Adelgazamiento mecánico	48

II.2.2.2. Adelgazamiento iónico	50
II.2.2.3. Tratamiento de reducción de hidrocarburos	51
II.3. Técnicas de caracterización de epitaxias basadas en la interacción electrón-muestra	51
II.3.1. Microscopía electrónica de transmisión	52
II.3.1.1. Microscopía electrónica de transmisión convencional	54
II.3.1.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	55
II.3.2. Microscopía electrónica de transmisión-barrido	55
II.3.2.1. Detección Anular de electrones a Alto Ángulo en Campo Oscuro	57
II.3.3. Correctores de aberración	57
II.3.4. Espectroscopia de pérdida de energía de electrones	59
II.3.5. Energía Dispersiva de Rayos X	61
II.4. Otras técnicas de caracterización micro- y nanoestructural ..	61
II.4.1. Microscopía de fuerza atómica	61
II.4.2. Fotoluminiscencia	62
II.4.3. Difracción de electrones reflejados de alta energía	62
II.5. Técnicas de tratamiento de imágenes	63
II.5.1. Filtrado de imágenes de microscopía electrónica de alta resolución	63
II.5.2. Análisis del campo de deformación de la red cristalina	64
II.6. Técnicas de simulación	67
II.6.1. Simulación de intensidad de imágenes CTEM g002DF	67
II.6.1.1. Simulaciones cinemáticas de intensidad	67
II.6.1.2. Simulaciones dinámicas de intensidad	68
II.7. Equipos experimentales y configuraciones utilizadas	68

<i>CAPÍTULO III: Metodología de análisis de espectros de pérdida de energía de electrones en el rango de bajas energías</i>	73
III.1. Introducción	77
III.2. Metodología de análisis	80
III.2.1. Análisis de la señal del plasmón del espectro EEL	82
III.2.2. Transformación Kramer-Kroning de la distribución de dispersión simple	88
III.3. Aspectos prácticos en el análisis de espectros EEL en el rango de baja energía	89
III.3.1. Corrección del cero de energía	91
III.3.2. Minimización del ruido	91
III.3.3. Eliminación de la dispersión múltiple	91
III.3.4. Aplicación del análisis Kramer-Kroning	92
III.3.5. Análisis del espectro de pérdidas de energía	92
III.3.6. Estimación del espesor de muestra.....	95
III.3.7. Análisis de la señal del plasmón.....	95
III.4. Aplicación de la metodología descrita	97
III.4.1. Descripción de las muestras utilizadas.....	97
III.4.2. Descripción del equipo utilizado	98
III.4.3. Adquisición y análisis de espectros EEL en el rango de bajas energías.....	99
III.4.4. Análisis de la señal del plasmón.....	109
 <i>CAPÍTULO IV: Efecto de la incorporación de antimonio sobre puntos cuánticos de InAs crecidos sobre GaAs (001)</i>	 119
IV.1. Introducción	123
IV.1.1. Descripción de las heteroestructuras	124

IV.1.2. Descripción de las técnicas de análisis	128
IV.2. Caracterización estructural y análisis de composición.....	128
IV.2.1. Puntos cuánticos de InAs recubiertos de GaSb	132
IV.2.1.1. Análisis de composición de la muestra A.....	138
IV.2.1.2. Determinación de la calidad cristalina de puntos cuánticos de InAs recubiertos de GaSb.....	142
IV.2.2. Inserción de capa intermedia de GaAs previa al recubrimiento de puntos cuánticos de InAs con GaSb (serie B).....	149
IV.2.2.1. Efecto de la inserción de la capa intermedia de GaAs sobre la composición de la heteroestructura ...	153
Simulaciones cinemáticas de intensidad de imágenes CTEM para la estimación de la composición.....	154
Simulaciones dinámicas de intensidad para la estimación de composición a partir de imágenes CTEM.....	158
Determinación de la composición mediante EELS y HAADF. Comparativa con CTEM.	163
Perfiles de composición.....	183
IV.2.2.2. Efecto de la presencia de la capa intermedia de GaAs sobre la calidad cristalina de las muestras de la serie B	189
Lazos de dislocación	189
Fallos de apilamiento.....	192
IV.2.3. Irradiación de puntos cuánticos de InAs con antimonio	193
IV.2.4. Introducción de una capa de GaSb y flujo de antimonio sobre puntos cuánticos de InAs.....	200
IV.3. Resumen del efecto de la introducción de antimonio en puntos cuánticos de InAs/GaAs.....	204

<i>Capítulo V: Caracterización de nanoestructuras constituidas por GaSb</i>	209
V.1. Introducción	213
V.1.1. Descripción de la nanoestructura	214
V.1.2. Equipos y técnicas utilizadas	216
V.2. Caracterización estructural mediante CTEM	216
V.3. Análisis de composición	225
 <i>Capítulo VI: Conclusiones</i>	 231
VI.1. Metodología de análisis de espectros de pérdidas de energía en el rango de bajas pérdidas	235
VI.2. Efecto de la incorporación de antimonio sobre puntos cuánticos de InAs crecidos sobre GaAs (001)	236
VI.3. Caracterización de nanoestructuras constituidas por GaSb	238
 <i>Chapter VI: Conclusions</i>	 239
VI.1. Methodology for the analysis of Low-Loss electron energy loss spectra	243
VI.2. Effect of the incorporation of antimony in InAs quantum dots grown on GaAs (001)	244
VI.3. Characterization of nanostructure constituted by GaSb	245
 <i>Referencias</i>	 248

Capítulo I: Introducción

<i>Capítulo I: Introducción</i>	7
I.1. Introducción	11
I.2. Compuestos semiconductores III-V	14
I.2.1. Compuestos III-V-Antimonio	19
I.2.2. Materiales objeto de la investigación	23
I.2.2.1. Arseniuro de Galio.....	25
I.2.2.2. Arseniuro de Indio	25
I.2.2.3. Antimoniuro de galio y otros semiconductores compuestos con antimonio	26
I.3. Nanoestructuras cuánticas	27
I.3.1. Puntos cuánticos	28
I.3.2. Crecimiento epitaxial	29
I.4. Aplicaciones de las nanoestructuras cuánticas semiconductoras	33
I.5. Motivación y objetivos de la tesis	37

I.1. Introducción

El dominio de los materiales ha marcado las distintas etapas históricas. El siglo XX ha sido considerado por algunos la era espacial y por otros la era atómica. En otros casos, se piensa que este siglo será conocido por haberse llevado a cabo los primeros avances en tecnología opto-electrónica y de las telecomunicaciones [1]. De hecho, el último cuarto del siglo pasado ha reflejado un importante desarrollo del control y manipulación de las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales, permitido por el avance de las técnicas de análisis de la materia. En este sentido, los progresos en los métodos de crecimiento y caracterización han sido muy importantes para la investigación de los materiales y sus propiedades, así como para sus posteriores aplicaciones tecnológicas.

Los progresos tecnológicos han visto incrementada su expansión gracias a los avances en el estudio de los materiales con propiedades opto-electrónicas, que han contribuido al desarrollo de la tecnología en el campo de las telecomunicaciones, en un continuo esfuerzo por mejorar la calidad y velocidad de la comunicación. Además de los progresos en el conocimiento de los materiales, estudios acerca de la estructura óptima para el aprovechamiento de los mismos han contribuido significativamente a la consecución de estos objetivos. Si tenemos en cuenta el tamaño de los primeros ordenadores en la década de los cuarenta del siglo pasado y los comparamos con los actuales, podemos comprobar la gran reducción de tamaño que se ha producido, estableciéndose el reto de conseguir dispositivos con más aplicaciones, más veloces y manejables y con mayor grado de integración. Además, la invención del láser ha superado las expectativas que se tenían debido a su impacto en las comunicaciones, procesado y almacenamiento de datos.

Centrándonos en el siglo XXI, todo parece indicar que podría ser conocido como la era nanotecnológica. La creciente tendencia a la miniaturización de los dispositivos nació con el desarrollo de la microelectrónica [2]. Con la llegada de los microcircuitos a la industria se pensó que ya no se podía avanzar más. Sin embargo, las continuas

investigaciones han permitido reducir el tamaño de los circuitos hasta dimensiones antes inimaginables. En 1965 Gordon Moore, co-fundador de Intel, predijo estos avances, estableciéndose la llamada *Ley de Moore*, según la cual el número de transistores en un micro-chip se duplicaría cada dieciocho meses y así ha sido en las últimas cuatro décadas (Figura I.1) [3], adelantando el futuro de la nanotecnología. Recientes estudios reflejan que aún es posible otros veinte años más cumpliéndose esta tendencia de crecimiento [4].

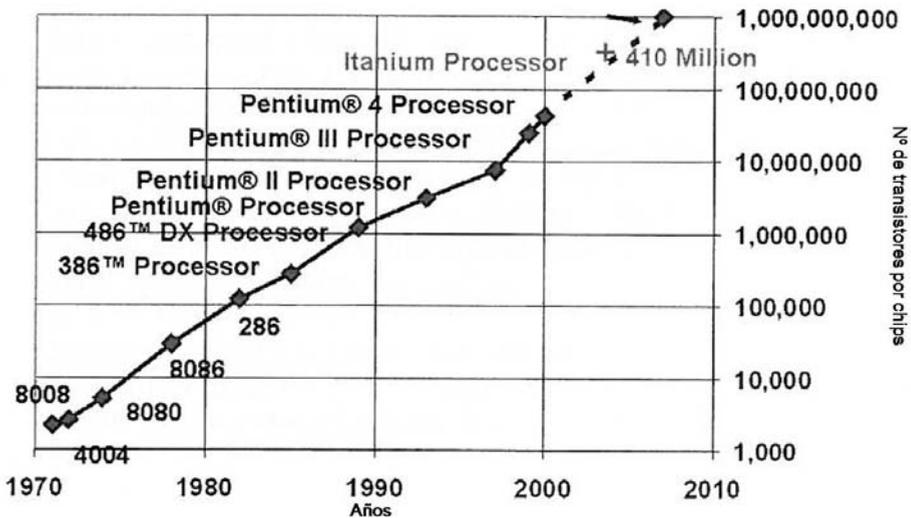


Figura I.1: Gráfica representativa de la Ley de Moore.

En este interés por reducir los tamaños surge la idea de la nanotecnología [2], que puede definirse como la tecnología de los materiales y estructuras de tamaño igual o inferior a una centena de nanómetros, englobando tanto el desarrollo como la fabricación de dispositivos de este tamaño con aplicaciones en campos muy diversos [5]. En sus inicios, se relacionó con la biología por la similitud con estos sistemas [2], aunque posteriormente su uso se ha hecho extensivo a los más diversos campos, como la medicina, las telecomunicaciones o las energías. La nanotecnología promete un incremento de la eficacia en las industrias tradicionales y nuevas aplicaciones en las de tecnologías emergentes. Por ejemplo, permitirá mejorar la capacidad para detectar y tratar enfermedades como el cáncer. Debido a estos avances, la financiación para la investigación y desarrollo de materiales ha experimentado un gran cambio, produciéndose un

movimiento de los materiales estructurales (cerámicas, compuestos) a materiales funcionales (materiales electromagnéticos, materiales ópticos...).

Las primeras observaciones y medidas de tamaño de nanopartículas se remontan a la primera década del siglo XX y se asocian a Richard A. Zsigmondy [6], quien estudió pequeñas partículas de oro y otros materiales de tamaño no superior a una decena de nanómetros. Por este avance científico se le concedió el Premio Nobel de Química en 1925. Además, definió el concepto de nanómetro como la millonésima parte de un milímetro en un intento por desarrollar un sistema de unidades que le permitiese clasificar las partículas que observaba en función del tamaño de éstas.

Definida la nanotecnología, este concepto es utilizado por primera vez en una conferencia en 1959 por el físico Richard Feynman en su conocida frase "*there's plenty of room at the bottom*" [7]. Feynman propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas usando herramientas muy precisas construidas para tal fin. Todo ello operando a la pequeña escala de tamaños que estas partículas exigen, remarcando la importancia de conceptos como la fuerza de enlace o la energía superficial. En 1959 escribió un artículo que analizaba cómo los ordenadores trabajando con átomos individuales podrían consumir muy poca energía y conseguir alta velocidad. Le fue otorgado el Premio Nobel de Físicas en 1965 por su trabajo en electrodinámica cuántica [6].

A pesar de que el término ya estaba en uso, Norio Taniguchi (Tokyo Science University, Japón) [8], en 1974, define la nanotecnología como el procesamiento, separación, consolidación y deformación de materiales átomo a átomo o molécula a molécula. Con el control de estas pequeñas partículas se estaba modificando el sistema habitual de producción, conocido como *top down* para pasar a una filosofía *bottom up* [9], es decir, fabricación a partir de las unidades individuales o de estructuras pequeñas, permitiendo un mejor control de los mismos.

El término nanotecnología fue popularizado por K. Eric Drexler en su libro *Engines of Creation: the coming Era of nanotechnology* [10],

con un enfoque más biomolecular, desencadenado por los avances en las investigaciones acerca del ADN.

Las definiciones de esta palabra han evolucionado a la vez que esta ciencia ha avanzado, adaptándose a las novedades del momento siendo muchos los científicos que han propuesto una definición de la misma [11]. Pero la nanotecnología no sólo supone una evolución a nivel científico sino que tiene un gran empuje económico, reflejándose su importancia en la sociedad actual. Prueba de ello, son las predicciones de crecimiento; los datos referidos a Estados Unidos estiman que para el año 2015 la facturación debida a la nanotecnología será muy superior al impacto económico de la industria de las telecomunicaciones en la pasada década de los noventa [1]. Estos datos se derivan del número de patentes registradas relacionadas con esta ciencia.

Existe un gran consenso sobre si la nanotecnología nos llevará a una segunda revolución industrial en el siglo XXI, tal como anunció Charles Vest, ex-presidente del Instituto Tecnológico de Massachusetts (en inglés, *Massachusetts Institute of Technology*, MIT) en el año 2001 [12].

En resumen, la nanotecnología se dedica a mejorar el control sobre los productos que se fabrican a esta reducida escala. Esto permite mejorar sus características a la vez que se intenta reducir el coste económico y medio ambiental de producción en los más diversos campos: energías renovables, depuración de aguas, medicina, tecnología de la comunicación e información y desarrollo aeroespacial. Independientemente de su definición, esta disciplina ha supuesto un importante avance al permitir el estudio, control y utilización de estructuras de reducido tamaño en cualquier área de la ciencia.

I.2. Compuestos semiconductores III-V

Los materiales semiconductores están siendo uno de los protagonistas de esta época por sus propiedades ópticas y electrónicas muy adecuadas para el desarrollo de las telecomunicaciones, permitiendo el salto de la microelectrónica a la nanoelectrónica [3]. La capacidad de almacenar y procesar

información ha sido esencial para el progreso de la sociedad. Dos aspectos claves de este desarrollo han sido el avance en las aplicaciones electrónicas de los semiconductores y la capacidad de integrar cada vez transistores más pequeños en un único dispositivo y a costes menores.

Aunque en un principio se pensó en el germanio como material adecuado para la fabricación de dispositivos electrónicos, los primeros fueron fabricados con silicio por sus mejores propiedades [9]. El silicio ha sido el material más estudiado, con una influencia trascendental en los avances de la tecnología actual, especialmente por su contribución a la invención del transistor (William Shockley Laboratorios Bell, EE.UU., 1947). En la última década, el silicio ha supuesto el 98% del mercado global de semiconductores debido, principalmente, a su bajo coste [13]. Sin embargo, este elemento no es adecuado como fuente óptica debido al carácter indirecto de su ancho de banda prohibida, que dificulta los procesos de recombinación entre electrones y huecos. Esto hizo que los avances en la industria opto-electrónica se encaminaran hacia el uso de otros materiales semiconductores con un ancho de banda de energía prohibida directo, como ocurre con determinadas combinaciones de elementos II-VI y III-V, cuyo ancho de banda de energía prohibida se extiende desde 0,18 a más de 6 eV, pudiéndose además modificar sus propiedades mediante la unión de varios compuestos para formar aleaciones. En la Figura I.2 se muestra un diagrama en el que se representa la longitud de onda de emisión en función del parámetro reticular para varios compuestos semiconductores (los puntos se corresponden con los compuestos binarios puros y las líneas que los unen representan las aleaciones ternarias que se pueden formar entre dos binarios). Además del ancho de banda, uno de los requisitos de las aleaciones semiconductoras para su crecimiento epitaxial sobre un sustrato es que tienen que tener parámetro reticular similar al sustrato sobre el que serán crecidas.

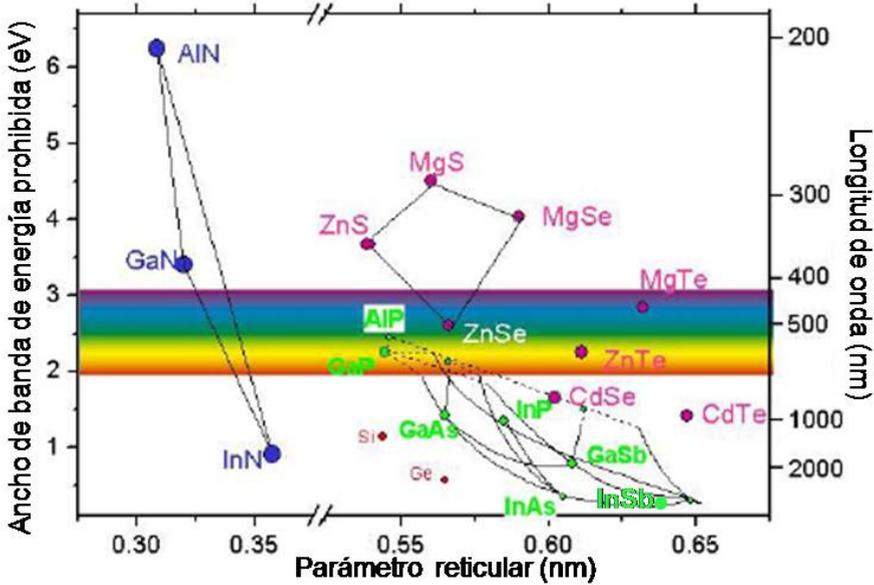


Figura I.2: Ancho de banda de energía prohibida frente al parámetro reticular para diversas aleaciones.

Dentro de estas aleaciones semiconductoras de ancho de banda de energía prohibida directo, las más usadas tradicionalmente han estado basadas en galio, arsénico, indio y fósforo, preferentemente sobre sustratos de GaAs e InP. Ejemplo del uso de estas aleaciones es la fabricación de diodos de InGaAsP sobre InP, para lograr emitir señales a longitudes de onda de 1,3 y 1,55 μm [14]. Estos valores de emisión son muy adecuados para su uso en el mundo de las telecomunicaciones por fibra óptica y no tan accesibles para las aleaciones basadas en GaAs, sobre todo para la emisión a 1,55 μm . Sin embargo, a pesar de los grandes avances de la tecnología, los sustratos de InP son, en general, de peor calidad y su método de obtención resulta más complicado, encareciendo su desarrollo. En la búsqueda de una alternativa industrialmente viable, los dispositivos desarrollados sobre sustratos comerciales de GaAs se plantean como una atractiva opción por ser económicos y poder emitir más allá de 1,5 μm , lo cual permitiría ampliar el campo de aplicaciones de los dispositivos construidos a partir de esta aleación.

Al igual que las aleaciones ternarias constituidas por elementos de los grupos III y V, las aleaciones cuaternarias de semiconductores

III-V han sido ampliamente desarrolladas en las últimas décadas debido a la flexibilidad para ofrecer una amplia diversidad de aleaciones, según el ancho de banda de energía prohibida deseado, E_g , o el parámetro reticular, a_0 , más conveniente. Esto permite obtener una alta calidad del material, requerida para la mayoría de los dispositivos, la cual puede ser obtenida cuando el desajuste reticular con el sustrato es bajo y existe una alta calidad de las intercaras. En las aleaciones ternarias, ambos parámetros, E_g y a_0 , dependen de la composición, por lo que no pueden ser modificadas aleatoriamente. En el caso de las aleaciones cuaternarias, la existencia de dos variables independientes relativas a la composición, x e y , permiten modificar los dos parámetros individualmente. Sin embargo, no es fácil conseguir aleaciones con unas características determinadas y que posea el parámetro reticular adecuado para ser crecidas epitaxialmente sobre un sustrato comercial. La aleación cuaternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ ha sido ampliamente estudiada por sus interesantes propiedades para aplicaciones opto-electrónicas: ancho de banda de energía prohibida a temperatura ambiente bastante amplio, desde 1,43 a 0,10 eV (0,9 a 12 μm) [15]. En la Figura I.3 se muestra el diagrama de variación de E_g para la citada aleación cuaternaria. No obstante, la dificultad del ajuste del parámetro reticular con los diferentes sustratos sobre los que estas aleaciones pueden ser crecidas, además de los problemas asociados al rango de miscibilidad, dificulta la expansión de su uso.

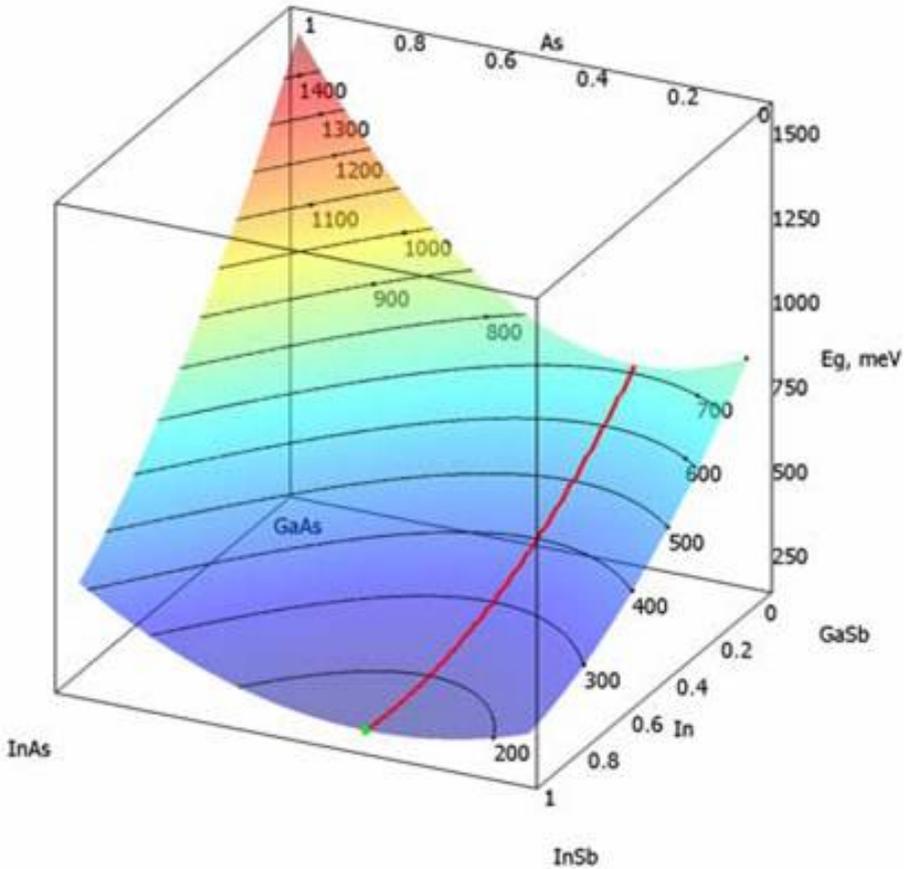


Figura I.3: Valores interpolados del ancho de banda de energía prohibida para la aleación cuaternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$. La línea roja representa las composiciones con el mínimo E_g , para una concentración determinada de arsénico [16].

La tendencia se encamina hacia la fabricación de dispositivos de mayores longitudes de onda y mayores parámetros reticulares (Figura I.4). En los últimos años, se han producido considerables progresos en transistores de alta movilidad (en inglés, *High Electron Mobility Transistor*, HEMTs), diodos resonantes de efecto túnel (en inglés, *Resonant Tunneling Diodes*, RTDs) y transistores de uniones bipolares (en inglés, *Heterojunction Bipolar Transistor*, HBTs) basados en sistemas compuestos de arseniuros y antimoniuros (parámetro reticular mayor de 0,6 nm) [17].

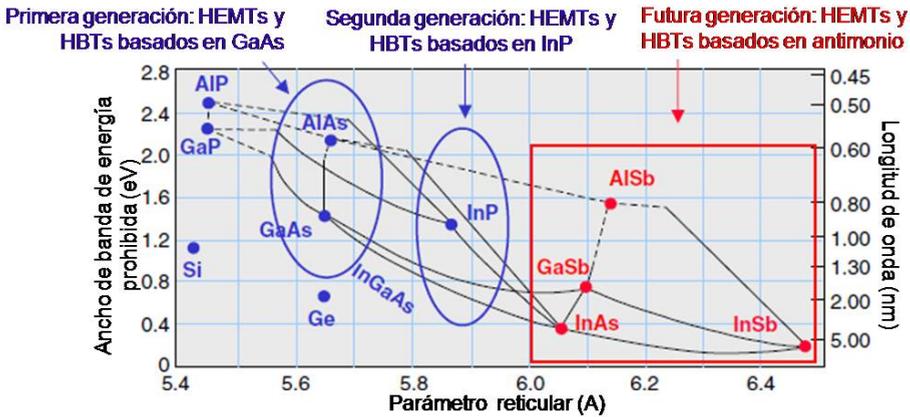


Figura I.4: Evolución histórica de las aleaciones para la fabricación de transistores en función de ancho de banda de energía prohibida pequeños y grandes parámetros reticulares.

I.2.1. Compuestos III-V-Antimonio

En este apartado nos centraremos en la tecnología basada en GaAs, concretamente en semiconductores basados en III-V-antimonio ya que serán los materiales objeto de estudio en la presente tesis doctoral. Estos semiconductores compuestos tienen aplicación en dispositivos electrónicos de alta velocidad [18], foto-detectores en el rango del infrarrojo [19,20] y láseres [21]. La incorporación del antimonio ha permitido ampliar el rango de longitud de onda de emisión, que es uno de los objetivos perseguidos. Además, se ha demostrado el funcionamiento de diodos cuánticos en cascada tipo II para aleaciones $\text{InAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}/\text{InAs}/\text{AlSb}$ eléctricamente impulsadas [22]. Este tipo de alineamiento se caracteriza por producir un gran confinamiento de energía en los huecos pero no en los electrones, dando lugar a una separación espacial entre electrones y huecos, así como a una baja energía de recombinación y un tiempo de vida largo del excitón [23]. En el alineamiento tipo I, tanto electrones como huecos se encuentran confinados en el punto cuántico. En el caso del alineamiento tipo II, los huecos se confinan en los puntos cuánticos y los electrones en la matriz que los rodea [24]. Por tanto, mientras que el alineamiento de bandas tipo I describe los sistemas convencionales, es decir, electrones y huecos confinados en la misma capa, en el caso del alineamiento de bandas tipo II, los electrones y huecos se confinan

en diferentes capas, lo cual origina una transición indirecta espacialmente en una región estrecha cerca de la intercara. Si representamos estos saltos energéticos referidos al sistema formado por dos semiconductores de distinto ancho de banda de energía prohibida (E_g^1 y E_g^2), en el caso del alineamiento tipo I el ancho de banda de energía prohibida de un segundo semiconductor (E_g^2) se encuentra dentro del primer semiconductor (E_g^1) (Figura I.5a). En el tipo II, ambas bandas de energía prohibida sólo están parcialmente solapadas (Figura I.5b).

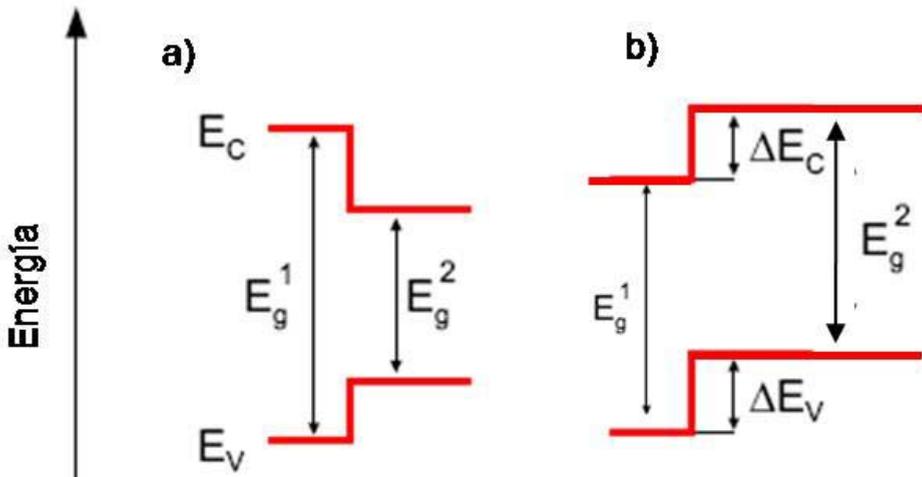


Figura I.5: Esquema de los tipos de alineamiento a) tipo I y b) tipo II. E_c es la banda de conducción y E_v la de valencia.

Este efecto puede aprovecharse para la fabricación de elementos almacenadores de carga y, a su vez, puede ser combinado con el confinamiento espacial de electrones en aleaciones InAs/GaAs para la fabricación de dispositivos láseres de alta longitud de onda. Aunque este tipo de alineamientos también se consigue para sistemas de puntos cuánticos de GaSb o GaAs crecidos sobre un sustrato de InAs [24], el inconveniente de utilizar un sustrato no comercial paraliza el desarrollo de estas heteroestructuras.

Desde el punto de vista energético, las estructuras con alineamiento de bandas tipo II muestran una separación espacial de cargas entre electrones y huecos que se traduce en una mayor longitud de onda de emisión. En el sistema InAs/InGaAs/GaAs la

energía de la banda de conducción (valencia) se localiza entre la intercara InAs y GaAs, por tanto, la diferencia energética entre el InAs y la barrera llega a ser pequeña y esto facilita el escape de los electrones (huecos) desde el punto cuántico, como se muestra en la Figura 1.6a [25]. Por otro lado, en sistemas GaAs/GaAsSb/InAs, la energía de la banda de conducción de GaAsSb es sólo algo mayor que la del GaAs, por lo que su estructura de banda es muy similar. Sin embargo, la banda de valencia de GaAsSb es muy diferente de la del GaAs. Se estima, que para un contenido en antimonio cercano al 50%, la banda de valencia puede llegar a ser similar a la del InAs, como se muestra en la Figura 1.6b. Esto facilita el confinamiento extra de huecos dentro de la aleación con antimonio. Su inclusión en las nanoestructuras InAs-GaAs reduce el ancho de banda de energía prohibida, favoreciendo la extensión de la longitud de onda de emisión [26]. En la Figura 1.7 se esquematizan ambos tipos de alineamiento para el caso de puntos cuánticos de InAs o de GaSb, que son las heteroestructuras objeto de estudio en la presente tesis doctoral.

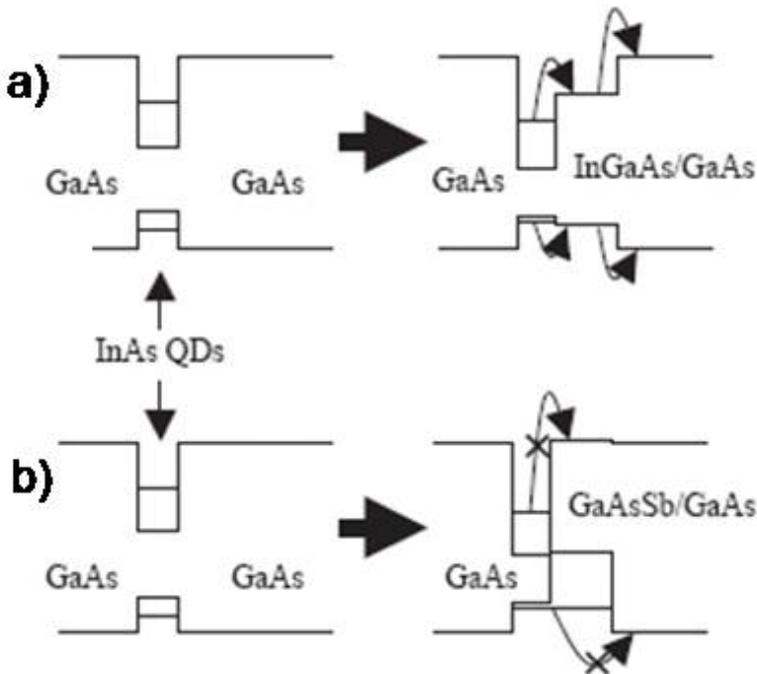


Figura 1.6: Esquema del diagrama de bandas para heteroestructuras de a) InAs/InGaAs/GaAs y b) InAs/GaAsSb/GaAs [25].

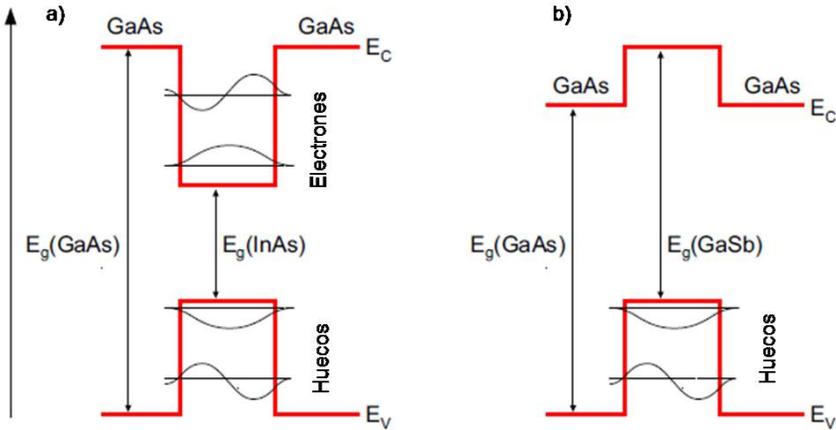


Figura I.7: Esquema del confinamiento de electrones y huecos para el alineamiento a) tipo I y b) tipo II, típico de sistemas de puntos cuánticos de InAs y GaSb, respectivamente.

Gran parte del éxito de los dispositivos fabricados a partir de materiales semiconductores III-V-antimonio, como láseres [20] y fotodetectores en el rango del infrarrojo [27], depende de la posibilidad de poder crecer controladamente estas heteroestructuras. Un aspecto crítico es la formación de intercaras composicionalmente abruptas. La intercara entre una aleación ternaria y una binaria III-V puede llegar a ser muy variada en cuanto a composición se refiere, debido a la segregación superficial de las especies más débilmente enlazadas, ocupando y/o compartiendo sitios de la aleación ternaria [28], manifestándose la alta tendencia de estos elementos a segregarse y/o difundirse. En el caso concreto de la intercara InAs/GaAs, la segregación de los átomos de indio conduce a la formación de una aleación ternaria tipo $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, siendo las fuerzas conductoras de este movimiento atómico la diferencia en la energía de enlace entre los átomos de indio y galio respecto al arsénico, y el radio covalente de los átomos implicados. Los átomos de arsénico tienden a enlazarse a los átomos de galio más que a los de indio porque la energía de enlace galio-arsénico es mayor que indio-arsénico. La menor energía indio-arsénico favorece que este enlace pueda ser fácilmente roto cuando hay mucha deformación en sistemas con alto desajuste reticular [29]. Además, se une el efecto estérico debido a la longitud de enlaces que

favorece que los átomos mayores se desplacen hacia la superficie de la intercara [30].

Los semiconductores compuestos III-V-antimonio se consideran materiales con futuro por sus múltiples aplicaciones y las ventajas que supone su presencia respecto a los rangos de longitudes de onda de emisión. La principal desventaja de este semiconductor es la dificultad de controlar la composición por su dependencia de la temperatura, velocidad de crecimiento de los elementos del grupo III, así como el flujo de los elementos del grupo V [31]. Es ampliamente conocida la tendencia del antimonio a segregarse incluso hay autores que confirman que la concentración máxima de antimonio no llega a superar el 21% de la cantidad depositada [32]. Esto dificulta considerablemente los análisis de composición de heteroestructuras en las que el antimonio se encuentra presente, ya que la composición final difiere considerablemente de la nominal. Otra de las desventajas es el elevado parámetro de red de los semiconductores compuestos con antimonio (GaSb: 0,6096 nm; InSb: 0,6479 nm), que origina un gran desajuste reticular al ser crecido epitaxialmente sobre cualquier sustrato III-V comercial, como es el GaAs.

Otro aspecto a destacar es el efecto surfactante que puede ejercer el antimonio [33]. Harmand y colaboradores han demostrado que, en el caso de pozos cuánticos de InGaAs, la presencia de antimonio aumenta la calidad cristalina de la muestra dado que se reduce el número de defectos presentes [26]. Sin embargo, cuando el antimonio es irradiado sobre la superficie tras el crecimiento de los puntos cuánticos, parece que pierde carácter surfactante, actuando en este caso como inhibidor del crecimiento tridimensional [34].

1.2.2. Materiales objeto de la investigación

La presente tesis doctoral se centra en el estudio de heteroepitaxias de nanoestructuras constituidas por materiales semiconductores III-V con estructura zinc-blenda (Figura 1.8) sobre sustrato de GaAs, concretamente, aleaciones de arsénico, galio, indio y antimonio. La estructura esfalerita o zinc-blenda está constituida por dos redes cúbicas centradas en las caras (FCC) (grupo de simetría $F\bar{4}3m$), una ocupada por aniones y otra por cationes, que están

desplazadas $[1/4, 1/4, 1/4]$ entre sí. Las coordenadas de las posiciones no-equivalentes que definen esta estructura son $(0,0,0)$ y $(1/4, 1/4, 1/4)$. En la Tabla I.1 se recogen algunas propiedades de los compuestos constituyentes de las muestras estudiadas. Estos datos dan idea de las posibles aplicaciones a las que pueden ser destinadas estos compuestos. Aunque InSb no es aleación constituyente de las muestras en estudio, se ha incluido en la tabla mencionada ya que está formado por elementos fundamentales de las heteroestructuras estudiadas.

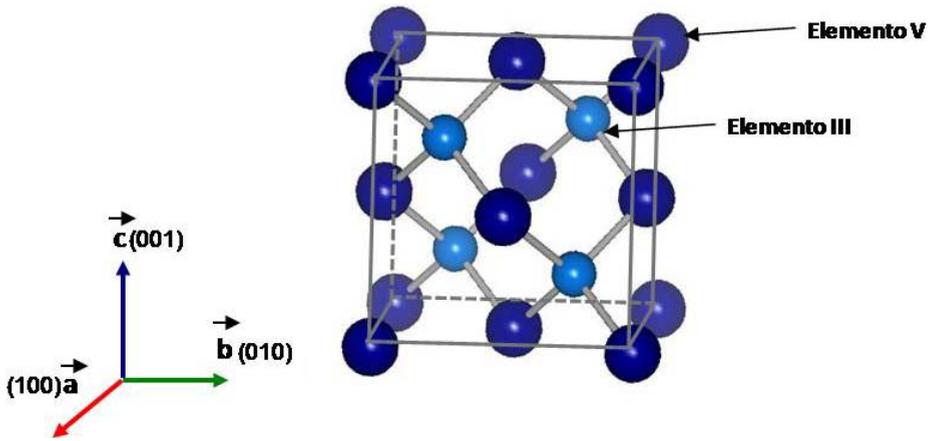


Figura I.8: Esquema de la estructura zinc-blenda para una aleación semiconductoras III-V.

Tabla I.1: Propiedades de las aleaciones constituyentes de las heteroestructuras en estudio [35].

ALEACIÓN	a (nm)	Ancho de banda prohibida (eV) a 300 K	Movilidad de electrones ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) a 300 K	Movilidad de huecos ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) a 300 K
GaAs	0,5653	1,42	≤ 8500	≤ 400
InAs	0,6058	0,35	≤ 40000	≤ 500
GaSb	0,6096	0,73	≤ 3000	≤ 1000
InSb	0,6479	0,17	≤ 77000	≤ 850

Dentro de los sistemas basados en semiconductores III-V nos hemos centrado en nanoestructuras basadas principalmente en las aleaciones InAs-GaAs, a las que se ha incorporado antimonio, por su rango característico de emisión. Definidas las propiedades generales, a continuación se describen, las características de los materiales constituyentes de las nanoestructuras y heteroestructuras objeto de estudio.

1.2.2.1. Arseniuro de Galio

Entre los posibles sustratos de materiales semiconductores, destaca el arseniuro de galio por ser un sustrato comercial, cuyo proceso de fabricación está ampliamente desarrollado, obteniéndose obleas de alta calidad a un precio asequible. Esto ha permitido durante muchos años la fabricación de dispositivos a partir de este material. Además, algunas de las heteroestructuras crecidas sobre este sustrato pueden emitir más allá de 1,3 μm , incluso a temperatura ambiente [14].

En algunas de las heteroestructuras objeto de estudio en la presente tesis doctoral, el GaAs se ha utilizado como capa intermedia, previa a la deposición de otros compuestos sobre una capa de mojado crecida sobre un sustrato de GaAs. Así mismo, este compuesto se ha usado como recubrimiento superficial de toda las heteroestructuras estudiadas.

1.2.2.2. Arseniuro de Indio

Algunas de las nanoestructuras estudiadas en la presente tesis doctoral están constituidas por arseniuro de indio, aleadas con otros elementos, galio y/o antimonio, tras llevarse a cabo el correspondiente proceso de crecimiento epitaxial. Este material es muy adecuado para el crecimiento de estructuras cuánticas mediante epitaxia de haces moleculares sobre GaAs. Presenta un alto desajuste reticular con el GaAs ($\approx 7,2\%$) y entre ambos materiales existe una diferencia de 1,17 eV entre sus bandas de energía prohibida (ΔE_g). Dicho desajuste reticular respecto al GaAs hace que esta aleación sea muy adecuada para la formación de estructuras tridimensionales mediante crecimiento epitaxial como se describe más adelante.

Por otro lado, analizando las propiedades de la Tabla I.1, observamos la existencia de una gran diferencia entre la movilidad de portadores de InAs y GaAs, por lo que la unión de estas aleaciones es una elección muy acertada para la fabricación de transistores de alta movilidad [36,37].

1.2.2.3. Antimoniuro de galio y otros semiconductores compuestos con antimonio

La incorporación de antimonio a nanoestructuras cuánticas auto-ensambladas tipo I, como es el caso de puntos cuánticos de InAs sobre sustratos de GaAs, ha despertado mucho interés por su gran capacidad para lograr extender la longitud de onda de emisión. De hecho, existen referencias en la literatura donde se comprueba que al crecer puntos cuánticos de In(Ga)As sobre GaAs recubiertos de GaSbAs se consigue emisión a una longitud de onda de 1,6 μm , incluso a temperatura ambiente [38,39].

También tiene interés el hecho de que exista un alineamiento de bandas tipo II cuando el antimonio (en determinada proporción) está presente en los sistemas semiconductores III-V [40,41]. Las aleaciones de antimoniuro formadas a partir de la inserción de antimonio en la tecnología convencional del GaAs (tipo I) se plantea como un importante avance, por el alineamiento de bandas tipo II que se llega a formar entre el InAs y GaSb o entre el GaAs y el GaSb.

El antimoniuro de galio además de como capa de recubrimiento, se ha utilizado también como capa activa de heteroestructuras crecidas sobre sustratos de GaAs. En estos casos, la alta localización de huecos convierte a esta heteroepitaxia en una estructura muy prometedora para aplicaciones en las que es necesario la retención de cargas, como son las células fotovoltaicas y las memorias de almacenamiento volátil [42]. En estas situaciones sí se produce el alineamiento tipo II ya que la concentración de antimonio supera el valor crítico necesario, a pesar del alto coeficiente de segregación de este elemento. Así, por ejemplo, los puntos cuánticos de GaSb en una matriz de GaAs, presentan un confinamiento energético alto de huecos, aproximadamente, 450 meV, pero no confinamiento de electrones en los puntos. Esto se traduce en una

mejora en el escape térmico de los portadores respecto al GaAs y en un confinamiento de huecos [43], no accesible para la aleación InGaAs, aunque para ello el contenido en antimonio debe ser superior al 14% [40].

I.3. Nanoestructuras cuánticas

En los últimos años la evolución de la microelectrónica hacia la miniaturización ha constituido una de las principales motivaciones para trabajar con estructuras cuánticas de tamaño macroscópico. Los materiales a escala micrométrica siguen manteniendo fundamentalmente las propiedades del estado macroscópico. En cambio, cuando nos movemos a niveles nanométricos las propiedades macroscópicas del material se modifican pasando a estar regidas por la física cuántica. Esto se debe al confinamiento de los portadores de corriente en determinadas zonas del material. Las estructuras cuánticas pueden clasificarse según el número de dimensiones en las que se produzca este confinamiento. Así, si la estructura origina confinamiento en una dimensión, se obtienen sistemas bidimensionales (2D), denominados pozos cuánticos (en inglés, Quantum Wells, QWs), si el confinamiento se produce en dos direcciones, se originan sistemas unidimensionales (1D), denominados hilos cuánticos (en inglés, Quantum Wires, QWr). En el caso de que el confinamiento se produzca en las tres dimensiones del espacio, se obtienen sistemas cero-dimensionales (0D) como son los puntos cuánticos (en inglés, Quantum Dots, QDs) [44] (Figura I.9). La densidad de estados electrónicos representa el número de estados disponibles por unidad de volumen y energía, para cada uno de los confinamientos comentados. En la Figura I.10, se muestra un esquema de los mismos donde se observa que hay una mayor discretización de energía para el confinamiento 1D y 0D, que da lugar a un aumento de la densidad de portadores en el extremo de las bandas de valencia y de conducción [45,46]. De esta forma, en los dispositivos láser se logra una menor corriente umbral de emisión estimulada y una mayor estabilidad en el comportamiento opto-electrónico respecto a la temperatura.

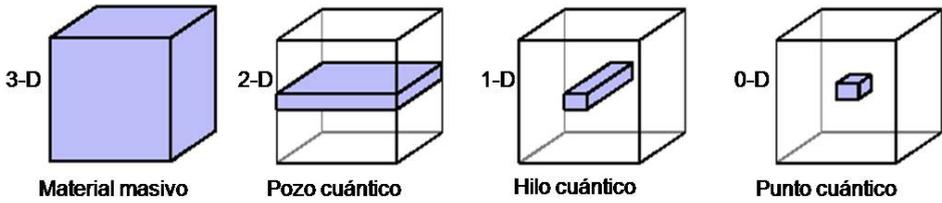


Figura I.9: Esquema de estructuras cuánticas.

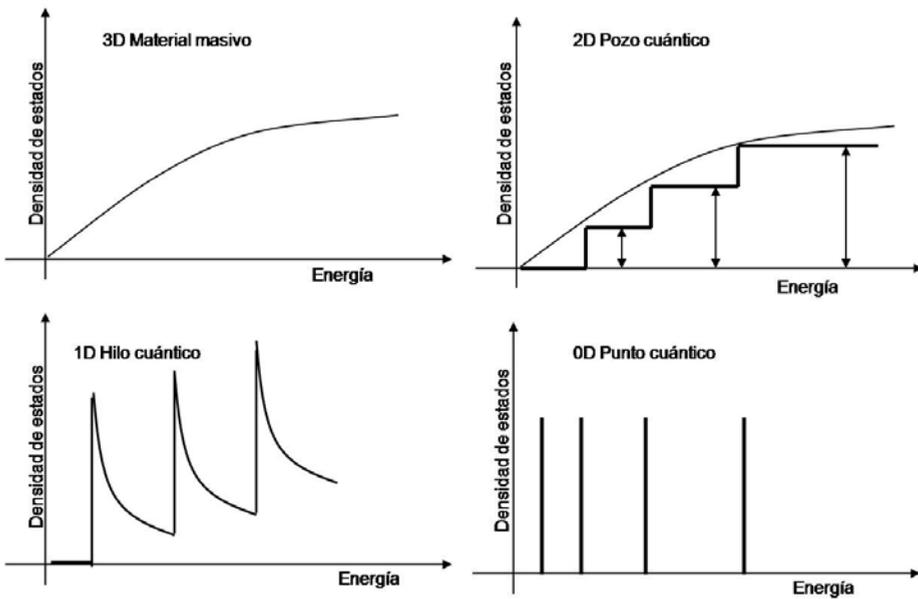


Figura I.10: Densidad de estados electrónicos para las diferentes estructuras cuánticas.

1.3.1. Puntos cuánticos

Los puntos cuánticos son estructuras en las que se ha producido un confinamiento cuántico en las tres dimensiones espaciales, es decir, son estructuras cero-dimensionales. Su principal ventaja es su comportamiento, comparable al de un átomo aislado, presentando niveles discretos de energía [47]. Las propiedades ópticas de las nanoestructuras se miden en función de su fotoluminiscencia; estos espectros de emisión muestran las transiciones provenientes de

las recombinaciones radiativas entre los electrones y huecos del punto cuántico.

La discretización de energía permite que las radiaciones, tanto emitidas como detectadas, sean prácticamente monocromáticas e independientes del rango de temperaturas en el que se opere. Una segunda característica es la dependencia de la radiación emitida con el tamaño y forma de la nanoestructura, ya que el espaciado entre los posibles estados aumenta conforme se disminuye el tamaño de los puntos cuánticos. Por tanto, la modificación del tamaño y/o forma de los mismos proporciona una variación de la radiación emitida.

Para la obtención de longitudes de ondas mayores se puede aumentar el tamaño de los puntos cuánticos de forma que se reduzca el espaciado entre los posibles estados, siendo necesario modificar el proceso de crecimiento. La variación del tamaño de los puntos cuánticos para transformar la radiación emitida no es fácil. Por ello, se buscan vías alternativas como podría ser la modificación de la energía de bandas. Esto se puede conseguir, por ejemplo, mediante la introducción de antimonio en la nanoestructura.

1.3.2. Crecimiento epitaxial

La consecución de estas estructuras cuánticas requiere el desarrollo de técnicas que permitan un exhaustivo control durante la fase de crecimiento, como es el caso de las técnicas de crecimiento epitaxial. El estudio de los fenómenos de crecimiento se ha visto favorecido por el desarrollo de técnicas que permitiesen la observación in situ de estos procesos de formación de nanoestructuras, que son básicas para el seguimiento y control de la heteroestructura.

Es posible distinguir tres modos de crecimiento epitaxial que dependen de una gran diversidad de parámetros, entre ellos, la energía interfacial entre el sólido y la fase vapor, así como la energía interfacial entre el sólido y el sustrato. Además, la orientación del sustrato es otro factor clave a considerar, dada su influencia sobre la energía superficial y la energía de la intercara formada.

Existen tres modelos clásicos de crecimiento epitaxial [48,49] (procesos esquematizados en la Figura I.11):

- *Frank-Van der Merwe* [50,51]: este crecimiento se produce capa a capa, de forma que una monocapa de material debe formarse sobre el sustrato antes de que comience el crecimiento de la segunda monocapa. En condiciones de equilibrio termodinámico este proceso estaría favorecido cuando la energía libre superficial del sustrato sea mayor que la suma de las energías libres superficiales correspondientes a la película y la intercara. El comportamiento del material crecido según este modelo depende en gran medida de la orientación del sustrato, como se ha comentado anteriormente, dado que afecta a la facilidad o dificultad del material para reducir la tensión creada por el crecimiento de materiales de distinto parámetro reticular.
- *Volmer-Weber* [52]: se produce crecimiento tridimensional pero con ausencia de la llamada *capa de mojado*, por lo que no hay capa bidimensional al principio del crecimiento, simplemente se forman las islas desde el primer momento del crecimiento. Es decir, la segunda monocapa comienza a formarse antes que la primera haya cubierto totalmente el sustrato. Esta forma de crecimiento tendría lugar cuando la energía libre superficial del sustrato sea menor que la suma de las energías libres superficiales correspondientes a la película y la intercara.
- *Stranski-Krastanov* (S-K) [53]: se considera una combinación entre los dos anteriores ya que el crecimiento epitaxial se produce inicialmente de forma bidimensional y luego tridimensional. El crecimiento comienza con la formación de una serie de capas del material sobre el sustrato cristalino, como en el primer método, formándose la *capa de mojado*. Alcanzado un determinado número de monocapas del material, conocido como *espesor crítico*, se nuclearán las islas sobre las capas bidimensionales iniciales. Esta transición depende de las condiciones de crecimiento y del desajuste reticular entre las aleaciones implicadas [54]. Se trata de un crecimiento pseudomórfico, normalmente con una distribución uniforme de las islas formadas, muy común en sistemas con alto desajuste reticular, como es el crecimiento de germanio y aleaciones de SiGe sobre silicio (001) o de InAs sobre GaAs (001) [49]. En algunos casos, las islas pueden coalescer, dando lugar a

otras nuevas de tamaño superior a la media que suelen ocasionar imperfecciones de la red cristalina. A mayor desajuste reticular, menor número de monocapas son necesarias para la generación de las islas tridimensionales.

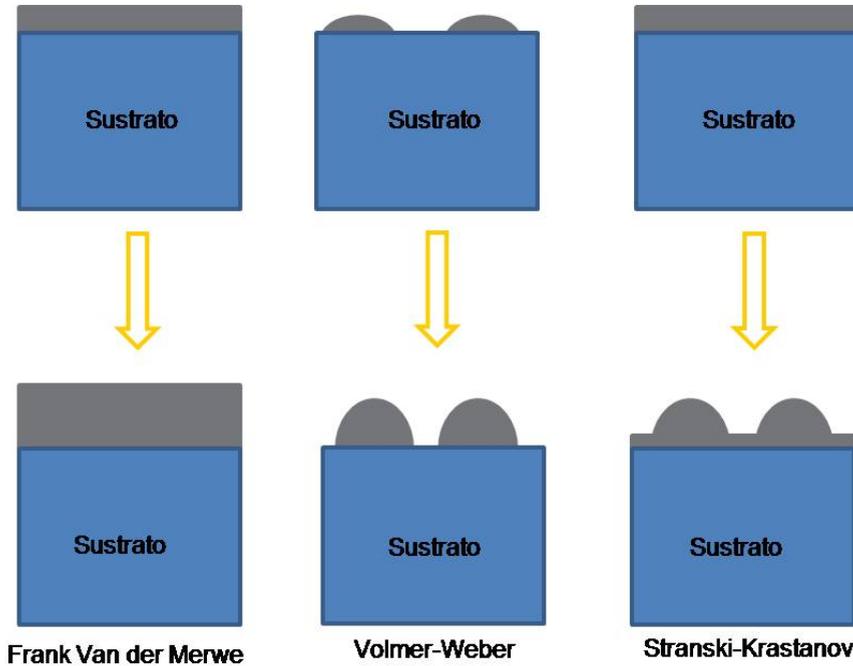


Figura I.11: Esquema de los métodos de crecimiento.

El crecimiento de los materiales de un modo u otro depende del control termodinámico y cinético del proceso. La tensión que se genera durante el crecimiento puede inducir la formación de islasⁱ, pasando de la bidimensionalidad a la tridimensionalidad. Estas islas pueden ser luego transformadas en estructuras cuánticas, si éstas tienen las dimensiones adecuadas, mediante el crecimiento de la película epitaxial de un semiconductor de mayor ancho de banda de energía prohibida.

ⁱ Frecuentemente se utiliza el término isla (o nano-isla), para representar la forma de una nanoestructura que se comporta como un punto cuántico, sobre todo en la etapa de crecimiento y formación del mismo; es una manera de denominar a estructuras pequeñas de tamaño limitado tridimensionalmente.

Cuando los núcleos tridimensionales formados por la relajación de la tensión tienen un tamaño de varios nanómetros, frecuentemente se habla de nanoestructuras cuánticas auto-ensambladas, que se caracterizan por haberse formado espontáneamente dentro de una cámara de crecimiento, como consecuencia de la minimización de energía del sistema. La ausencia de un tratamiento anterior o posterior a la propia etapa de crecimiento evita daño o contaminación durante su manipulación, además de conseguirse un mayor control sobre el tamaño. Los puntos cuánticos auto-ensamblados son muy atractivos por su potencial uso en diversos dispositivos opto-electrónicos pero para ello requieren un método de crecimiento en la que se consiga una alta calidad de los mismos.

Los esfuerzos por avanzar en el conocimiento de los puntos cuánticos se centran en el control de su forma, tamaño y distribución dentro de la heteroestructura ya que afecta a las propiedades de la misma [55]. Los primeros puntos cuánticos auto-ensamblados datan de 1985 [56], cuando se establecieron los parámetros de los que dependía la transición a estructuras tridimensionales.

Centrándonos en el crecimiento de puntos cuánticos de InAs sobre GaAs (001), éstos se consiguen siguiendo el procedimiento de Stranski-Krastanov. Si bien la dirección preferente de crecimiento del sustrato es la indicada, [001], en el caso del GaAs se ha observado también en las direcciones [111] y [111]A, e incluso sobre sustrato de GaAs (113) [57] y otras direcciones cristalográficas [58]. El espesor crítico para la generación de las estructuras tridimensionales oscila en muchos casos entre 1,5 y 1,7 monocapas de InAs, para las condiciones de crecimiento más frecuentemente utilizadas, aunque también se conocen casos en los que se produce dicha transición para espesores críticos inferiores a una monocapa [59]. Este número de monocapas es mayor al aumentar la temperatura, puesto que se requiere mayor cantidad de material depositado, debido al aumento de la desorción de indio [60]. Una vez que la nucleación se ha producido, los puntos cuánticos se forman aleatoriamente sobre la superficie plana. Dado que no todos los átomos de indio se incorporan, parte del indio se quedará en la superficie en la llamada *capa flotante* (*en inglés, floating layer*). Estos átomos de indio se transfieren desde la capa

bidimensional a los puntos cuánticos [61]. Tanto el tamaño como la densidad de los mismos pueden ser controlados mediante las condiciones de crecimiento, principalmente por la cantidad de InAs depositado [62], influyendo otros parámetros como la temperatura del sustrato o la velocidad de crecimiento [63], la presión y el flujo de los gases.

En cuanto al crecimiento de puntos cuánticos de GaSb sobre sustrato de GaAs (001), éstos también se generan siguiendo el modelo Stranski-Krastanov [64,65], debido al desajuste reticular entre el GaSb y GaAs (7,8%). Aunque el desajuste es del mismo orden que el del sistema InAs-GaAs, se requiere un gran control de las condiciones de crecimiento para conseguir sistemas de calidad [66]. Es un sistema complejo de controlar debido al intercambio entre los elementos del grupo V, arsénico/antimonio, que conducirá a la formación de una aleación tipo $\text{GaSb}_y\text{As}_{1-y}$. Estas reacciones entre los átomos de arsénico y los de antimonio inducen la deformación superficial debido al desajuste reticular entre ambas aleaciones binarias. Conocer la cinética que rige estos fenómenos de intercambio es un gran reto para poder controlar el crecimiento de este tipo de estructuras nanométricas.

Además, las fluctuaciones del tamaño de los nanomotivos en los sistemas GaSb-GaAs es bastante grande [67]. En cuanto al espesor crítico para la formación de los puntos cuánticos de GaSb, aún se discute acerca del mismo ya que los valores recogidos en la bibliografía oscilan entre 0,7 y 4 monocapas [68,69,70]. Debido a la alta tendencia de los átomos de antimonio a segregarse [33,68] se espera que se produzcan grandes cambios en la forma y composición química de los puntos cuánticos crecidos, especialmente durante el proceso de recubrimiento de los mismos, por el intercambio con los elementos que se incorporen en esta etapa.

I.4. Aplicaciones de las nanoestructuras cuánticas semiconductoras

Conocidos los materiales y estructuras más adecuadas para la fabricación de dispositivos opto-electrónicos que emitan en el rango de longitud de onda comprendido entre 1,3 y 1,5 μm o valores superiores,

se presentan algunas de las aplicaciones en las que pueden ser empleados. Estas estructuras han dado paso a nuevas propiedades ópticas, electrónicas y de transporte, de gran interés para la innovación en dispositivos opto-electrónicos. Todo ello ha sido posible gracias al avance en las técnicas de crecimiento epitaxial de materiales y en la búsqueda de sistemas de confinamiento de cargas en regiones nanométricas.

La demanda de continuas mejoras en las telecomunicaciones y la búsqueda de mecanismos de transferencia de información más veloces y de mayor calidad han contribuido al desarrollo de este tipo de nanoestructuras, con las propiedades adecuadas para las demandas citadas, que la microelectrónica no ha llegado a satisfacer. Entre estas aplicaciones, cabe destacar la fabricación de láseres emisores en el citado rango, que se emplean para la transmisión de información por fibra óptica [71,72].

La palabra láser es el acrónimo inglés de *light amplification by stimulated emission of radiation* (amplificación de la luz por emisión estimulada de radiación) [44]. Desde que el primer láser de puntos cuánticos fue propuesto por Arakawa y colaboradores [73] han sido muchos los avances realizados, tanto en la forma de crecimiento de nanoestructuras como en los materiales empleados, siendo los puntos cuánticos de In(Ga)As-GaAs los más ampliamente estudiados [14,74]. Sin embargo, las aplicaciones opto-electrónicas de los dispositivos basados en GaAs han estado limitadas a longitudes de onda inferiores a 1 μm . Este valor se ha superado en los últimos años con el desarrollo de nanoestructuras auto-ensambladas de In(Ga)As, en forma de puntos cuánticos, que constituyen una posible forma económica de producir láseres y dispositivos para telecomunicaciones por fibra óptica incluso a temperatura ambiente [75].

Entre las ventajas de este tipo de láser se encuentra la baja dependencia del umbral de densidad de corriente con la temperatura de trabajo, justificado por la pequeña separación de energía entre el bajo nivel de confinamiento y las barreras de estado, permitiendo el escape térmico de las cargas desde los estados confinados y por la presencia de los canales de recombinación no radiativos. Esto se debe a su función de densidad de estados, su localización de cargas,

aumento de las energías de enlace y la mejora de la fuerza oscilatoria [76].

Para determinadas aplicaciones destinadas al área de las telecomunicaciones es necesario que el rango de operación de los láseres se sitúe por encima de $1,3 \mu\text{m}$. La inclusión de antimonio en nanoestructuras de puntos cuánticos de InAs crecidos sobre GaAs logra que el rango de emisión se sitúe más allá de $1,55 \mu\text{m}$, incluso a temperatura ambiente. Además, las cargas están menos confinadas debido a las pequeñas discontinuidades de banda. Otra de las ventajas de los sustratos de GaAs es la posibilidad de fabricar reflectores de Bragg que permiten la fabricación de emisores láseres de cavidades verticales de superficie (en inglés, Vertical Cavity Surface Emitting Lasers, VCSEL), dispositivos de gran interés por su bajo coste y sus altas posibilidades de emisión de ondas de luz para comunicaciones y transferencia de información por banda ancha. Debido a su pequeño tamaño, bajo poder de disipación y facilidad de fabricación, los VCSEL son muy adecuados para el actual desarrollo de la transmisión de información.

Aunque el mayor éxito de estas nanoestructuras es su uso en la fabricación de láseres, también se han obtenidos otros dispositivos, algunos de ellos aún en desarrollo, como es el fotodetector de infrarrojos (en inglés, Quantum Dots Infrared Photodetector, QDIP) [77,78,79]. La detección de fotones de longitudes de ondas (desde $2\text{-}3 \mu\text{m}$ a $30 \mu\text{m}$) depende de la foto-excitación entre bandas de los electrones de puntos cuánticos confinados y el consecuente flujo de fotocorriente. En comparación con otras nanoestructuras cuánticas, la ventaja del confinamiento tridimensional se basa en la sensibilidad a la incidencia normal de la radiación, la reducción de las llamadas corrientes negras y la mejor respuesta a la fotocorriente. Son muchas las investigaciones sobre estos tipos de dispositivos y, a pesar de los resultados alcanzados, es necesario seguir mejorando ciertos aspectos tales como el aumento de la densidad de estos nanomotivos, el uso de dopantes o la modificación de la llamada ingeniería de bandas.

Los puntos cuánticos también son usados como amplificadores ópticos por su alta velocidad de operación (en algunos casos superior a 100 GHz) y la posibilidad de aumentar distintas longitudes de onda al

mismo tiempo [80]. Sin embargo, la característica más peculiar de éstos, el confinamiento de electrones de forma individual, aún no está siendo utilizada. Son muchos los esfuerzos destinados al diseño y fabricación de dispositivos de puntos cuánticos auto-ensamblados con un solo fotón o electrón para ser usados como elementos de los llamados ordenadores cuánticos (en inglés, Quantum Computing, QC) [9]. Esta ciencia combina la informática llamada tradicional con la mecánica cuántica con el objetivo de llegar a fabricar ordenadores en los que la unidad elemental de información sea un bit cuántico (qubit) [81,82]. Hasta ahora, estructuras de puntos cuánticos pueden ser también implementadas en dispositivos para memorias, donde las cargas individuales son almacenadas en los puntos cuánticos (es el llamado proceso de escritura) y pueden ser recuperadas aplicando un voltaje (proceso de lectura). Las investigaciones en estos dispositivos están iniciándose aunque ya se han conseguidos ciertos resultados para almacenamiento de cargas sensibles tanto óptica como eléctricamente [83,84].

Relacionado con la tecnología pero fuera del rango de las telecomunicaciones los sistemas en los que se consigue el alineamiento tipo II, como es el sistema GaSb-GaAs, son especialmente indicados para la generación y desarrollo de diferentes tipos de dispositivos de almacenamiento de carga (células fotovoltaicas, memorias de almacenamiento volátil, etc.) [42], considerándose los sistemas más prometedores para este fin por su gran confinamiento de huecos, que permite aumentar considerablemente el tiempo de almacenamiento de datos [85]. Este tipo de alineamiento es de gran interés para celdas solares por su especial confinamiento de cargas [86].

Son posibles otras muchas aplicaciones, ya que el rango y la intensidad de longitud de onda de emisión depende de los semiconductores que se empleen. Un ejemplo de estas son los puntos cuánticos de $\text{InSb}_x\text{As}_{1-x}$ que emiten en el rango de 2-5 μm , utilizados para la fabricación de diversos dispositivos, como los sensores de gases [87].

I.5. Motivación y objetivos de la tesis

Conocida la demanda de mayor velocidad y flujo de información en la transmisión de datos en el mercado de las telecomunicaciones y la necesidad de mejorar las características de los dispositivos opto-electrónicos que se utilizan, el desarrollo de heteroestructuras semiconductoras capaces de dar respuesta a estas necesidades se convierte en un gran reto. La incorporación de antimonio en nanoestructuras de semiconductores III-V supone una mejora en los valores de intensidad fotoluminiscente. Esto se debe al cambio en la estructura de bandas que produce la introducción de este elemento, motivado, principalmente, por los cambios de composición del sistema.

En la actualidad, la incorporación de InGaSbAs en nanoestructuras auto-ensambladas basadas en InAs-GaAs, posibilita la integración de estas aleaciones en la tecnología convencional del GaAs, lográndose valores de longitud de onda próximos a 1,5 μm . En principio, este comportamiento se ha asociado al alineamiento de bandas de energía tipo II que se produce entre el GaAs y el GaSb [25,88], aunque éste se encuentre en bajas concentraciones, dada la alta tendencia del antimonio a segregarse.

Desde el punto de vista de los materiales involucrados, las ventajas e inconvenientes del antimonio en la cinética del crecimiento [33], así como los procesos de intercambio atómico no están totalmente definidos. Por ello, con la intención de **contribuir al desarrollo de estas nanoestructuras**, los objetivos centrales de la presente tesis doctoral son:

I-Metodología de análisis de composición

Si el alineamiento tipo II sólo se produce para concentraciones de antimonio superiores al 14% [39], es necesario conocer la composición de las heteroestructuras para determinar la distribución del antimonio y conocer el grado de incorporación a sistemas III-V. La combinación de elementos tales como indio, antimonio, galio y arsénico es difícilmente caracterizable por las técnicas habituales de análisis de composición en microscopía electrónica de transmisión y/o transmisión-barrido. Además, la segregación de cationes y aniones

ocurre al mismo tiempo, dificultando aún más la determinación de la composición.

En este sentido, la espectroscopía de pérdida de energía de electrones en el rango de bajas energías (pérdidas inferiores a 60 eV), permite analizar la composición de sistemas donde estos elementos se encuentren implicados. Por ello, se ha contribuido al *desarrollo y aplicación* de esta técnica analítica.

En este rango de energía también se recoge la señal correspondiente al plasmón, relacionado con los electrones de valencia y la densidad de los mismos y, por tanto, con la composición y otras propiedades ópticas, aportando valiosa información sobre el sistema en estudio.

II-Conocer el efecto de la incorporación de antimonio sobre la nanoestructura de puntos cuánticos de InAs crecidos mediante epitaxia de haces moleculares sobre sustratos de GaAs (001).

Conocidas las ventajas que la inserción de antimonio ejerce sobre nanoestructuras III-V y la metodología necesaria para determinar la composición, se ha analizado detalladamente la inclusión de este elemento en sistemas constituidos por puntos cuánticos de InAs crecidos epitaxialmente sobre un sustrato de GaAs. Para ello, se ha valorado tanto el crecimiento de capas de GaSb sobre los puntos cuánticos como la irradiación de éstos con un flujo de antimonio.

La existencia de un pequeño intervalo de miscibilidad entre los compuestos binarios InAs, GaAs, GaSb e InSb puede conducir a la formación de una aleación cuaternaria tipo $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ [89,90] tras la deposición de antimonio. La existencia de tensión en las nanoestructuras formadas representa un factor clave que influye en la estabilidad de este tipo de aleaciones cuaternarias para un intervalo mayor de composiciones. La formación de estas aleaciones modificaría la calidad de las intercaras y las bandas de energía [91]. Con el objetivo de controlar la formación de la aleación cuaternaria, que impide que se logre aumentar la longitud de onda de emisión, se evalúa el papel de la inserción de una capa intermedia de GaAs entre los puntos cuánticos de InAs y la capa de GaSb, así como el espesor óptimo de la citada capa. La modelización del movimiento atómico

durante los procesos de segregación y/o difusión es un importante paso para lograr controlar la fuerza motriz de estos fenómenos.

III-Conocer la nanoestructura de puntos cuánticos de GaSb depositados epitaxialmente sobre GaAs.

En la búsqueda de nanoestructuras que logren un alineamiento de bandas tipo II, el GaSb epitaxialmente crecido sobre GaAs presenta este comportamiento que deriva en excelentes e interesantes propiedades electrónicas. Es necesario conocer los cambios estructurales y de composición que ocurren tras la formación de las diferentes capas de puntos cuánticos de GaSb sobre GaAs, teniendo en cuenta los procesos de intercambio atómico antimonio-arsénico y la segregación de antimonio a lo largo de las capas intermedias. Esto ayudará a optimizar los sistemas con este tipo de alineamiento y aprovechar las ventajas que esta configuración electrónica ofrece. Concretamente, se analiza la posibilidad de crecer puntos cuánticos de GaSb epitaxialmente sobre GaAs, para cuantificar el grado en el que la segregación de antimonio afecta a la nanoestructura final crecida en el modo indicado.

CAPÍTULO II: Métodos Experimentales

CAPÍTULO II: Métodos Experimentales	41
II.1. Epitaxia de haces moleculares.....	45
II.2. Preparación de muestras electrón- transparentes.....	47
II.2.1. Tipos de preparación de muestras	47
II.2.1.1. Muestras en sección transversal.....	47
II.2.1.2. Muestras en vista superficial	48
II.2.2. Etapas básicas en la preparación de muestras	48
II.2.2.1. Adelgazamiento mecánico	48
II.2.2.2. Adelgazamiento iónico	50
II.2.2.3. Tratamiento de reducción de hidrocarburos.....	51
II.3. Técnicas de caracterización de epitaxias basadas en la interacción electrón-muestra.....	51
II.3.1. Microscopía electrónica de transmisión.....	52
II.3.1.1. Microscopía electrónica de transmisión convencional.....	54
II.3.1.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	55
II.3.2. Microscopía electrónica de transmisión-barrido	55
II.3.2.1. Detección Anular de electrones a Alto Ángulo en Campo Oscuro.....	57
II.3.3. Correctores de aberración	57
II.3.4. Espectroscopia de pérdida de energía de electrones.....	59
II.3.5. Energía Dispersiva de Rayos X.....	61
II.4. Otras técnicas de caracterización micro- y nanoestructural..	61
II.4.1. Microscopía de fuerza atómica.....	61
II.4.2. Fotoluminiscencia	62
II.4.3. Difracción de electrones reflejados de alta energía.....	62

II.5. Técnicas de tratamiento de imágenes.....	63
II.5.1. Filtrado de imágenes de microscopía electrónica de alta resolución	63
II.5.2. Análisis del campo de deformación de la red cristalina	64
II.6. Técnicas de simulación.....	67
II.6.1. Simulación de intensidad de imágenes CTEM g002DF.....	67
II.6.1.1. Simulaciones cinemáticas de intensidad	67
II.6.1.2. Simulaciones dinámicas de intensidad.....	68
II.7. Equipos experimentales y configuraciones utilizadas.....	68

En este capítulo se resumen las técnicas y métodos experimentales que se han utilizado para el crecimiento de los materiales investigados así como el análisis, tratamiento e interpretación de los resultados obtenidos durante el desarrollo de la presente tesis doctoral. Las propiedades generales de los materiales objeto de estudio han sido descritas en el capítulo anterior (Introducción) y las muestras a analizar serán detalladas en los capítulos III, IV y V.

II.1. Epitaxia de haces moleculares

Son varias las técnicas de crecimiento epitaxial existentes [92]. Se caracterizan por su alto control de las nanoestructuras resultantes y el bajo contenido en impurezas que se suele conseguir con la mayoría de ellas. Las nanoestructuras objeto de estudio en la presente tesis doctoral han sido crecidas mediante la llamada técnica de epitaxias de haces moleculares (en inglés, Molecular Beam Epitaxy, MBE).

Esta técnica consiste en el crecimiento a cierta temperatura de láminas delgadas sobre un sustrato cristalino mediante la reacción de uno o más haces, atómicos o moleculares, que aportan los elementos constituyentes, todo ello en condiciones de ultra alto vacío (presiones inferiores a 10^{-10} mbar) para garantizar la limpieza en la superficie del sustrato [93]. La deposición de capas epitaxiales de alta calidad cristalina sobre un sustrato, también cristalino, de un material distinto se suele realizar de esta forma. En Figura II.1 se esquematiza una cámara de MBE, señalando las partes más destacadas de la misma.

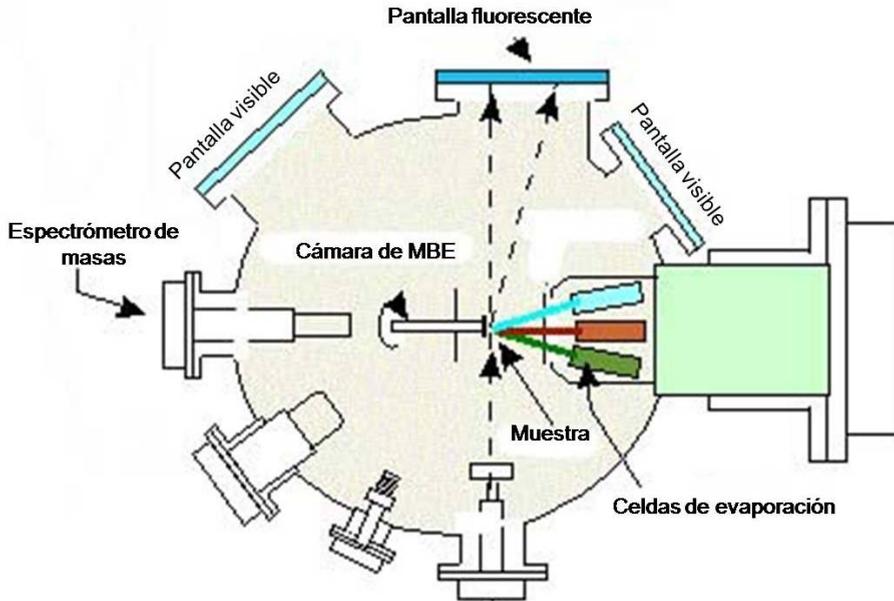


Figura II.1: Esquema de una cámara de crecimiento epitaxial mediante MBE.

Existen diversas variedades de la técnica MBE, dependiendo del estado en el que se encuentra el material de partida (sólido o gaseoso). Las muestras objeto de esta tesis doctoral han sido crecidas mediante MBE de fuente sólida (en inglés, Solid Source Molecular Beam Epitaxy, SSMBE); esta técnica se caracteriza porque los haces moleculares de los grupos III y V se producen por evaporación o sublimación de un material sólido de alta pureza [46].

La velocidad usual de esta técnica de crecimiento suele ser baja, del orden de una monocapa por segundo (MC/s), para permitir la migración superficial de las especies y controlar de forma muy precisa el crecimiento de la heteroestructura con un orden de precisión del 2%, aproximadamente. De hecho, esta técnica es conocida por su buen control de la cinética de crecimiento, resultando muy útil para aleaciones metaestables. Además, es posible interrumpir el flujo de los componentes en el momento deseado de manera que se consiguen intercaras abruptas a nivel atómico. Todo ello hace que la técnica de MBE sea muy atractiva para realizar crecimientos epitaxiales. Además, trabajar a ultra alto vacío (en inglés, Ultra-High Vacuum, UHV) permite utilizar técnicas *in situ* de análisis de superficie, como la difracción de

electrones reflejados de alta energía (en inglés, Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED), que detecta la transición de estructuras bidimensionales a tridimensionales, paso clave en la formación de puntos cuánticos auto-ensamblados.

Otras técnicas de crecimiento, como es la deposición de vapor metalorgánico, son de gran interés por su capacidad de producción industrial. Por ello, parte de los esfuerzos de desarrollo de la técnica de crecimiento epitaxial se dirigen hacia la mejora de la producción para su aplicación a gran escala.

II.2. Preparación de muestras electrón-transparentes

Para el estudio de materiales por microscopía electrónica de transmisión es necesaria la preparación de muestras que alcancen la denominada condición de electrón-transparente, es decir, las muestras deben tener un espesor muy reducido, preferentemente inferior a 100 nm, de forma que los electrones puedan atravesarla. Existe una amplia diversidad de técnicas de preparación de muestras con esta condición de espesor. En este apartado nos centraremos en las utilizadas en la presente memoria de tesis doctoral.

II.2.1. Tipos de preparación de muestras

En la primera etapa de la preparación de muestras se selecciona la orientación que se utilizará para realizar el estudio posterior, distinguiéndose entre sección transversal y vista superficial.

II.2.1.1. Muestras en sección transversal

Para el estudio en sección transversal (en inglés, Cross Section Transmission Electron Microscopy, XTEM) es necesario formar una estructura en la que el material en estudio se encuentre rodeado por varias balsas de apoyo, resultando una estructura tipo *emparedado*. Como material de apoyo, se suele utilizar silicio o GaAs; en el caso de las muestras objeto de estudio en la presente tesis doctoral se ha utilizado GaAs. Generalmente se utilizan tres balsas de apoyo por cada lado del material de interés, del cual se suelen utilizar dos balsas,

preferentemente cortadas en direcciones perpendiculares y pegadas con las caras activas enfrentadas. El tamaño habitual de las balsas es de 4x2 mm y se cortan mediante clivado de la oblea principal con ayuda de una punta de diamante. La Figura II.2 muestra la disposición típica de las balsas para su preparación. La fijación de las balsas entre sí se hace mediante resina epoxi y posterior curación de la estructura formada, sometida a presión en una prensa. De esta forma se facilita la compactación de la misma para su posterior adelgazamiento. En todo momento se trata de proteger la cara activa de las balsas de interés.



Figura II.2: Esquema de las balsas en una preparación de muestras mediante XTEM.

II.2.1.2. Muestras en vista superficial

Además del estudio en sección transversal, suele ser necesario analizar la superficie de la muestra de forma que podamos conocer la distribución de nanomotivos y, sobre todo, para conocer la calidad cristalina de la nanoestructura con mayor precisión. En estos casos también es necesario que se cumpla la condición de electrón-transparente. Este tipo de preparación de muestra se conoce como PVTEM (en inglés, Planar View Transmission Electron Microscopy).

Para este tipo de preparación se cliva un único trozo de material de la oblea originaria, preferentemente de dimensiones 3x3 mm, ya que las rejillas de soporte tienen un diámetro medio de 3 mm.

II.2.2. Etapas básicas en la preparación de muestras

II.2.2.1. Adelgazamiento mecánico

La estructura tipo *emparedado* preparada anteriormente para el estudio de muestras en sección transversal, es sometida a un proceso

de adelgazamiento mecánico en ambas caras, utilizando para ello paños de carburo de silicio de distinto tamaño de grano, fijados sobre lijadoras semi-automáticas, que aceleran el proceso y ayudándonos de un *Disc-Grinder*. Para facilitar su manipulación se utiliza un pequeño cilindro metálico como soporte (Figura II.3a). Cuando el espesor alcanza los 500 μm , usando una cortadora ultrasónica se obtiene una muestra circular de 3 mm de diámetro, tamaño adecuado para los portamuestras de los microscopios. Una de las caras del disco es pulida con paños de 3 y 1 μm de tamaño de grano para reducir los daños ocasionados por el proceso de adelgazamiento mecánico.

Se continúa adelgazando la muestra hasta un espesor de unos 50 μm . La siguiente etapa consiste en el adelgazamiento cóncavo por el lado no pulido de forma que el grosor final de la muestra en la zona central sea inferior a 20 μm (Figura II.3b). Para facilitar el manejo de la muestra, se pega una rejilla de cobre con un diámetro exterior 3 mm y diámetro interior variable entre 1 y 2 mm, dependiendo del modelo que se utilice (Figura II.3c).

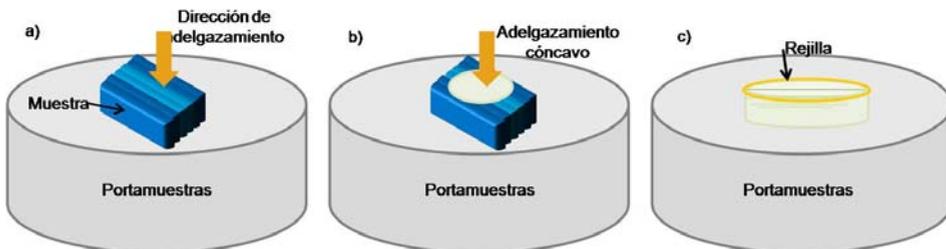


Figura II.3: Esquema de la preparación de muestras en sección transversal: a) adelgazamiento mecánico, b) adelgazamiento cóncavo y c) muestra con rejilla.

Además de este procedimiento típico de preparación de muestras en sección transversal, existen otros como el que se describe en la referencia [94].

En el caso de las muestras en vista superficial, el adelgazamiento mecánico se lleva a cabo sólo por la cara del sustrato hasta 500 μm , espesor al cual recortamos el disco en un cilindro de 3 mm de diámetro, y se continúa siguiendo el mismo procedimiento de las muestras en sección transversal, es decir, adelgazamiento mecánico hasta 50 μm y posterior adelgazamiento cóncavo localizado.

II.2.2.2. Adelgazamiento iónico

Tras la reducción del espesor de la muestra mediante procesos mecánicos, tanto en sección transversal como en vista superficial, la última etapa es el adelgazamiento mediante haces iónicos. Se han utilizado dos equipos distintos para este proceso, ambos de la empresa *Gatan*[®]: Duo Mill y sistema de adelgazamiento iónico de precisión (en inglés, Precision Ion Polishing System, PIPS). En el sistema PIPS, como su nombre indica, se realiza un ataque iónico más preciso y controlado. En esta máquina, dos haces de iones de Ar^+ atacan a la muestra de tal manera que se produce un orificio en la zona central de la muestra con un ángulo que podemos modificar según se estime conveniente; a menor ángulo, el ataque será más lento, pero mayor será la zona electrón-transparente. En la última etapa, se reduce el voltaje y ángulo de ataque. De esta forma se ha comprobado que mejora la calidad de la zona adelgazada, quedando más limpia y uniforme, reduciéndose el posible daño causado por el ataque iónico.

Los parámetros del proceso iónico de adelgazamiento en ambos equipos (ángulo de ataque, voltaje, rotación, necesidad de refrigeración de las muestras, tiempo de ataque) son variables en función del material que se esté preparando y otros parámetros, como el espesor final previo al ataque iónico, así como el modo en el que la muestra se ha preparado.

En ambos equipos es posible refrigerar la muestra con nitrógeno líquido, al mismo tiempo que se realiza el ataque iónico. Así se minimiza el daño sobre la muestra por calentamiento de la misma, contribuyendo a mejorar su calidad.

En el caso de las muestras en vista superficial hay que tener cuidado de proteger la cara activa, de forma que el ataque iónico recaiga sobre el sustrato; en caso contrario se deteriora la superficie de interés, quedando dañada e incluso modificándose sus propiedades iniciales [95].

II.2.2.3. Tratamiento de reducción de hidrocarburos

Antes de introducir la muestra en el microscopio electrónico es conveniente su limpieza para tratar de reducir los hidrocarburos que pudiesen estar presentes en la superficie de la misma. Estos hidrocarburos proceden tanto de las etapas de preparación como del posterior almacenamiento de la muestra ya preparada. El inconveniente de la presencia de estos hidrocarburos es su polimerización durante la incidencia del haz de electrones, dificultando el estudio de la muestra por contaminación de la misma.

Existen varias técnicas para combatir este problema. En las muestras objeto de esta tesis dicho tratamiento de limpieza se ha realizado mediante un equipo denominado *Plasma Cleaner*, que utiliza un plasma con oxígeno para lograr la oxidación de los hidrocarburos. Se añade argón para eliminar selectivamente las zonas oxidadas y, por tanto, la contaminación de la muestra [96]. Los procesos de limpieza se realizan justo antes de la sesión de microscopía.

Las muestras estudiadas en las instalaciones de SuperSTEM (Daresbury, Reino Unido) han sido sometidas a un proceso más intenso de reducción de hidrocarburos, consistente en un calentamiento de la muestra a alta presión y temperatura durante un cierto periodo de tiempo. Concretamente, las muestras se han calentado a 250 °C y una presión de 10^{-7} Torr durante 15 min. Una vez que la muestra ha recuperado la temperatura ambiente puede ser introducida en el microscopio.

II.3. Técnicas de caracterización de epitaxias basadas en la interacción electrón-muestra

Dado el doble carácter onda-corpúsculo que presentan los electrones, la interacción haz de electrones-materia se puede producir de diversas formas, generando diferentes señales, algunas de las cuales pueden ser recogidas y utilizadas para distintas técnicas de análisis de materiales a escala nanométrica. En la Figura II.4 se muestra un esquema de algunas de las señales que se producen al interaccionar un haz de electrones con una muestra.

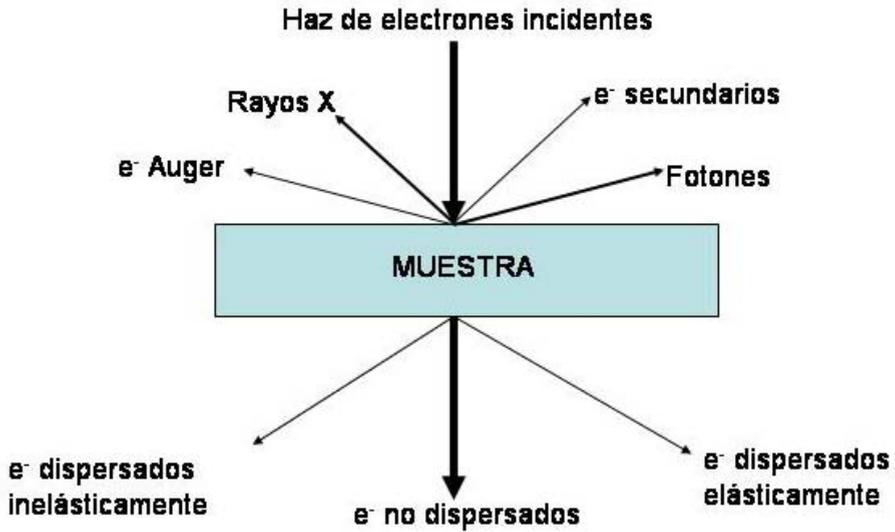


Figura II.4: Esquema de las señales generadas cuando un haz de electrones interactúa con un material.

II.3.1. Microscopía electrónica de transmisión

La técnica denominada microscopía electrónica de transmisión (en inglés, Transmission Electron Microscopy, TEM) consiste en irradiar una muestra, adecuadamente adelgazada, con un haz de electrones de forma que éste sea capaz de atravesarla y generar un contraste o un diagrama de difracción cuya interpretación permita conocer la estructura interna del material. En la Figura II.5 se muestra un esquema básico de este tipo de microscopio.

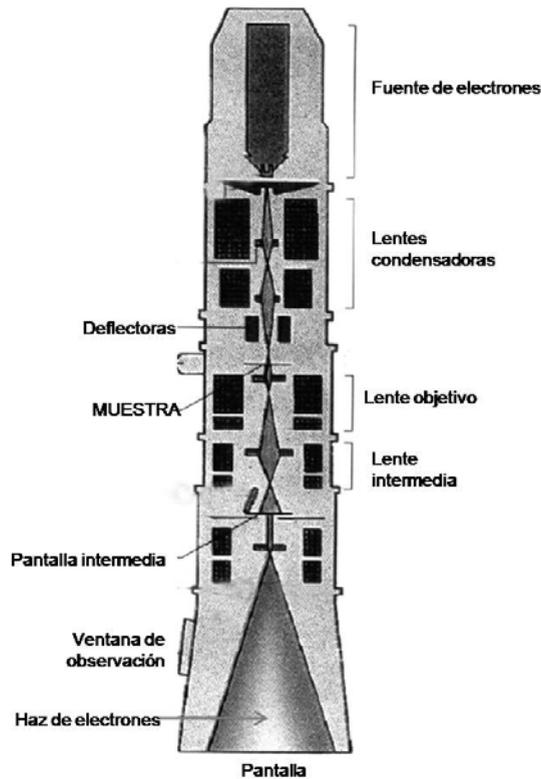


Figura II.5: Esquema básico de un microscopio electrónico de transmisión.

El haz es generado por un filamento, de emisión de campo o termoiónico. Dicho haz es acelerado a través de la columna del microscopio por la aplicación de una diferencia de potencial de cientos de kilovoltios (kV). Este haz cruza una serie de lentes magnéticas a lo largo de la columna hasta interactuar con la muestra a estudiar. Tras ello, la denominada lente objetivo forma la imagen final [97].

Son diversos los tipos de microscopía electrónica de transmisión que se pueden aplicar en función de la interacción electrón-materia que consideremos. A continuación describen las técnicas de microscopía electrónica utilizadas en el desarrollo de esta memoria de tesis doctoral.

II.3.1.1. Microscopía electrónica de transmisión convencional

En esta técnica, conocida como CTEM (en inglés, Conventional Transmission Electron Microscopy), únicamente se usa un haz, el transmitido, o uno de los haces difractados por la muestra, para la formación de imágenes de *contraste de difracción*. El uso de una apertura física de determinado tamaño tras la lente objetivo permite trabajar en dos modos principales: condición de *campo brillante* (en inglés, Bright Field, BF) (Figura II.6a), cuando el haz seleccionado es el transmitido, y condición de *campo oscuro* (en inglés, Dark Field, DF) (Figura II.6b), que permite seleccionar el paso de sólo uno de los haces difractados, que pasa por la apertura centrada en el eje óptico. Son posibles otras configuraciones como la denominada haces débiles (en inglés, Weak Beam, WB), que permite obtener mayor resolución en imágenes adquiridas en contraste de difracción, resultando de gran utilidad para resaltar la presencia de pequeños nanomotivos o defectos en la red cristalina [97].

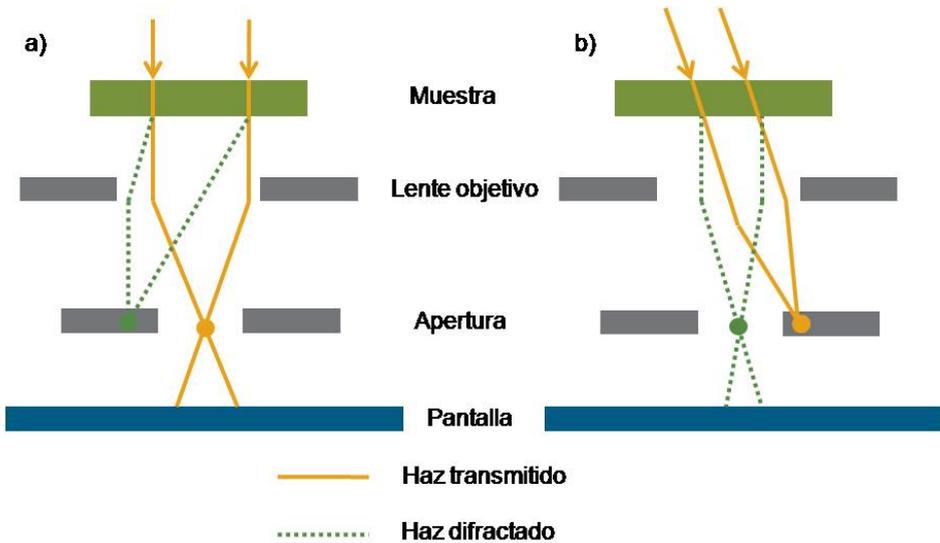


Figura II.6: Esquema de adquisición de imágenes en a) BF y b) DF.

Además, en materiales cristalinos, es posible inclinar la muestra favoreciendo la contribución de determinadas familias de planos. Esto permite visualizar defectos en la estructura cristalina e, incluso, cambios de composición, ya que determinadas reflexiones en ciertas estructuras son sensibles a la composición química de la muestra,

como es la reflexión 002 en condiciones de campo oscuro, DF g002 [98,99]. Para las muestras estudiadas en la presente tesis doctoral, debido a los factores de estructura de los elementos involucrados, las imágenes adquiridas en condiciones de DF g002 han sido de gran importancia para la determinación de la composición.

II.3.1.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

El cambio de fase producido en las ondas electrónicas cuando atraviesan una muestra muy delgada es una fuente importante para la obtención de contraste en la imagen. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (en inglés, High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM), también conocida como microscopía electrónica de transmisión en modo de *contraste de fase*, es una herramienta muy útil por permitir la visualización de un contraste relacionado con el potencial proyectado asociable a columnas atómicas y, por tanto, la obtención de información estructural a nivel de columna atómica. La imagen se forma por la interferencia de más de un haz, de forma que la fase y amplitud de los haces difractados contribuyen al contraste de la imagen. Estas imágenes están más directamente relacionadas con la estructura que las generadas con otro tipo de técnicas, resultando de gran utilidad para el análisis de heteroestructuras.

II.3.2. Microscopía electrónica de transmisión-barrido

En 1938, Von Ardenne construyó el primer microscopio electrónico de transmisión-barrido [100,101] pero los resultados no fueron muy prometedores. No fue hasta finales de la década de los setenta cuando Crewe desarrolló un nuevo equipo, con filamento de emisión de campo y añadió calidad a las lentes, diseñando el prototipo de equipo que ahora se conoce [102]. Desde entonces, son muchos los avances llevados a cabo en esta técnica de microscopía electrónica en la que se combina el método de barrido y el de transmisión. Se basa en la dispersión de los electrones transmitidos al interactuar con la materia, donde las imágenes se forman a partir del barrido de la superficie de la muestra por una sonda. Es decir, dado que en este caso, sobre la muestra no incide un frente de ondas plano, sino convergente, la imagen se va formando punto a punto a medida que la

sonda barre la superficie. Cada píxel de la imagen se forma con los electrones transmitidos y/o difractados al incidir los electrones en un área reducida de la superficie que está siendo barrida. La señal de salida es recogida por una serie de detectores. En función del detector utilizado se definen diversas metodologías, que se describen en los siguientes sub-apartados. Su principal ventaja es que permite extraer la máxima información de una delimitada zona de la muestra, detectando señales múltiples, como campo brillante y oscuro, o espectroscopía de pérdida de energía de electrones.

La diferente forma de adquirir las imágenes hace que los microscopios de transmisión-barrido (en inglés, Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) presenten una configuración básica distinta, entre las que cabe destacar la necesidad de bobinas de barrido para trasladar el haz a lo largo de la muestra y la ausencia de lentes después de la muestra para formar la imagen, por lo que estas imágenes son menos sensibles a la aberración cromática. En la Figura II.7 se muestra el esquema básico de un microscopio de transmisión-barrido [103].

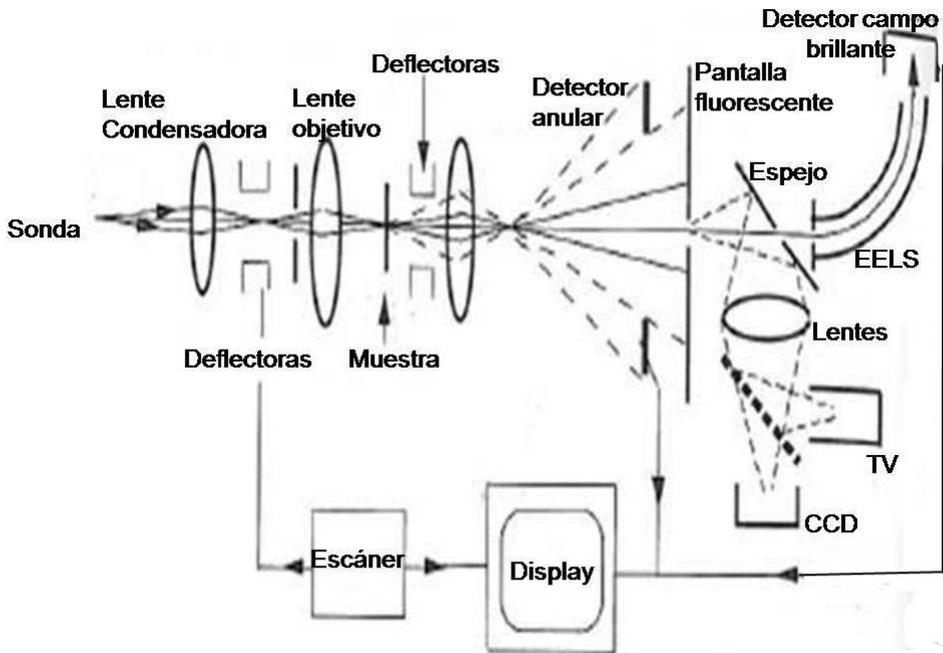


Figura II.7: Esquema básico de un microscopio de transmisión-barrido.

II.3.2.1. Detección Anular de electrones a Alto Ángulo en Campo Oscuro

Una de las principales ventajas de la configuración STEM de un microscopio es la obtención de imágenes en *contraste Z* (donde Z es el número atómico). Los electrones dispersados a alto ángulo son recogidos por un detector anular de campo oscuro (en inglés, High Angle Annular Dark Field, HAADF), con un determinado radio interno y externo. La imagen generada está directamente relacionada con el número atómico del material; gracias a ello se puede obtener información sobre la composición química y estructural del material analizado [104,105]. Las imágenes así obtenidas están relacionadas con la estructura del material de una forma más simple y directa que las obtenidas con las técnicas anteriormente nombradas (contraste de difracción y contraste de fase), puesto que las imágenes formadas son incoherentes, sin haberse producido interferencias causadas por las ondas dispersadas por átomos adyacentes a la zona analizada.

La información cualitativa sobre la composición se obtiene en función de la intensidad de la imagen, ya que los átomos con mayor número atómico dispersarán a mayor ángulo que los átomos ligeros, generando un mayor contraste en la imagen. Son diversas las aproximaciones para conocer la relación entre la intensidad de la imagen y el número atómico. La más simple es la conocida como *dispersión de Rutherford*, en la que la intensidad de la imagen obtenida se considera proporcional al cuadrado del número atómico de los elementos presentes [106]. Existen otras aproximaciones en las que la constante de proporcionalidad entre la intensidad y el número atómico varía entre 1,7 y 2 [107,108].

II.3.3. Correctores de aberración

Debido a la carga eléctrica, los electrones pueden ser desviados por campos magnéticos o eléctricos. Las lentes magnéticas que forman parte de los microscopios electrónicos tienen aberraciones, que limitan su resolución. En una lente perfecta, la imagen formada es una verdadera representación del objeto, ya que todos los rayos convergen en el mismo plano. Pero las lentes son imperfectas y la imagen es generada a distinto foco (diferente plano) para diferentes

electrones. Los microscopios dotados de sistemas de corrección de la aberración hacen que la mayoría de los rayos del haz de luz converjan en un mismo foco, generándose una imagen más próxima a la real. En el caso de los microscopios electrónicos, esto se traduce en que se mejora la resolución alcanzable y aumenta la relación de la señal de electrones detectados respecto al ruido.

Destacaremos dos tipos de aberración presentes en los microscopios electrónicos: aberración esférica (los rayos que viajan a lo largo de ángulos mayores enfocan antes del punto de foco que los rayos que lo hacen a lo largo de ángulos menores) (Figura II.8a y b) y aberración cromática (los rayos con distinta energía y, por tanto, con distinta longitud de onda, enfocan de forma diferente) (Figura II.8c y d).

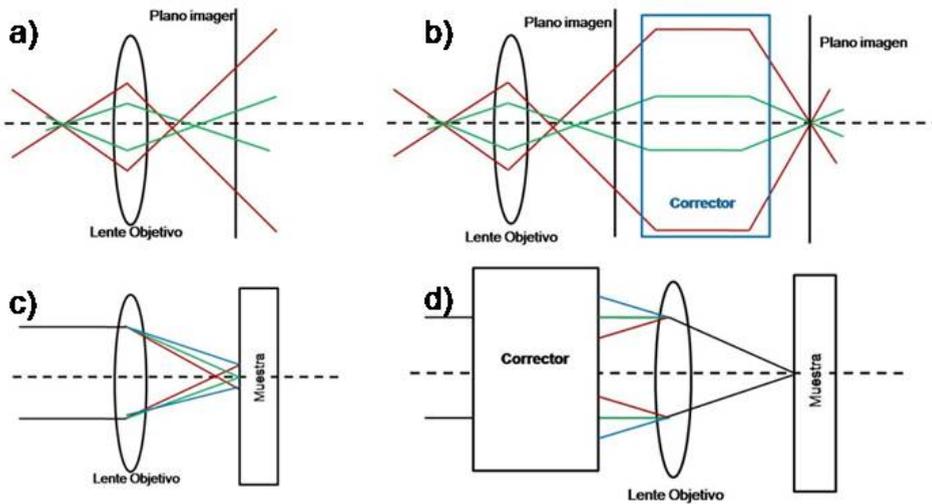


Figura II.8: Esquema de a) aberración esférica b) corrección de aberración esférica, c) aberración cromática y d) corrección de aberración cromática.

La aberración esférica se debe a la variación en la longitud focal de zonas que se encuentran a diferentes distancias del eje óptico. Esto origina la formación de un disco en áreas de la imagen donde debería aparecer un punto. El tamaño de este disco (r_s) puede ser calculado en función del ángulo de apertura de la lente (α_o) y el llamado *coeficiente de aberración esférica*, C_s :

$$r_s = C_s \cdot \alpha_0^3$$

Ecuación II.1

En óptica, la aberración cromática se produce cuando hay dispersión de la longitud de onda de la luz pasando a través de una lente. En microscopía electrónica se produce cuando los electrones con velocidades diferentes se enfocan en planos perpendiculares al eje óptico también distintos, produciendo una imagen de disco que depende de la variación relativa del voltaje de aceleración (U), de las corrientes (I) de la lente y de la energía con que se emiten los electrones desde el cañón (E), siendo C_c el *coeficiente de aberración cromática*.

$$r_c = C_c \cdot \alpha_0 \cdot [(\Delta U/U)^2 + (\Delta E/U)^2 + (\Delta I/I)^2]^{1/2}$$

Ecuación II.2

Actualmente existen correctores de la aberración que permiten reducir estos errores físicos de las lentes, mejorando la calidad de la imagen que puede ser obtenida con estos microscopios.

II.3.4. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones

La espectroscopía de pérdida de energía de electrones (en inglés, Energy Electron Loss Spectroscopy, EELS) es una técnica basada en la medida de la distribución de intensidad de los electrones dispersados inelásticamente en la muestra frente a la energía perdida por éstos debido a la dispersión inelástica al pasar a través de la muestra. Mediante el estudio de estas pérdidas de energía podemos obtener información sobre la composición química y tipos de enlaces del sistema en estudio. La posibilidad de incluir esta unidad de análisis en equipos de microscopía electrónica tanto de transmisión como de transmisión y barrido, la convierte en una técnica muy atractiva porque puede ser combinada y utilizada en conjunto con otras metodologías, ampliándose las posibilidades de análisis. Además, un estudio detallado de un espectro EEL aporta información muy variada, no sólo datos cualitativos y cuantitativos de composición de la muestra analizada, sino también detalles acerca del espesor, propiedades ópticas y estados de valencia.

En un espectro típico de pérdidas de energías distinguimos dos zonas principales: la región denominada de *bajas energías* del

espectro (en inglés, Low Loss, LL) que recoge las pérdidas de energía inferiores a 60 eV, y la región de *altas energías* (en inglés, Core Loss, CL) compuesta por las señales asociadas a las transiciones electrónicas internas dentro del material [109]. Dentro de la zona de bajas energías destacan dos señales (Figura II.9) siempre presentes en el espectro; la señal más intensa se encuentra a 0 eV, denominada pico de energía cero (en inglés, Zero Loss Peak, ZLP), y es generada por el haz cuando atraviesa el material sin dispersarse y las ligeras dispersiones sufridas por los fonones de la red cristalina. La otra señal destacable, en el caso de materiales conductores y semiconductores es la señal del plasmón, correspondiente a la resonancia de los electrones de valencia. La ubicación de ésta varía según la naturaleza del material en estudio [110].

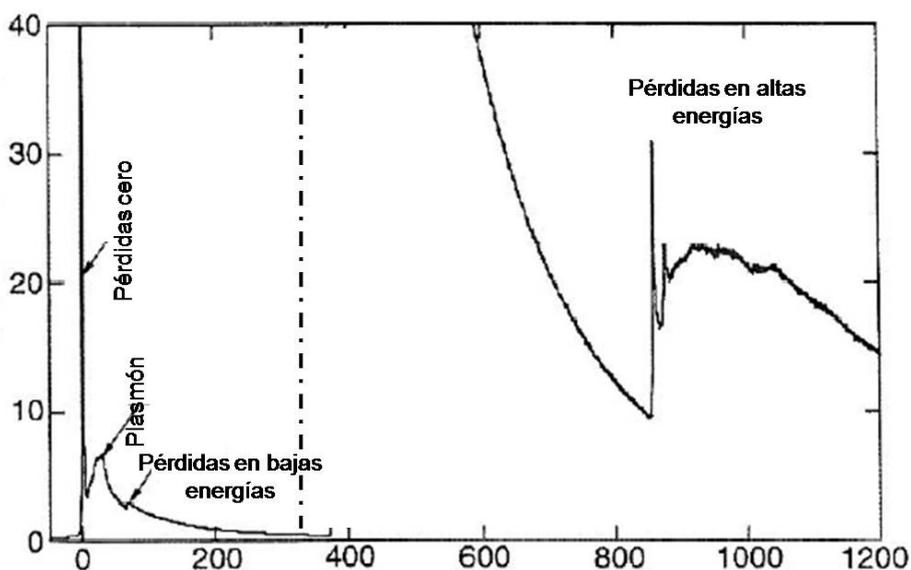


Figura II.9: Espectro característico EEL.

Los elementos constituyentes de las muestras objeto de estudio en la presenta tesis doctoral (arsénico, galio, indio y antimonio) se caracterizan por presentar señales de pérdida de energía muy similares, tanto en valor energético como en la forma de la señal, en el rango de altas energías. Esto nos ha llevado a la aplicación de metodologías de análisis de espectros EEL en el rango de bajas energías, en determinados casos. En general, a partir de espectros

EEL se puede obtener la distribución y cuantificación de composición de elementos constituyentes de la nanoestructura, y también medir el espesor de la muestra. La metodología utilizada para el análisis de esta zona del espectro se detalla en el *capítulo III* de la presente memoria de tesis doctoral.

II.3.5. Energía Dispersiva de Rayos X

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (en inglés, Energy Dispersion of X-Ray, EDX) consiste en la medida de la energía de rayos X provenientes de una muestra, tras producirse la incidencia de un haz de electrones de alta energía sobre la misma. La interacción inelástica entre electrones y átomos puede generar la promoción de un electrón desde un orbital interno a la banda de conducción, haciendo que un electrón de otro orbital más externo pase al anterior. Como consecuencia de este movimiento de electrones se genera un fotón con una energía asociada que es recogida por un detector de EDX [111].

II.4. Otras técnicas de caracterización micro- y nanoestructural

Además de las técnicas de caracterización de las nanoestructuras basadas en la interacción electrón-materia, se han utilizado otras técnicas complementarias que ayudan a conocer la estructura y propiedades de las heteroestructuras en estudio. Para las muestras objeto de estudio en la presente tesis doctoral estas técnicas de caracterización se han llevado a cabo en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM), del Centro Nacional de Microelectrónica perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CNM-CSIC) de Madrid.

II.4.1. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (en inglés, Atomic Force Microscopy, AFM) es un tipo de microscopía de barrido de sonda en la que se utiliza una punta sensible a las fuerzas interatómicas o de Van der Waals. El principio de funcionamiento de este microscopio consiste en la medida de la deflexión de un haz láser que incide y se refleja

sobre una micro-palanca metalizada que se curva al interactuar con la superficie. Haciendo un barrido de la muestra, se puede construir un mapa de relajación de la superficie [112]. Esto permite detectar los cambios en la topografía del material a analizar, revelando la presencia de nanomotivos siempre que éstos no hayan sido recubiertos.

II.4.2. Fotoluminiscencia

La técnica de fotoluminiscencia (en inglés, Photoluminescence, PL) consiste en medir la emisión de la muestra tras ser excitada con una fuente luminosa, normalmente un láser. Para ello, se generan pares electrón-hueco con un haz láser incidente de energía superior a la de la banda prohibida del material a estudiar. Para una luz de energía inferior a la de la banda de energía prohibida, el material es transparente, permitiendo 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 las bandas de energía y las eficiencias relativas de cada canal de recombinación, es decir, la estructura de los niveles energéticos existentes. 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 económica, fácil de aplicar y con un nivel de señal alto. Se suele utilizar como técnica rutinaria después del crecimiento heteroepitaxial en MBE.

II.4.3. Difracción de electrones reflejados de alta energía

La difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED), es una herramienta básica de seguimiento y control de las nanoestructuras durante el crecimiento. Consiste en observar la imagen reflejada y difractada de un haz de electrones incidente de forma rasante sobre la muestra durante el crecimiento de la misma. De esta forma se permite controlar la velocidad de crecimiento de las capas atómicas sobre la muestra mediante registro de la intensidad del haz reflejado en función del tiempo, teniendo en cuenta que cada capa plana da un máximo de intensidad reflejada. Además, la difracción de

electrones aporta información sobre la morfología y estructura atómica de la superficie, pudiendo así conocer si se están formando las nanoestructuras [113]. Para facilitar el control del crecimiento, en muchas ocasiones el equipo RHEED se encuentra asociado a la cámara de crecimiento de forma que se evalúa in situ la deposición de monocapas en la superficie de la muestra a crecer.

II.5. Técnicas de tratamiento de imágenes

Tras la adquisición de imágenes de microscopía electrónica, tanto de transmisión como de transmisión-barrido, un paso importante es la interpretación de las mismas. Dichas imágenes pueden ser recogidas en formato digital mediante cámaras digitales o sobre placas fotográficas, en cuyo caso es necesario su posterior revelado fotográfico y digitalización de las mismas.

En muchos casos, extraer dicha información no es posible de forma directa y es necesario el procesado de las imágenes. A veces simplemente es necesario modificar la escala de brillo/contraste mediante programas informáticos de tratamiento de imágenes, para facilitar la observación directa de las nanoestructuras o defectos presentes en las mismas pero, en otras ocasiones, requieren un tratamiento mayor, como puede ser el filtrado de las mismas para la eliminación de artefactos que dificulten su interpretación. Todos los procesos de tratamiento de imágenes deben ser llevados a cabo sin perder información relevante, dado que en muchos casos un filtrado excesivo puede conducir a la pérdida de detalles de interés e, incluso, a una interpretación errónea de la imagen.

II.5.1. Filtrado de imágenes de microscopía electrónica de alta resolución

Entre los tratamientos más habituales de imágenes de microscopía electrónica de alta resolución se encuentra el filtrado de las mismas, con el objetivo de aumentar la relación señal/ruido y en algunos casos resaltar la falta de periodicidad que puede ocurrir debido a la presencia de defectos en el material. Estas operaciones se pueden llevar a cabo sobre la transformada de Fourier (en inglés, Fast Fourier Transform, FFT) de la imagen original. Son varios los filtros que se

pueden aplicar pero destacamos: filtro de *Paso Bajo*, caracterizado por permitir el paso de las frecuencias más bajas y atenuar las más altas, eliminando el ruido causado por éstas, y el *filtro de Bragg*, definido como máscaras en el espacio de Fourier, centradas en los picos de *Bragg* correspondientes a la parte periódica de la imagen, eliminándose toda la zona no definida por las máscaras [114]. Para la eliminación del ruido es preferible el citado filtro de Paso Bajo, que permite el paso de las frecuencias más bajas y atenuar las frecuencias más altas, eliminando el ruido causado por éstas, o el llamado *filtro de Wiener*, que es un filtro lineal basado en comparar la señal de una imagen con la estimación de la señal sin ruido, satisfaciendo para ello el criterio de minimización del valor cuadrático medio del error [115].

Independientemente del filtro que se utilice, debe existir un compromiso entre la reducción de ruido de la imagen y la posible pérdida de información, por eliminación o introducción de artefactos.

II.5.2. Análisis del campo de deformación de la red cristalina

El crecimiento heteroepitaxial de estructuras con materiales de distinto parámetro reticular puede provocar la relajación plástica de los mismos, que lleva asociada la generación de defectos estructurales y/o la relajación elástica de la energía del sistema, que puede dar lugar a la formación de estructuras tridimensionales auto-ensambladas. Para el caso de estas últimas, resulta de gran interés conocer cuantitativamente el campo de tensión-deformación que sufre el cristal, ya que ello puede llevar a establecer la distribución de composición, lo cual contribuirá a la mejora del diseño en la implementación de los dispositivos. Además, en muchas ocasiones es también importante conocer el estado de tensión de la nanoestructura, ya que influye en el crecimiento.

Para la obtención de mapas de deformación a partir de imágenes de HRTEM existen varios métodos, entre los que destacan:

- Método *Fase Geométrica* [116,117,118]: consiste en extraer la distribución de deformaciones reticulares existentes en el material. Este método se basa en un análisis, por separado, del desfase entre

la periodicidad de referencia y los periodos principales de la imagen HREM.

Podemos considerar la imagen HREM de un cristal perfecto como la suma de funciones seno de amplitud y fase constante. La intensidad de la imagen en un punto puede ser descrita como:

$$I(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} H_{\vec{g}} \exp\{2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}\} \quad \text{Ecuación II.3}$$

donde g corresponde a la reflexión de Bragg y H_g a los coeficientes de Fourier complejos. Las variaciones con respecto a la estructura ideal pueden ser descritos por los coeficientes de Fourier $H_g(r)$, función de la posición, donde la intensidad local en la imagen está dada por:

$$I(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} H_{\vec{g}}(\vec{r}) \exp\{2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}\} \quad \text{Ecuación II.4}$$

Por tanto la imagen HREM puede descomponerse en una serie de imágenes distintas para cada coeficiente $H_g(r)$ y analizarlas de forma independiente.

Podemos interpretar cada imagen compleja, cada pixel de esta imagen contiene una parte real y una parte imaginaria, H_g en términos de amplitud y fase:

$$H_{\vec{g}}(\vec{r}) = A_{\vec{g}}(\vec{r}) \exp\{iP_{\vec{g}}(\vec{r})\} \quad \text{Ecuación II.5}$$

En la práctica, la imagen compleja $H_g(r)$ se realiza colocando una máscara de forma Gaussiana centrada en el extremo de un vector recíproco g_0 , elegido arbitrariamente en la transformada de Fourier de la imagen $1/g_0$ se toma como referencia para medir el desfase y, a partir de H_g , podemos calcular directamente la imagen de la amplitud y la imagen después del filtrado de *Bragg*. Así mismo, es posible obtener la componente del campo de desplazamiento y, posteriormente, la deformación.

- Método de búsqueda de *Pares de Picos* (Peak Pairs), desarrollado por Galindo y colaboradores [119,120], junto con las contribuciones de Rosenauer [121] y Kret [122]. Este método trabaja en el espacio real y se basa en construir una red a partir de una zona de

referencia no deformada y extrapolarla a toda la imagen. Mediante la comparación de esta red de referencia con la red real, se pueden identificar los desplazamientos reticulares, que posteriormente se emplean para calcular la deformación reticular de la muestra.

En imágenes HREM, el análisis de las posiciones de los máximos de intensidad da información directa sobre la deformación cuando en la zona analizada existe un contraste homogéneo y la desviación de las columnas atómicas en la dirección del haz de electrones puede ser despreciable. La localización del máximo, con el menor error posible, es esencial para la determinación del campo de deformación. Sobre una imagen sin filtrar, ningún método de búsqueda de máximos da la posición con un error inferior a 0,5 píxeles. Para disminuir este error, es indispensable la reducción del ruido. Este filtrado puede hacerse en el espacio real o espacio recíproco. El cálculo del máximo de $f(x,y)$ da la posición del centro del punto, y para ello se pueden emplear diferentes formas bidimensionales, por ejemplo, gaussiana; polinomial, cónica o con una distribución de intensidad obtenida por una simulación de imágenes o mediante motivos elementales. El máximo se localiza a través del método de “cuatro parábolas” propuesto por Rosenauer. Se comienza con la localización del píxel. A partir de estos máximos, la posición del centro del punto se calcula a través de las coordenadas X_n, Y_n . Para cada punto se calcula la distancia media σ_x, σ_y . El valor $\sigma_i=1/2(\sigma_x+\sigma_y)$ se considera como el error en la localización del máximo contraste. De forma resumida podemos definir este proceso según las siguientes etapas:

- 1) Selección de una zona de la imagen homogénea, sin variaciones apreciables de espesor y poca presencia de material amorfo, pero que incluya la zona de interés a analizar.
- 2) Reducción de ruido: aplicación de alguno de los filtros descritos.
- 3) Localización de los máximos de intensidad correspondientes a las columnas atómicas proyectadas de la red cristalina en la imagen filtrada.
- 4) Definición del área de referencia, la cual debe estar ligeramente alejada de la zona deformada y, a continuación, selección de

dos vectores no co-lineales que definirán la base de la red de referencia para la determinación de la deformación.

- 5) Obtención de los pares de picos, es decir, el grupo de picos próximos para la definición de las deformaciones.
- 6) Determinación del campo de desplazamientos y establecimiento de los campos de deformación de la red cristalina mediante la derivación de estos desplazamientos.

Este ha sido el método preferentemente utilizado en la presente tesis doctoral.

II.6. Técnicas de simulación

Las técnicas de simulación de imágenes complementan el estudio llevado a cabo experimentalmente mediante microscopía electrónica, ayudando a obtener información adicional así como a la interpretación de las imágenes adquiridas. Son diversos los parámetros necesarios para la simulación de imágenes aunque estos se pueden resumir en datos relativos a los materiales en estudio y parámetros técnicos del equipo utilizado.

II.6.1. Simulación de intensidad de imágenes CTEM g002DF

El uso de imágenes en campo oscuro y en la reflexión 002 para estimar la composición de heteroestructuras III-V data de 1977 [123]. Para este tipo de simulaciones para imágenes de microscopía convencional, adquiridas en las citadas condiciones, se han utilizado dos aproximaciones, que han ayudado a obtener una primera aproximación de la composición de las heteroestructuras analizadas (ambos métodos son detallados en Capítulo IV).

II.6.1.1. Simulaciones cinemáticas de intensidad

Una primera aproximación para calcular la intensidad de imágenes DF g002 se basa en los factores de dispersión atómica de los materiales implicados [124]. Los resultados son similares a los obtenidos mediante simulaciones dinámicas cuando el espesor de la muestra es inferior a 100 nm.

II.6.1.2. Simulaciones dinámicas de intensidad

El software EMS, desarrollado por Stadelmann [125], permite la simulación dinámica de la intensidad de imágenes CTEM en función del espesor de la muestra y condiciones del microscopio. Este software utiliza la aproximación de *ondas de Bloch* y la aproximación *Multislice* para calcular la función de onda en la cara de salida de la muestra, resolviendo la compleja ecuación de Schrödinger [126,127].

II.7. Equipos experimentales y configuraciones utilizadas

En el desarrollo de esta tesis doctoral se han utilizado un total de siete microscopios electrónicos de transmisión, tres de ellos ubicados en el Servicio Central de Ciencia y Tecnología (SCCYT) de la Universidad de Cádiz (UCA) y los restantes en diversos centros de investigación con los que se ha colaborado intensamente (dos equipos de microscopía electrónica de *Oak Ridge National Laboratory* (ORNL) en Estados Unidos, un microscopio pertenecientes al laboratorio de *SuperSTEM Lab*, (Daresbury, Reino Unido) y un microscopio dedicado a STEM perteneciente a la Universidad de Liverpool (Reino Unido)). Los detalles técnicos de estos equipos se describen a continuación:

JEOL 1200EX



Microscopio electrónico de transmisión perteneciente al SCCYT (UCA), de filamento termoiónico de wolframio. Permite la aceleración de electrones hasta 120 kV; dedicado principalmente a CTEM. Cuenta con un goniómetro de entrada lateral de doble inclinación ($\pm 60^\circ$).

Figura II.10:
Microscopio JEOL 1200-EX.

JEOL 2011



Figura II.11:
Microscopio JEOL 2011.

Microscopio electrónico de transmisión ubicado en el SCCYT (UCA), de filamento termoiónico de LaB_6 que permite la aceleración de electrones con un potencial de 200 kV. Posee un goniómetro de entrada lateral de doble inclinación ($\pm 45^\circ$). Dedicado fundamentalmente a HRTEM. Se encuentra dotado de una unidad de EDX. La resolución estructural de este equipo es de 0,23 nm.

JEOL 2010F



Figura II.12:
Microscopio JEOL 2010 FEG.

Microscopio electrónico de transmisión ubicado en el SCCYT (UCA), de filamento de emisión de campo, tensión de 200 kV y dotado de detector HAADF, módulo de barrido y unidades de análisis de composición EELS y EDX. El goniómetro es de entrada lateral con una inclinación de $\pm 24^\circ$. Su resolución estructural es de 0,19 nm.

VG HB 501UX

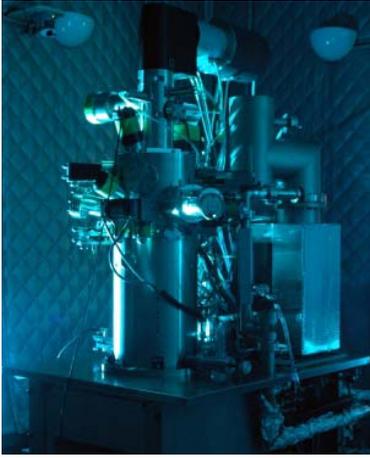


Figura II.13:
Microscopio VG HB 501UX.

Equipo dedicado a STEM, de filamento de emisión de campo, ubicado en ORNL (EE.UU.), tensión de 100 kV, con tamaño de sonda 0,1 nm y corrector de aberración esférica Nion. Este equipo es adecuado para espectroscopía EEL obtenida mediante el uso del equipo ENFINA[®] y para obtener imágenes HAADF-STEM.

VG HB 603U



Figura II.14:
Microscopio VG HB 603U.

Equipo dedicado a STEM, de filamento de emisión de campo, ubicado en ORNL (EE.UU.), tensión de 300 kV, con tamaño de sonda de 0,06 nm. Este equipo ha sido especialmente diseñado para microscopía STEM-HAADF de alta resolución, con corrector de aberración esférica Nion 001-A [128], que le proporciona un valor para la misma de $C_s = -40 \mu\text{m}$.

SuperSTEM1-VG HB 501-UX



Figura II.15:
Microscopio VG HB 501.

Equipo de filamento de emisión de campo, que opera a 100kV, dedicado a STEM, ubicado en Daresbury (Reino Unido). Está dotado de corrector de aberración esférica de tercer orden y detector de HAADF, proporcionando imágenes con una resolución espacial de 0,1 nm, detector EELS (espectrómetro UHV ENFINA de resolución energética 0,3 eV) y detector de EDX.

VG HB 601 UX FEG-STEM:



Figura II.16:
Microscopio VG 601UX.

Microscopio electrónico de transmisión-barrido de filamento de emisión de campo, que opera a una tensión de 100 kV y pertenece a la Universidad de Liverpool (Reino Unido). Este equipo cuenta con el sistema Gatan ENFINA[®], para realizar análisis de EELS. El tamaño de sonda es 0,8 nm.

CAPÍTULO III:

Metodología de análisis de espectros de pérdida de energía de electrones en el rango de bajas energías

<i>CAPÍTULO III: Metodología de análisis de espectros de pérdida de energía de electrones en el rango de bajas energías</i>	73
III.1. Introducción	77
III.2. Metodología de análisis	80
III.2.1. Análisis de la señal del plasmón del espectro EEL	82
III.2.2. Transformación Kramer-Kroning de la distribución de dispersión simple	88
III.3. Aspectos prácticos en el análisis de espectros EEL en el rango de baja energía	89
III.3.1. Corrección del cero de energía	91
III.3.2. Minimización del ruido	91
III.3.3. Eliminación de la dispersión múltiple	91
III.3.4. Aplicación del análisis Kramer-Kroning	92
III.3.5. Análisis del espectro de pérdidas de energía	92
III.3.6. Estimación del espesor de muestra	95
III.3.7. Análisis de la señal del plasmón	95
III.4. Aplicación de la metodología descrita	97
III.4.1. Descripción de las muestras utilizadas	97
III.4.2. Descripción del equipo utilizado	98
III.4.3. Adquisición y análisis de espectros EEL en el rango de bajas energías	99
III.4.4. Análisis de la señal del plasmón	109

III.1. Introducción

En el diseño y caracterización de heteroestructuras semiconductoras, además de la morfología y calidad, es fundamental conocer la composición de las mismas con la mayor exactitud y resolución espacial posibles, ya que de ella dependen las propiedades opto-electrónicas del sistema. La composición real suele ser diferir de la nominal debido a los fenómenos de difusión y/o segregación de los elementos presentes, como sucede en el caso de los semiconductores III-V estudiados en la presente tesis doctoral [129]. Estos procesos conducen a la formación de aleaciones ternarias y/o cuaternarias, con diferente composición a la nominal. Además, durante el proceso de recubrimiento de las nanoestructuras cuánticas, los fenómenos de difusión y/o segregación pueden originar cambios de tipo morfológico en el sistema [130].

En microscopía electrónica de transmisión y/o transmisión-barrido son varias las técnicas existentes para la realización de análisis de composición. En ellas, a cada elemento le corresponde una señal característica, que permite identificarlo, e incluso cuantificarlo teniendo en cuenta diversos factores, tales como la intensidad de la señal y el espesor de la muestra. Dos técnicas habituales de análisis de composición son EDX y espectroscopía EEL que, tradicionalmente, han sido extensamente estudiadas y, en la actualidad, aún siguen en continuo desarrollo. Estas técnicas, dependiendo del sistema en estudio, pueden proporcionar datos de composición con relativa facilidad.

La técnica EDX se basa en el estudio de los rayos X emitidos como respuesta a la interacción de los electrones incidentes con la muestra estudiada. Esta técnica destaca por ser particularmente sensible a elementos relativamente pesados. Por su parte, la técnica de espectroscopía EEL se basa en la incidencia de un haz de electrones sobre la muestra, de forma que algunos de los electrones sufren dispersión inelástica, lo que implica una pérdida de energía y modificación de la trayectoria de los electrones incidentes. El estudio de pérdidas específicas de energía en los electrones que han interactuado con una muestra proporciona información sobre los elementos presentes y, en ocasiones, sobre el enlace existente entre

los elementos. Históricamente, la espectroscopía EEL es una técnica más compleja pero, en principio, capaz de determinar la composición de la estructura, el enlace químico, las propiedades electrónicas de las bandas de conducción y/o valencia, etc. Normalmente, la espectroscopía EEL suele proporcionar mejores resultados en elementos con números atómicos bajos, donde las señales están mejor definidas. Los valores característicos de cada elemento, tanto para las señales de espectroscopía EEL como EDX, se encuentran tabulados (EELS [131], EDX [132]).

Además de estas dos técnicas analíticas usuales, el análisis de imágenes adquiridas con el detector de HAADF también permite la identificación de los distintos elementos dentro del sistema; dado que en esta técnica la intensidad de la imagen está directamente relacionada con el número atómico, los elementos más pesados presentarán un mayor contraste en la imagen que los elementos más ligeros (número atómico más bajo). De esta forma se puede conocer la distribución de los elementos en la heteroestructura siempre y cuando la diferencia entre sus números atómicos sea significativa. En microscopios dotados de correctores de aberración esférica, se puede llegar a determinar los datos de composición, incluso a nivel de columna atómica, mediante la aplicación de metodologías adecuadas sobre las imágenes adquiridas con la citada técnica [133].

En el desarrollo de esta tesis doctoral se han estudiado nanoestructuras III-V, las cuales contienen, concretamente, galio, indio, arsénico y antimonio, formando distintos compuestos y aleaciones. Estas heteroestructuras han sido crecidas por epitaxia de haces moleculares y, a pesar del buen conocimiento de esta técnica de crecimiento, aún se requiere mayor control de algunos aspectos como es la segregación de las especies atómicas en la superficie durante el crecimiento [134]. El fenómeno de segregación dificulta los análisis de composición, ya que debido a procesos de segregación, la composición que presenta la heteroestructura puede variar considerablemente con respecto a la nominal. De hecho, es conocida la elevada segregación superficial de átomos de indio cuando se crece epitaxialmente InAs sobre GaAs, generándose un perfil de variación de la composición que degrada las propiedades ópticas y de transporte del sistema [28,135,136].

Para analizar la composición de los sistemas III-V en estudio, las técnicas descritas presentan diversos problemas en su aplicación. En el caso de espectros EEL, en el rango de alta energía, las señales características utilizadas son las correspondientes a las transiciones $M_{4,5}$ del indio y antimonio, así como las $L_{2,3}$ del galio y arsénico (indio: 443 eV, antimonio: 528 eV, galio: 1115 eV, arsénico: 1323 eV, [131]). Para poder llevar a cabo un análisis de tipo cuantitativo es necesario tener un buen ajuste del ruido de fondo en el espectro de pérdida de energía que, en muchos casos, puede llegar a ser muy laborioso. En EDX, las señales características también presentan valores de energía muy similares. En ambas técnicas se produce el solapamiento de las señales correspondientes a los elementos, dificultando la utilización de las mismas en la determinación cualitativa y/o cuantitativa de los elementos presentes en la heteroestructura. Además, indio y antimonio se pueden encontrar formando parte de la misma aleación, por lo que la identificación de las señales es, en principio, extremadamente compleja, ya que se produce el solapamiento de las señales de ambos elementos.

No obstante, como se presenta en el siguiente capítulo, en colaboración con el grupo STEM de *Université Paris-Sud* (Paris, Francia), se ha conseguido un análisis cualitativo de las señales de indio y antimonio en el espectro EEL de alta energía, permitiendo estimar la cantidad en la que estos elementos están presentes en la aleación cuaternaria $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ que se forma en algunas de las nanoestructuras analizadas. En el caso de aplicar la técnica de determinación de la composición por HAADF, la diferencia de número atómico entre indio y antimonio es únicamente dos unidades por lo que la diferencia de intensidad entre ambos elementos es relativamente baja. Esto hace necesario el uso de técnicas complementarias a la de HAADF para la determinación de la composición en la mayoría de las heteroestructuras analizadas a lo largo de la presente memoria de tesis doctoral.

Dada la complejidad en los análisis de composición de los sistemas investigados, se han realizado un elevado número de medidas y estudios a través de diferentes técnicas y equipos, que han proporcionado buenos resultados para determinados elementos y en algunos sistemas. La combinación de las diversas técnicas de análisis

de composición queda recogida a lo largo de los capítulos III, IV y V de la presente memoria de tesis doctoral.

En la búsqueda de un método que permita determinar la composición en este tipo de complejos sistemas, se ha analizado el rango de bajas energías de un espectro EEL, donde se encuentran algunas señales características de los elementos implicados. Para ello, se ha seguido la metodología desarrollada por otros autores [137,138] en otros sistemas semiconductores y se ha aplicado a las heteroestructuras en estudio. La zona que se considera normalmente como de baja energía corresponde al intervalo 0-60 eV. En esta zona del espectro EEL está presente la señal de pérdida de energía cero. Además de la citada señal, una de las señales más notorias en este rango energético es la del plasmón volumétrico, alrededor de los 16 eV. Aunque con una menor intensidad que este último, nos encontramos las señales de indio $N_{4,5}$ (~18 eV), galio $M_{4,5}$ (~20-22 eV), antimonio $N_{4,5}$ (~31 eV) y arsénico $M_{4,5}$ (~41 eV) [131]).

La intensidad de la señal del plasmón es varios órdenes de magnitud superior a las señales correspondientes a los diferentes elementos constituyentes de los sistemas analizados, presentando, por tanto, una mejor relación señal/ruido. La señal del plasmón volumétrico corresponde con una oscilación colectiva de electrones libres débilmente enlazados (los detalles de este tipo de oscilación son analizados en el apartado III.2.1 del presente capítulo). Su posición energética en el espectro EEL se relaciona, entre otros factores, con la densidad de dichos electrones. Esto hace que el análisis de la energía y forma del plasmón aporte información sobre la nanoestructura, principalmente debido a la relación de la variación en la posición del máximo de la señal del plasmón con los cambios en el parámetro reticular del sistema. Todos estos aspectos son desarrollados a lo largo del presente capítulo.

III.2. Metodología de análisis

En este apartado, se presenta, simplificada, la física en la que se basan los análisis realizados en la zona de bajas energías del espectro. Centrándonos en este rango energético, para facilitar la interpretación de los espectros EEL, se emplean distintos modelos físicos que permiten caracterizar la función dieléctrica. El modelo de

Drude es apropiado para los metales y da un perfil lorentziano del ancho del plasmón de amplitud $1/\tau$ siendo τ el tiempo de vida del plasmón. Para describir las propiedades de un material semiconductor a través de espectros EEL en el rango de bajas energías se utiliza el modelo de Drude-Lorentz [139], en base al cual se calcula la función dieléctrica. Dicha función aporta una descripción de las propiedades eléctricas y ópticas del material que se está analizando [140]. Además, este modelo describe las pérdidas de energía por dispersión y permite obtener la transferencia de momento [141,142,143].

Para un correcto análisis del espectro EEL en el rango de bajas energías, normalmente es necesario llevar a cabo un proceso de deconvolución en el que se elimina la señal de pérdida de energía cero y las dispersiones múltiples. Mediante este proceso se obtiene la distribución de dispersiones simples (en inglés, single scattering distribution, SSD), la cual aún contiene la señal del plasmón y las señales M y N correspondientes a los diferentes elementos presentes en las heteroestructuras analizadas. Como se demostrará posteriormente, el análisis de la señal del plasmón volumétrico proporciona información sobre los cambios de volumen que se producen en la celda unidad durante el crecimiento de las nanoestructuras. Por tanto, esta señal se modificará con la deformación del sistema, entre otros factores. Las señales correspondientes a cada elemento además permiten determinar la composición de la heteroestructura a partir de la parte imaginaria de la función dieléctrica, definida como ϵ_2 .

El principal problema que se presenta para la determinación cuantitativa de los elementos a partir de la SSD, es la obtención de un buen ajuste para el ruido de fondo dada la presencia de la señal del plasmón. Mediante el uso de transformaciones Kramer-Kronig, se puede obtener la componente imaginaria de la función dieléctrica, ϵ_2 , que contiene información de las transiciones 3d y 4d de los elementos correspondientes a los sistemas en estudio. Este proceso de transformación permite una mejora de la determinación de la información química, ya que puede llevarse a cabo un mejor ajuste del ruido de fondo presente [137,144].

III.2.1. Análisis de la señal del plasmón del espectro EEL

La señal del plasmón volumétrico presenta una forma y posición en un rango de energía que es característico de cada sólido. La oscilación colectiva del plasmón está asociada a una onda longitudinal que tiene una frecuencia ω_p . Estas propiedades de la señal del plasmón pueden variar en función de las características del material a escala atómica.

La excitación plasmónica es una forma de dispersión elástica en sólidos; este hecho se produce debido a que los electrones más externos de la banda de valencia, en el caso de los semiconductores (o los electrones de conducción en un metal), están débilmente enlazados a los átomos pero unidos unos a otros por fuerzas electroestáticas.

Una primera aproximación para el cálculo de la frecuencia asociada a un plasmón no considera la contribución de factores como la estructura de banda o los enlaces entre átomos, considerando los electrones débilmente enlazados, como si se tratase de un gas de electrones libres. Esta forma simple para describir el plasmón volumétrico es el modelo de Drude [145]. La ecuación de la frecuencia del plasmón se deriva de la ecuación de un movimiento armónico simple [140].

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_0}} \quad \text{Ecuación III.1}$$

donde n es la densidad de electrones, e y m_0 son la carga y masa del electrón, respectivamente, y ϵ_0 la permitividad del vacío.

A partir de la frecuencia, se puede calcular la energía de la señal del plasmón excitado en un gas de electrones libres, a través de la constante de Planck, \hbar .

$$E_p = \hbar\omega_p \quad \text{Ecuación III.2}$$

La excitación de esta oscilación colectiva o plasma, está cuantizada en un sólido, de forma que se puede considerar el plasmón como una pseudopartícula de energía E_p [146].

A partir de la Ecuación III.2 queda claramente manifiesta la dependencia de la energía del plasmón E_p con los parámetros

reticulares del material a través de la densidad de electrones ($n = n^\circ$ de electrones/volumen de la celda unidad), por lo que un cambio en E_p puede estar asociado a un cambio en el parámetro reticular y , por tanto, a cambios de composición y/o deformación de la estructura. En esta primera aproximación, para un material cúbico, la energía del plasmón se considera proporcional al parámetro reticular, $a^{-3/2}$, si tenemos en cuenta la relación existente entre el parámetro reticular y la densidad de electrones.

La Ecuación III.1 parte de la base de no considerar un movimiento armónico no amortiguado en el gas de electrones libres, en cuyo caso, los espectros de pérdida de energía tendrían una función delta para el valor de energía E_p . Si consideramos una situación más real, habría que tener en cuenta que la resonancia en el gas de electrones libres se encuentra amortiguada. Así, la resonancia se extiende en un rango más amplio de frecuencias. Conocido el carácter de partícula cuántica del plasmón, éste sufre amortiguación con un tiempo de vida media τ , inversamente proporcional a la misma. La amortiguación está determinada por la probabilidad de transición y varía en función de la composición y heteroestructura del material.

Por otra parte, la pérdida de energía de un electrón pasando rápidamente a través de un gas de electrones libres amortiguados se formula en términos de la función dieléctrica, que relaciona el campo eléctrico del electrón (paralelo a la trayectoria del mismo) con el campo inducido en el gas a través de su polarización. Estos términos se relacionan por medio de la ley de Gauss para dieléctricos:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E} \quad \text{Ecuación III.3}$$

donde \mathbf{D} es el desplazamiento, \mathbf{E} es el campo eléctrico y \mathbf{P} la polarización; en esta ecuación ϵ_0 representa la constante dieléctrica del vacío. Es necesario tener en cuenta el carácter complejo de la constante dieléctrica,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad \text{Ecuación III.4}$$

Esta aproximación se relaciona más estrechamente con la interacción de un fotón con un sólido. La diferencia es que el campo eléctrico de un fotón es transversal a su dirección de propagación mientras que la del electrón es longitudinal. Esta diferencia modifica la parte de la función dieléctrica que afecta al espectro de pérdida de

energía de electrones en comparación con la absorción de fotones. Si consideramos una condición de continuidad en la intercara por donde el electrón penetra en el sólido, el campo eléctrico inducido en el material se reduce del orden de $1/\epsilon$ en comparación con el vacío. El resultado queda reflejado en la función de pérdida de energía que se muestra en la Ecuación III.5 [109,146,147]:

$$I(\omega) \propto \text{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon(\omega)}\right) = \text{Im}\left(\frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}\right) \quad \text{Ecuación III.5}$$

Mientras que en el caso de la absorción de los fotones, la intensidad es proporcional a $\text{Im}[\epsilon(\omega)]$. Cuando se trata de un gas de electrones libre amortiguados la función dieléctrica se expresa como:

$$\epsilon(E) = 1 - \frac{E_p^2}{E^2 + iE\Gamma} \quad \text{Ecuación III.6}$$

donde $\Gamma=1/\tau$, siendo τ el tiempo de relajación del plasmón.

Sustituyendo en la Ecuación III.5:

$$I(E) \propto \frac{E\Gamma E_p^2}{(E_p^2 - E^2)^2 + E^2\Gamma^2} \quad \text{Ecuación III.7}$$

Esta ecuación presenta un máximo de intensidad a una energía $E_{\text{máx}}$:

$$E_{\text{máx}} = \left(\frac{2E_p^2 - \Gamma^2 + \sqrt{(2E_p^2 - \Gamma^2)^2 + 12E_p^4}}{6} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación III.8}$$

Una aproximación más realista para describir el comportamiento de un plasmón en un material semiconductor necesita dos modificaciones de la ecuación anterior. La primera está asociada a la contribución a la función dieléctrica de los electrones de capas internas, ϵ_c . Este parámetro no afecta a la fase del plasmón y, por lo tanto, no influye en la parte imaginaria de la ecuación que define la frecuencia del plasmón. Sustituyendo en la Ecuación III.6:

$$\epsilon(E) = \epsilon_c - \frac{E_p^2}{E^2 + iE\Gamma} \quad \text{Ecuación III.9}$$

La segunda modificación fue propuesta por Horie [148], quien sugirió que, en el caso de materiales semiconductores, la frecuencia de un plasmón viene dada por la ecuación:

$$(\omega'_p)^2 = (\omega_p)^2 + \bar{E}_g^2 \quad \text{Ecuación III.10}$$

donde ω'_p es la frecuencia modificada del plasma de electrones y \bar{E}_g es el máximo de absorción de una onda electromagnética, o ancho de banda de energía medio. Combinando este concepto con la Ecuación III.9, obtenemos la función dieléctrica, dada anteriormente por Frölich [149]:

$$\epsilon(E) = \epsilon_c + \frac{E_p^2}{(\bar{E}_g - E^2) - iE\Gamma} \quad \text{Ecuación III.11}$$

Así, la función de pérdida de energía queda expresada como [150]:

$$I(E) \propto \frac{E\Gamma E_p^2}{\epsilon_c^2 \left[\left(\bar{E}_g^2 + \frac{E_p^2}{\epsilon_c} - E^2 \right)^2 + E^2\Gamma^2 \right]} \propto \frac{E}{(E_p'^2 - E^2)^2 + E^2\Gamma^2} \quad \text{Ecuación III.12}$$

siendo E'_p la energía modificada del plasma de electrones, que se puede expresar como:

$$E_p'^2 = \bar{E}_g^2 + \frac{E_p^2}{\epsilon_c} \quad \text{Ecuación III.13}$$

Se ha demostrado que sería necesario incorporar un factor $\text{Ln}(2E_0/E)$ [146,150] en la Ecuación III.12, el cual está relacionado con la integración de la transferencia del momento desde el electrón primario al plasmón dentro de un ángulo sólido de colección, determinando la apertura de colección. No obstante, este término se modifica muy lentamente en la región que estamos analizando por lo que tiene muy poco efecto sobre la energía o sobre el ancho de la señal del plasmón a media altura (en inglés, Full Width at Half-Maximum, FWHM) y, por ello, puede suprimirse de la ecuación [138]. Además, la frecuencia del plasmón está determinada principalmente por la densidad de los electrones de valencia. La contribución de los electrones del núcleo a la constante dieléctrica es mínima ya que estos electrones se encuentran fuertemente enlazados al núcleo.

Teniendo en cuenta la similitud entre la Ecuación III.7 y III.12 podemos sustituir E_p por E'_p en la distribución de dispersión simple, quedando la energía del plasmón de un material semiconductor expresada como:

$$E_{\text{máx}} = \left(\left[\frac{2E_p'^2 - \Gamma^2 + \sqrt{(2E_p'^2 - \Gamma^2)^2 + 12E_p'^4}}{6} \right] \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación III.14}$$

expresión muy similar a la Ecuación III.8.

El máximo en la distribución de dispersión simple depende de E'_p y de la constante de amortiguación de la onda, Γ . La FWHM de la función de pérdida ΔE , depende únicamente de la citada constante de amortiguación, por lo que se puede decir que:

$$\Delta E \propto f(\Gamma) \quad \text{Ecuación III.15}$$

Sustituyendo esta igualdad en la Ecuación III.14 y despejando $E_p'^2$, obtenemos:

$$E_p'^2 = \bar{E}_g^2 + \frac{E_p^2}{\epsilon_c} = E_{\text{máx}} \sqrt{4E_{\text{máx}}^2 + \Gamma^2} - E_{\text{máx}}^2 \quad \text{Ecuación III.16}$$

Las Ecuaciones III.13, III.15 y III.16 describen la relación entre las propiedades del ancho de banda prohibida medio del material, el parámetro reticular, la contribución a la constante dieléctrica de los electrones del núcleo, el tiempo de vida media del plasmón y otros parámetros experimentales, como el ancho y posición en energía de la señal del plasmón. Las propiedades dieléctricas de algunos materiales pueden obtenerse a partir de experimentos ópticos para el material masivo. Sin embargo, a partir de espectros EEL se podrían determinar estas propiedades a escala nanométrica. En el análisis de los mapas de $E_{\text{máx}}$ y FWHM hay que considerar que estas funciones pueden cambiar bajo la influencia de determinados efectos, sin que por ello se hayan producido cambios en la composición del sistema. Concretamente, la señal del plasmón se ensancha y su posición se desplaza a valores mayores de energía en muestras muy delgadas (aproximadamente para espesores inferiores a 25 nm), siendo varios los mecanismos responsables de este efecto.

Esta energía puede ser incluso mayor con muestras aún más delgadas, incrementándose la FWHM de la señal correspondiente. Además, los efectos de confinamiento cuántico, en muestras de espesor reducido, también aumentan la probabilidad de que se produzcan transiciones entre bandas que proporcionan la amortiguación del plasmón. Igualmente, el ancho de banda de energía prohibida media se incrementa cuando las dimensiones del material decrecen, siendo éste un mecanismo de aumento de $E_{m\acute{a}x}$. Finalmente, la longitud de onda del plasmón es del orden de pocos nanómetros, de forma que su confinamiento es posible.

Si se quiere analizar la posición de la señal del plasmón es necesario evitar trabajar en zonas de la muestra excesivamente delgadas ya que, como se ha comentado, existen diversos factores que modifican los valores, falsificando las medidas. Esta es una de las razones por la que es importante el espesor de la muestra, buscándose un compromiso para encontrar el espesor óptimo de la misma. En muestras TEM con similares dimensiones, se han observado variaciones de la señal del plasmón hacia mayores valores de energía, como se refleja en la Figura III.1 para tres áreas de distinto espesor en una muestra de GaAs. Se observa como para espesores menores de 20 nm se produce el confinamiento de la señal del plasmón en la dirección del haz de electrones, reflejado por el aumento de la energía del plasmón. Este confinamiento es un hecho a tener en cuenta en los puntos cuánticos, en los cuales, además, deben considerarse los efectos de proyección.

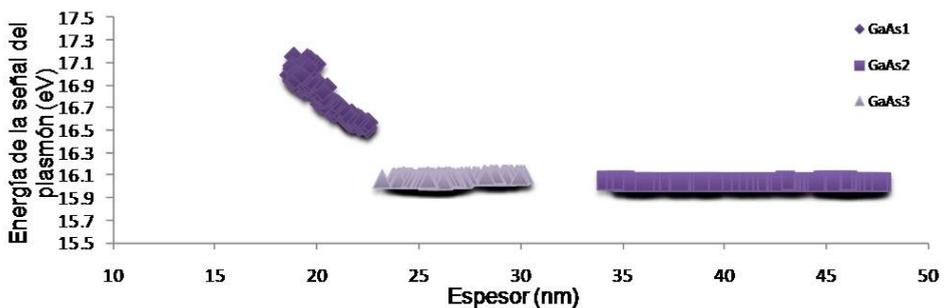


Figura III.1: Variación de la energía de la señal del plasmón con el espesor para distintas muestras de GaAs (GaAs1, GaAs2, GaAs3).

III.2.2. Transformación Kramer-Kroning de la distribución de dispersión simple

Además de la eliminación de la señal del plasmón, este análisis permite obtener la dependencia energética de la parte real e imaginaria de la función dieléctrica, ϵ_1 y ϵ_2 , respectivamente. La parte real es una medida de la polarización del medio y permite interpretar la estructura energética de la función de pérdida de energía [151]. Para los estudios que vamos a llevar a cabo, nos centramos en el análisis de la parte imaginaria, ya que está relacionada con las propiedades ópticas a través de la densidad de estados. Esta parte de la función dieléctrica, $\epsilon_2(E)$, recoge la información relativa a la absorción óptica del material, incluyendo las transiciones de electrones d de la banda de valencia [152].

Para aplicar el análisis de Kramer-Kroning es necesaria la eliminación de la dispersión múltiple para lograr una distribución de dispersión simple de energías de los espectros adquiridos en el rango de bajas energías. Normalmente esta operación se hace al mismo tiempo que se elimina el pico de energía cero, usando para ello una rutina de deconvolución. En el ámbito de la técnica de espectroscopía EEL, el término deconvolución implica la eliminación de los efectos de dispersión múltiple. Para eliminar estos efectos, es posible aplicar diversas técnicas entre las que destacan los métodos de Fourier, basados en el uso de un procedimiento de Transformada de Fourier Rápida. Concretamente, el método de *Fourier-Log* deriva la distribución de dispersión simple de un espectro recogido en un rango de energía. La intensidad de la dispersión simple se relaciona con la función de pérdida de energía, $\text{Im}[-1/\epsilon(E)]$, mediante la Ecuación III.17 [153]:

$$\text{SSD} = \frac{I_0 t}{\pi a_H m_e v^2} \text{Im} \left[-\frac{1}{\epsilon(E)} \right] \ln \left(1 + \frac{\beta^2}{\theta_E^2} \right) \quad \text{Ecuación III.17}$$

donde I_0 es la intensidad del pico de energía cero, t es el espesor de la muestra, a_H es el radio de Bohr, 0,0529 nm, $1/2m_e v^2$ es la energía cinética de los electrones incidentes, β es el semi-ángulo de colección del espectro y θ_E es el ángulo característico de la dispersión. El primer término de la ecuación se puede englobar en una constante, K ,

mientras que el segundo se relaciona con $\epsilon(E)$, que es la función dieléctrica dependiente del material [153].

Como puede observarse la Ecuación III.5 es la misma que la Ecuación III.17 pero considerando todos los términos de proporcionalidad. Por tanto, la función de pérdida de energía $I(E) \propto \text{Im}[1/\epsilon(E)]$ puede obtenerse a partir de la SSD, ya que la parte real, $\text{Re}[1/\epsilon(E)]$, se calcula aplicando la transformación de Kramer-Kronig a la SSD,

$$\text{Re}\left[\frac{1}{\epsilon(E)}\right] = 1 - \frac{2}{\pi} \text{PP} \int_0^{\infty} \text{Im}\left[-\frac{1}{\epsilon(E_1)}\right] \frac{E_1}{E_1^2 - E^2} dE_1 \quad \text{Ecuación III.18}$$

siendo PP la parte principal de la integral de Cauchy. La transformada se calcula usando el procedimiento descrito en [154]. La parte real y la parte imaginaria de la función dieléctrica, se definen de acuerdo a la siguiente relación:

$$\epsilon(E) = \epsilon_1(E) + i\epsilon_2(E) = \frac{\text{Re}\left[\frac{1}{\epsilon(E)}\right] + i\left\{\text{Im}\left[-\frac{1}{\epsilon(E)}\right]\right\}}{\left\{\text{Re}\left[\frac{1}{\epsilon(E)}\right]\right\}^2 + \left\{\text{Im}\left[-\frac{1}{\epsilon(E)}\right]\right\}^2} \quad \text{Ecuación III.19}$$

III.3. Aspectos prácticos en el análisis de espectros EEL en el rango de baja energía

Conocida la física que rige algunos de los fenómenos implicados en el espectro EEL en el rango de baja energía, a continuación se presentan los aspectos prácticos del análisis de los mismos. En la región de baja energía del espectro, la resolución energética es de 0,35 eV, medida a partir de la FWHM en el ZLP. La dispersión en energía empleada fue de 0,05 eV por canal. Esa resolución se consiguió en los espectros adquiridos mediante la utilización de una apertura de colección pequeña, concretamente con un ángulo de convergencia de 24 mrad. Junto con los espectros, se han adquirido imágenes con el detector de campo oscuro a alto ángulo, imágenes HAADF, tanto antes como después de la adquisición de los espectros, de forma que se pudiese comprobar si se ha

producido desplazamiento de la muestra respecto a la posición original durante la adquisición de los mismos. Esto es algo habitual ya que el tiempo de exposición de la muestra al haz de electrones es largo (tiempo medio entre 5-10 min). Además, la comparación de ambas imágenes HAADF permite determinar si se ha dañado la muestra tras la obtención de la imagen espectral en el área elegida.

Los espectros se han recogido sobre un área seleccionada de la muestra, lo que se conoce como *spectrum images*, SI. Este tipo de espectro es una matriz tridimensional, donde los ejes X e Y representan la posición en el área seleccionada y el eje Z se asocia al espectro de pérdida de energía [155,156], como se esquematiza en la Figura III.2. De esta forma, se puede obtener el espectro de pérdida de energía en cada pixel.

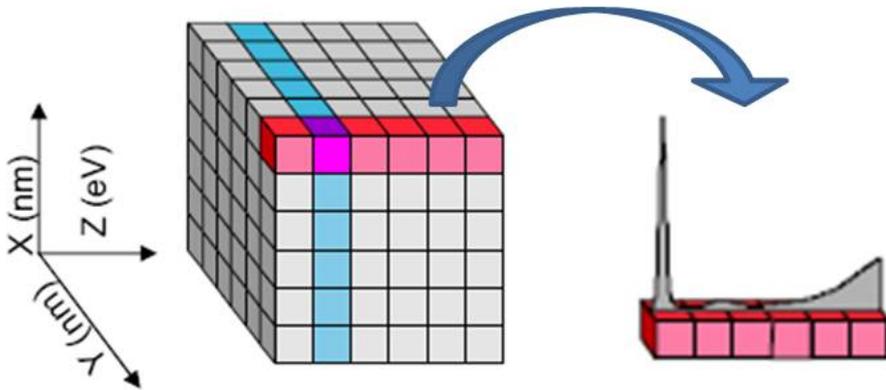


Figura III.2: Esquema de la adquisición de un SI [157].

El análisis de las imágenes espectrales se ha llevado a cabo con el software *Digital Micrograph 1.6*®, el cual cuenta con las aplicaciones necesarias para un análisis de las mismas. Los pasos principales pueden ser resumidos en corrección del cero de energía, reducción del ruido presente, eliminación del pico de energía cero y de las dispersiones múltiples, como requisitos previos al análisis de la señal del plasmón y posterior aplicación del análisis de Kramer-Kronig.

III.3.1. Corrección del cero de energía

Como etapa previa a la toma de las imágenes espectrales, se centra el espectro de forma que el ZLP coincida con el cero del espectro. A pesar de esta corrección inicial, normalmente se produce una variación de la cromaticidad en el espectrómetro durante el tiempo de adquisición del espectro, de forma que el ZLP de cada pixel en la imagen tiene que ser alineado a cero. Mediante la aplicación de los scripts correspondientes, desarrollados por Dr. P. Thomas (Gatan®, Reino Unido), se mide la desviación de la cromaticidad en cada pixel, tomando como referencia una imagen adquirida en una etapa previa y, posteriormente, se corrigen las desviaciones de cromaticidad que se hayan producido durante el proceso de adquisición del SI.

III.3.2. Minimización del ruido

A pesar de que los espectros han sido tomados en equipos muy estables y en condiciones en las que se presupone la optimización para la adquisición, los espectros recogidos presentan normalmente ruido. Este ruido se puede minimizar, para ello, antes del análisis de los espectros se promedia el valor de intensidad de los píxeles de la imagen espectral, eligiendo en qué dirección (X, Y) y sobre cuántas unidades se realiza la media. Se ha comprobado que promediando sobre dos píxeles en cada dirección se consigue un buen resultado. Hay que mencionar que este proceso, aunque mejora la relación señal/ruido, origina una disminución en la resolución espacial de este tipo de medidas.

III.3.3. Eliminación de la dispersión múltiple

Cuando una fracción de los electrones incidentes pasa a través de la muestra y son dispersados inelásticamente varias veces, se produce dispersión múltiple. Esta contribución adicional puede modificar considerablemente la forma del espectro, dificultando la interpretación del mismo. La dispersión múltiple sigue una distribución tipo *Poisson*, representando la probabilidad de que se produzca este tipo de dispersión en función de la energía perdida. Además de este efecto, muchos análisis requieren que la única contribución sea la debida a la dispersión simple, como es el caso de la función de Kramer-Kroning.

Para eliminar este tipo de dispersión, se realiza la deconvolución de la dispersión múltiple, para lo que existen dos métodos: método *Fourier Log* [109,158,159] y el *método de la matriz* [160,161], siendo el primero el más utilizado. En principio, este método extrae la dispersión múltiple de todas las energías en la zona del espectro a analizar. Tras esta deconvolución se elimina el pico ZLP, y la dispersión múltiple, aunque se sigue observando la señal del plasmón volumétrico (sólo la primera resonancia, pues segunda y tercera, dependiendo del espesor de la muestra, se eliminan tras la deconvolución). Sobre el espectro obtenido tras la deconvolución, es decir, la distribución de dispersión simple, se realizará el análisis de Kramer-Kroning.

III.3.4. Aplicación del análisis Kramer-Kroning

Una vez obtenida la distribución de dispersión simple, se aplica la transformación Kramer-Kroning, que permite extraer las partes real e imaginaria de la función dieléctrica. La parte imaginaria de esta función se asocia a propiedades como la densidad de estados, siendo una forma adicional de comparar los datos así obtenidos con medidas ópticas. También es posible determinar ciertas propiedades físicas como el espesor absoluto, la densidad de electrones, y el coeficiente de absorción óptica, para lo que es necesaria una correcta eliminación de la señal del pico de energía cero.

La parte imaginaria de la función dieléctrica, ϵ_2 , contiene información correspondiente a la absorción óptica del material. La información sobre la absorción asociada con las transiciones 3d y 4d puede ser empleada para determinar la composición elemental en la nanoestructura. Para ello, se aplican las ecuaciones anteriormente detalladas en el apartado III.2.

III.3.5. Análisis del espectro de pérdidas de energía

Una vez obtenido el espectro de absorción comienza la etapa de análisis del mismo que se podría asemejar al análisis de un espectro de altas energías, ya que, extraída la parte imaginaria de la función dieléctrica tras el análisis de Kramer-Kroning, sólo hay que eliminar el ruido e integrar la señal correspondiente al elemento de interés.

Eliminación del ruido

Una de las dificultades que plantea la extracción de la señal característica de un elemento en un espectro EEL en el rango de altas energías es el ruido de fondo (*background*), originado por la excitación de los electrones de valencia, entre otros factores. Sin embargo, es más factible eliminarlo de la parte imaginaria de la función dieléctrica, lo que supone una gran ventaja para la extracción de las señales de interés. A menudo, la intensidad de este ruido puede llegar a ser bastante elevada, solapando las señales de interés. Por ello, es conveniente minimizar este ruido, bien sea durante la adquisición de los espectros (ambiente de trabajo, muestras muy delgadas), o tras la adquisición de los mismos, mediante funciones de ajuste, que permitan eliminar dicho ruido de fondo, a través de la relación que se muestra en la Ecuación III.20a. En otros casos se sigue una función de ajuste basada en la relación entre la señal total y la señal del ruido de fondo (Ecuación III.20b).

$$I_k = I_t - I_b$$

Ecuación III.20a

$$I_k = I_t / I_b$$

Ecuación III.20b

En las Ecuación III.20a y b, I_k es la intensidad de la señal de interés, I_t es la señal total e I_b es la intensidad correspondiente al ruido de fondo.

El modelo de *Power Law Inverso* es una de las funciones más utilizadas para la eliminación del ruido de fondo por su buen ajuste, consiguiendo reducirlo sin afectar a la señal de interés. La dependencia energética de la contribución del ruido se obtiene por un ajuste por mínimos cuadrados de la función pérdida de energía a la región del ruido, inmediatamente anterior a la señal de interés.

Una vez que el ruido presente en el espectro adquirido se ha minimizado, se extrae la señal, como se muestra en la Figura III.3. La integración del pico correspondiente de una señal da como resultado el mapa de composición correspondiente al elemento cuya señal se ha recogido.

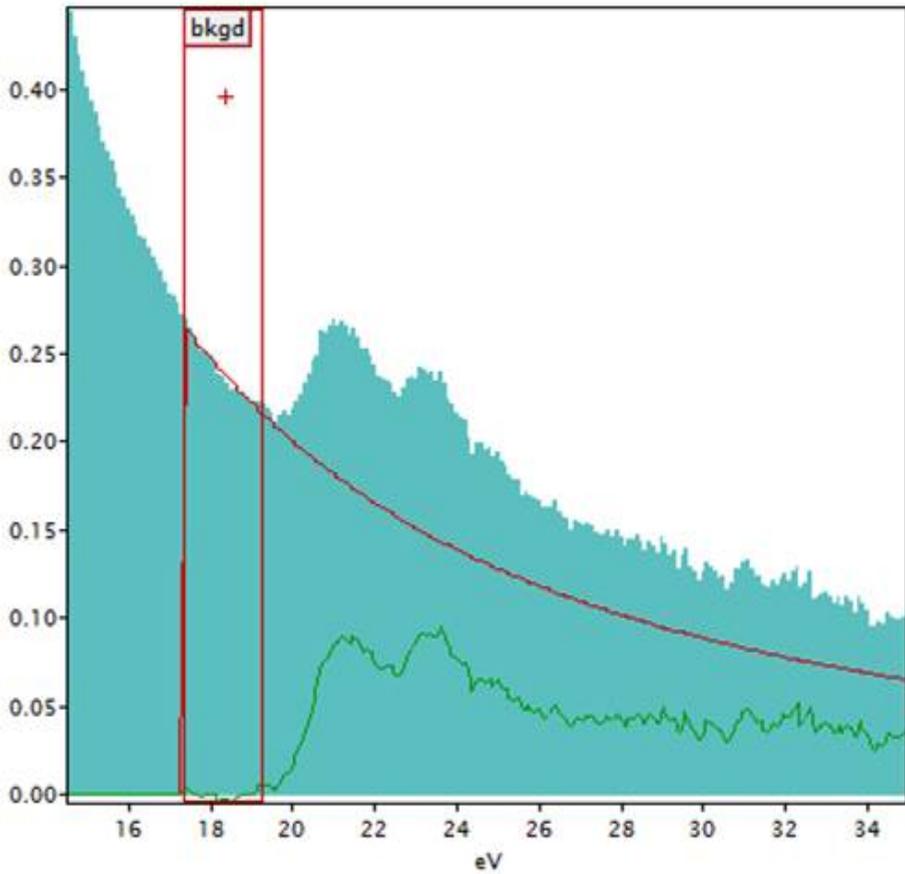


Figura III.3: Espectro típico EEL donde se observa la señal (línea verde) y el ajuste del ruido de fondo (línea roja).

Este proceso se repite para cada señal de interés que sea necesario extraer de un mismo espectro. Es recomendable extraer todas las señales con la misma substracción del ruido de fondo.

Integración de la señal

Una vez que se ha extraído el ruido de fondo del espectro, sólo queda extraer la señal. Para ello se integra una región de pocos eV, alrededor del valor típico de energía del elemento de interés, teniendo en cuenta un posible desplazamiento de la señal característica respecto al valor teórico. La integración de la señal se realiza sustrayendo la señal del *background* integrado, que aporta una mayor precisión de los resultados, sobre todo si son espectros destinados a la

cuantificación de los elementos. Esto permite obtener un mapa de distribución del elemento cuya señal ha sido integrada.

III.3.6. Estimación del espesor de muestra

El espesor de muestra se puede determinar aplicando la transformación Kramer-Kronig a la SSD. Es conveniente que el semi-ángulo de colección sea grande, del orden de 5-10 mrad, de forma que se garantice una distribución tipo *Poisson* de la dispersión. Teniendo en cuenta estas consideraciones, el espesor se calcula a partir de la expresión:

$$t = \frac{4a_H F E_0}{I_0 (1 - n^2)} \int_0^\infty \frac{S(E) dE}{E \ln \left(1 + \frac{\beta^2}{\Theta_E^2} \right)} \quad \text{Ecuación III.21}$$

donde E_0 es la energía del haz de electrones incidente, I_0 es la intensidad del pico cero de pérdidas, n es el índice de refracción, θ se refiere al ángulo característico de dispersión para la energía incidente E y F es un factor relativista definido, que se define como [109]:

$$F = \frac{1 + \frac{E_0}{1022}}{\left(1 + \frac{E_0}{511} \right)^2} \quad \text{Ecuación III.22}$$

III.3.7. Análisis de la señal del plasmón

El análisis de la señal del plasmón permite extraer información adicional a la aportada por el análisis del espectro EEL. La determinación de la energía del máximo de la señal del plasmón se puede llevar a cabo mediante el ajuste a una función gaussiana. En la Figura III.4 se muestra la señal del plasmón y su ajuste a la función mencionada (línea roja), siendo la línea verde la señal residual. Aunque el ajuste no es perfecto, la señal del plasmón no se ve afectada. Sólo la intensidad de la señal y la FWHM pueden verse ligeramente subestimadas. Para determinar la precisión de este tipo de medidas, se ha analizado la variación en la posición del máximo de la señal del plasmón para un área relativamente grande de GaAs conteniendo 800 espectros EEL. En este conjunto de datos la

desviación estándar del valor de la energía del plasmón fue de 7 meV [162].

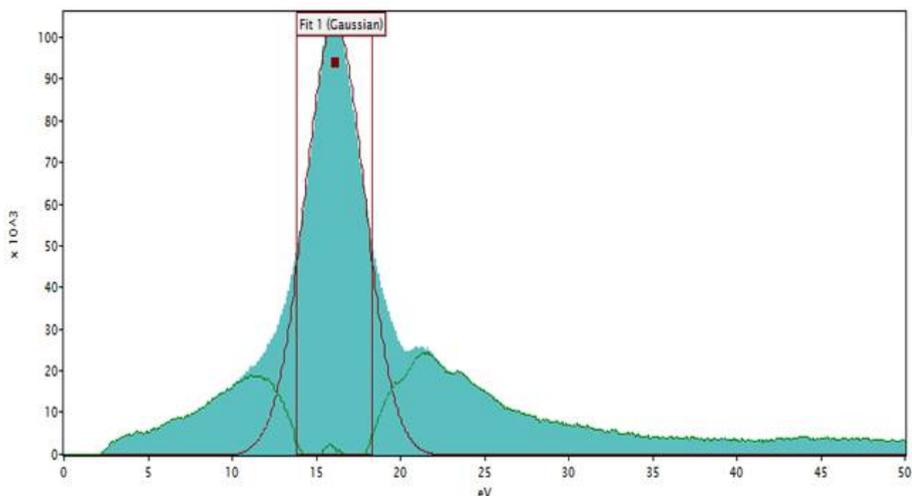


Figura III.4: Ajuste de la señal del plasmón a una función gaussiana (línea roja). La línea verde es la señal residual.

A partir de las ecuaciones expresadas en el apartado III.2.1, podemos calcular diversas propiedades de la heteroestructura, partiendo de los valores experimentales y otros teóricos que se encuentran tabulados como \bar{E}_g , la ubicación de la señal o el ancho de la misma [150]. Dado que la modificación de la posición del máximo en la señal del plasmón está asociada a la variación del parámetro reticular, podemos llegar a relacionar los cambios de composición y/o deformación a través de dichas variaciones en la posición del máximo de la señal del plasmón.

Del análisis de la señal del plasmón, mediante el ajuste a una curva gaussiana, se extrae el valor de la posición del máximo de intensidad de la señal del plasmón, E_{max} (a partir de la función de la posición del centro de la señal del plasmón), y la amortiguación, Γ , de la FWHM. Usando la segunda igualdad de la Ecuación III.16, calculamos E_p' . Conocido este valor, el de ϵ_c y \bar{E}_g (algunos de los cuales se encuentran tabulados para determinados compuestos) podemos conocer el valor de E_p y éste relacionarlo con el volumen de la celda unidad, a través de la densidad de electrones. ϵ_c y \bar{E}_g son

valores teóricos y/o experimentales que se encuentran tabulados en la bibliografía para ciertos compuestos, aunque son bastante escasos los datos que se encuentran recogidos.

Si se considera el plasmón como una pseudopartícula energética [146], a partir de la Ecuación III.2 podemos calcular la densidad de electrones. Dado que este parámetro depende del material, proporciona información acerca de la composición y/o deformación del mismo. De esta forma, a partir de la variación de la posición del máximo del pico del plasmón podemos conocer cómo se ve modificado el volumen. Dicho cambio en el volumen puede relacionarse con los cambios de composición y/o deformación en la heteroestructura.

III.4. Aplicación de la metodología descrita

III.4.1. Descripción de las muestras utilizadas

La metodología explicada en el presente capítulo ha sido aplicada a las heteroestructuras estudiadas a lo largo de la presente memoria de tesis doctoral. En este apartado, a modo de ejemplo, se presentan los resultados del análisis de una heteroestructura formada por puntos cuánticos de InAs recubiertos por una capa de GaAs de 6 MC de espesor, previa a la deposición de 3 MC de GaSb (estructura esquematizada en la Figura III.5). En el capítulo IV se recoge un amplio estudio de esta muestra y otras similares.

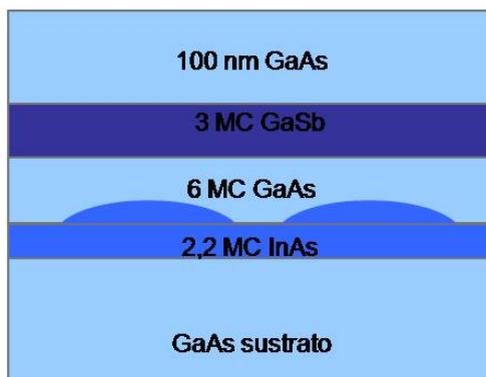


Figura III.5: Esquema de la muestra B6.

Las muestras han sido preparadas para su estudio en sección transversal, siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo II, con

especial cuidado sobre el espesor, que afecta considerablemente a los análisis de composición; medidas realizadas sobre las mismas han permitido comprobar que el espesor de las áreas analizadas era de entre 30 y 40 nm. Dado que el desarrollo de esta técnica se ha llevado a cabo en equipos de alta resolución, las muestras han requerido una limpieza muy cuidadosa antes de ser introducidas en el microscopio, para eliminar todo posible resto de contaminación provocado durante la manipulación de las mismas.

Tanto en los puntos cuánticos como en las zonas correspondientes a capas bidimensionales se ha analizado, principalmente, la distribución de indio. Dado el alto grado de segregación de alguno de los elementos implicados y, a pesar del rango de inmiscibilidad existente entre los compuestos binarios implicados (GaSb-InAs-GaAs) [89,90], es probable que se haya producido intercambio de unos átomos por otros, con la consiguiente formación de aleaciones ternarias o cuaternarias.

III.4.2. Descripción del equipo utilizado

Los espectros se han adquirido en el equipo superSTEM-1, ubicado en las instalaciones del *SuperSTEM Laboratory* (Daresbury, Reino Unido), que ha sido descrito en el apartado II.7 de la presente memoria de tesis doctoral. Este equipo se caracteriza por un tamaño nominal de sonda de 1,3 Å, aunque la resolución en ocasiones llega a estar por debajo de 1 Å. Esto permite una gran resolución espacial y energética en la adquisición de espectros EEL con respecto a los equipos convencionales (0,35 eV de resolución energética para espectros EELS en el rango de bajas energías).

Los microscopios electrónicos son muy sensibles a vibraciones externas de diversos orígenes que afectan a los resultados finales. Estas inestabilidades son aún más notables cuando se trata de trabajos de precisión como es este caso, en el que es necesario detectar señales de pérdidas de energía separadas entre sí pocos eV o cuando las señales no son muy intensas. Concretamente, este equipo trabaja a 100 kV y para la adquisición de los espectros se ha utilizado una apertura de semi-ángulo de convergencia de 24 mrad y semi-ángulo de colección de 5 mrad, con un tiempo de adquisición de 0,35 segundos por espectros. Considerando que un mapa típico de

EEL contiene, aproximadamente, 600 espectros, el tiempo total de adquisición de un SI es alto, por ello la gran necesidad de estabilidad.

III.4.3. Adquisición y análisis de espectros EEL en el rango de bajas energías

Siguiendo la metodología descrita para la adquisición y análisis de los espectros ha sido posible extraer las señales correspondientes al indio y galio con suficiente claridad, ya que la diferencia de energía y morfología de las señales correspondientes a los elementos de interés son más fácilmente observables que en el rango de altas energías. Los espectros se han recogido sobre una región de interés: capa bidimensional o punto cuántico, obteniéndose un mapa de distribución de composición. La Figura III.6 muestra imágenes HAADF adquiridas antes de la obtención del espectro EEL en zonas correspondientes a capas entre puntos cuánticos (Figura III.6a) y en dichos puntos cuánticos (Figura III.6b). El área donde se ha recogido la imagen espectral está marcada con un rectángulo verde en la citada figura.

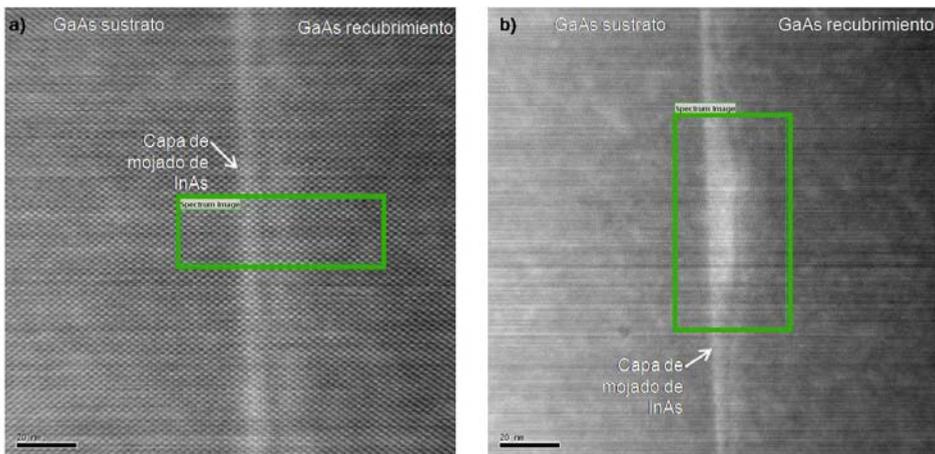


Figura III.6: Área de adquisición de espectros a) capa bidimensional y b) punto cuántico. Imágenes correspondientes a la muestra B6.

Una vez recogido el SI y comprobado que la muestra no se ha desplazado, se procede al análisis del mismo siguiendo los pasos descritos en el apartado III.3 del presente capítulo. En primer lugar, se realiza el alineamiento del ZLP al valor cero en cada pixel, es decir, en cada uno de los espectros que constituye la imagen espectral, respecto a una medida previa que se toma como referencia. La Figura

III.7 presenta el ZLP de un espectro antes (línea azul) y después (línea roja) de la corrección de la cromaticidad. Como puede observarse, tras la corrección el ZLP queda alineado con el cero de energía. Posteriormente, puede llevarse a cabo la minimización del ruido mediante el promediado de los pixeles en la imagen.

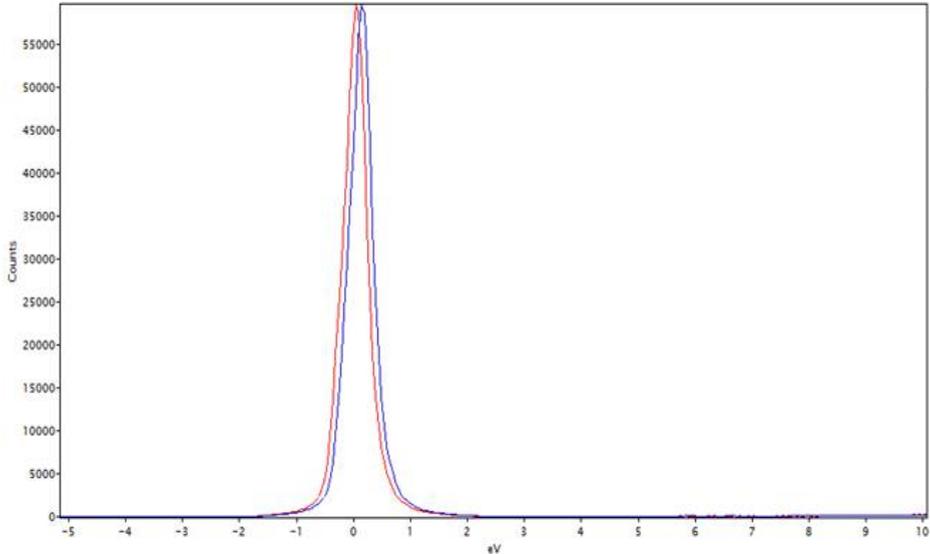


Figura III.7: Posición del pico de energía cero antes (línea azul) y después de la corrección de la cromaticidad (línea roja).

A continuación, se lleva a cabo la eliminación de la dispersión múltiple además del pico de energía cero, tomando como referencia una imagen adquirida en el vacío; este proceso se lleva a cabo mediante una deconvolución. Un ejemplo de SSD queda recogido en la Figura III.8, donde la señal más notoria corresponde a la contribución del plasmón entorno a 16 eV, que es el valor típico para el GaAs [150]. A mayores valores se encuentran las señales correspondientes a los distintos elementos, a determinadas pérdidas de energía. Así por ejemplo, puede observarse con mayor claridad la señal del Ga $M_{4,5}$ en la ventana de energía entre 20-24 eV. Esta señal presenta un doble pico, que ha sido observado anteriormente por otros autores [163,164].

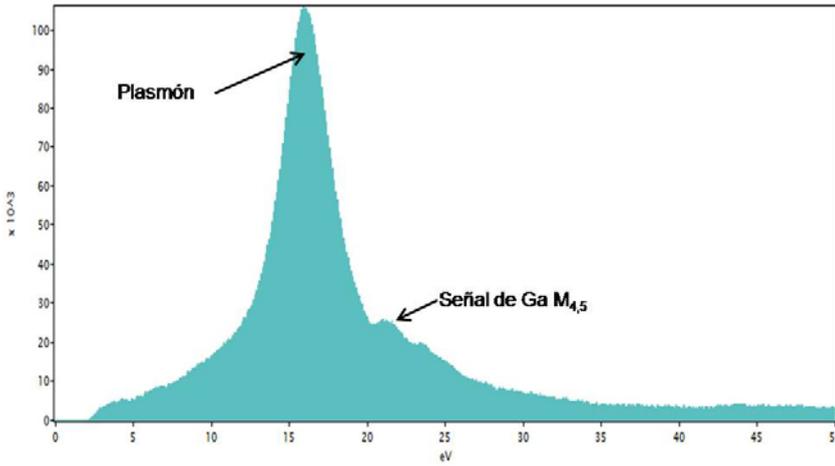


Figura III.8: Imagen de un espectro tras la minimización de la contribución del ruido y eliminación del pico de energía cero y de la dispersión múltiple.

Sobre la distribución de dispersión simple, se aplica la transformación de Kramer-Kroning, de forma que se extrae la dependencia energética de la función dieléctrica, además de realizar la eliminación de la señal del plasmón (Figura III.9). Nos centramos en la parte imaginaria de esta función, ϵ_2 , para analizar la distribución de los distintos elementos en la heteroestructura.

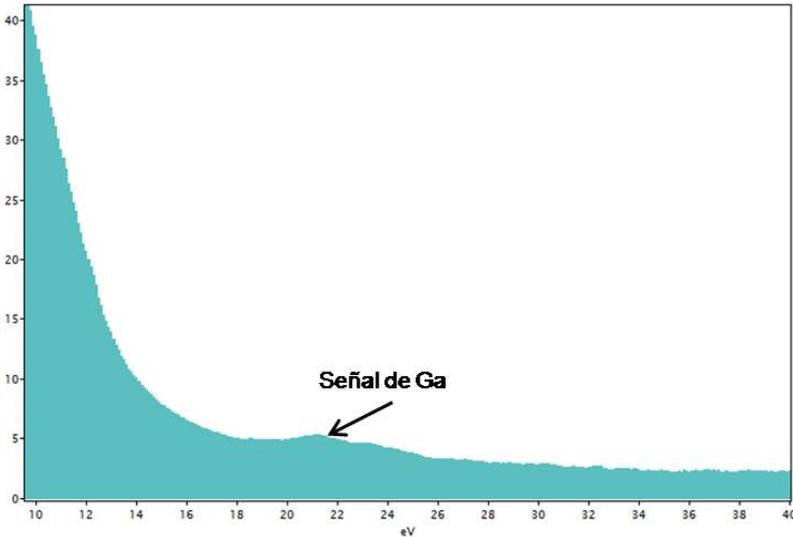


Figura III.9: Parte imaginaria de la función dieléctrica, ϵ_2 , correspondiente a la muestra B6.

Una vez obtenida la parte imaginaria de la función dieléctrica, para todos los píxeles de la imagen espectral, se ha procedido a la eliminación del *background* siguiendo el modelo *Power Law*, anteriormente descrito. Esto facilita la observación de las señales de interés, las cuales se han extraído integrando una pequeña área, del orden de 0,5 eV a cada lado del valor de energía teórico de cada elemento. Estas señales de energía pueden encontrarse algunos eV desplazados respecto a su valor teórico. Además, su forma puede verse ligeramente alterada dependiendo de los enlaces químicos que se hayan formado en la heteroestructura [137,140]. Estas desviaciones son mínimas y no afectan a la identificación y cuantificación de las señales.

Como puede observarse en la Figura III.10a, en la distribución de dispersión simple la señal de galio $M_{4,5}$ se sitúa próxima a la señal del plasmón, por lo que no es sencillo conseguir un ajuste óptimo del *background* en la SSD, ya que la citada señal cambia también con la composición y/o deformación de la nanoestructura. En la Figura III.10b puede observarse la transición 3d del galio en la función ϵ_2 . La eliminación de la señal del plasmón en la función ϵ_2 facilita el ajuste del ruido de fondo, optimizado para el modelo *Inverse Power Law*, consiguiéndose, además, un ajuste adecuado para toda el área. Tras ajustar la señal del ruido de fondo (línea roja) a la función ϵ_2 (Figura III.10b), se ha seleccionado la señal correspondiente a la transición 3d del galio en este espectro de absorción (doble pico que se observa en el rango 20,0-24,0 eV). La integración de dicha ventana de energía, una vez eliminado el ruido de fondo, en toda el área donde se adquirió la correspondiente imagen espectral, permite obtener una distribución de galio en la nanoestructura.

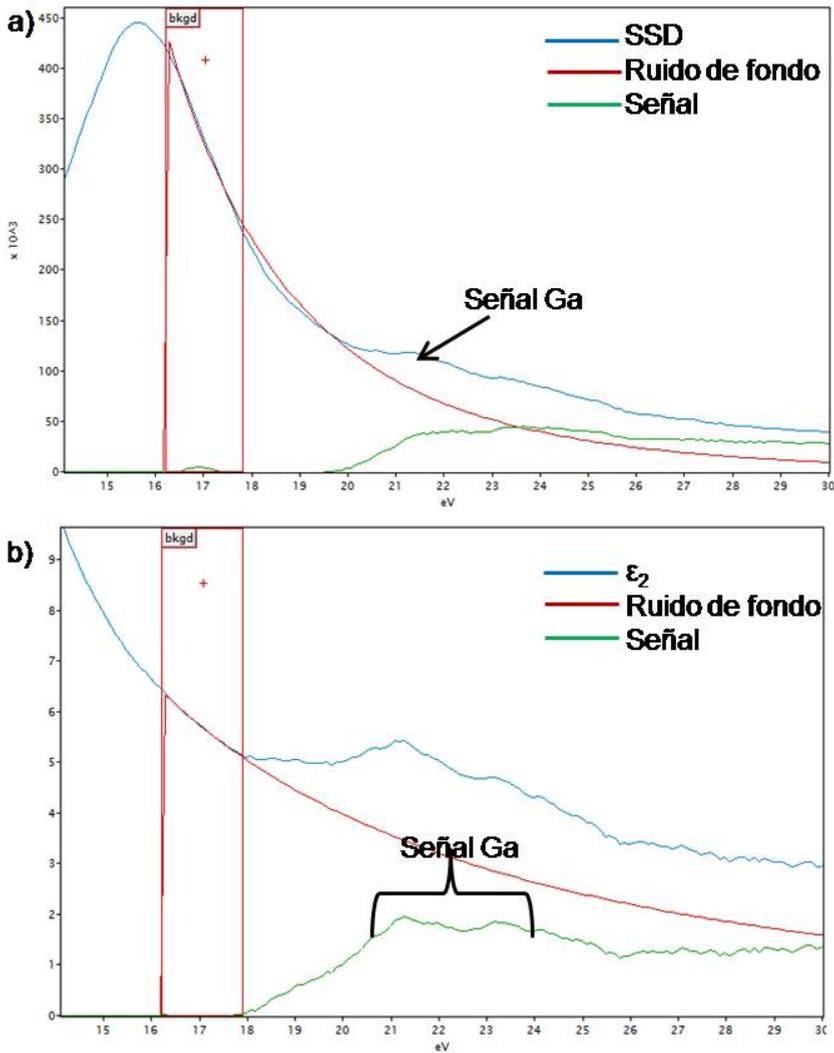


Figura III.10: a) Señal de galio $M_{4,5}$ en la SSD y b) transición 3d del galio. Espectros correspondientes a la muestra B6.

La Figura III.11 recoge el mapa de la transición 3d del galio a partir de las intensidades en ϵ_2 , una vez eliminado el ruido de fondo. Esa distribución de galio se ha obtenido a partir del espectro recogido en la muestra B6, concretamente en la zona marcada con un rectángulo verde en la Figura III.6b. El mapa de intensidades correspondiente a la distribución de galio, se puede normalizar con respecto a áreas que contengan solamente GaAs, como puede ser el sustrato. De esta forma, en las zonas de GaAs, se considera que la

composición en galio es 100%, aunque hay que tener en cuenta un 10% de error inherente a la medida.

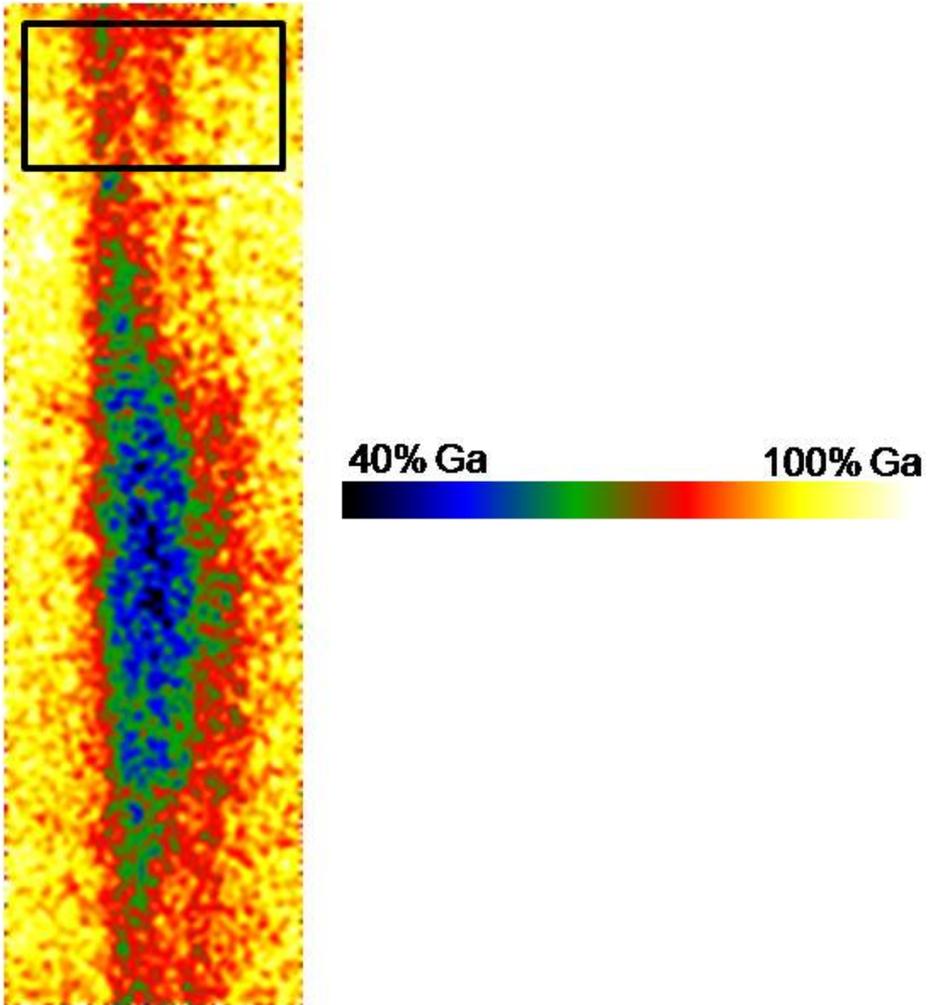


Figura III.11: Mapa integrado de galio correspondiente a la señal integrada en la figura anterior.

La transición 4d correspondiente al indio también está presente en la función ϵ_2 . Esta señal se sitúa justamente en la zona de caída del plasmón, en la ventana 18-19 eV, y es una señal relativamente débil. No obstante, la integración de la señal correspondiente a la transición 4d de este elemento ha proporcionado el mapa de distribución del mismo como se presenta en la Figura III.12a. Como no existe un área donde se pueda suponer una composición 100% en indio, no es

posible proporcionar ninguna estimación cuantitativa de este elemento a partir de dicha transición 4d en ϵ_2 . Sin embargo, a partir del mapa de distribución de galio (Figura III.11) se podría obtener la distribución de indio; en el sistema III-V, donde el grupo III está formado por galio o indio, ambos elementos son complementarios. La Figura III.12b representa la distribución de indio obtenida a partir de un mapa de composición de galio. Como puede comprobarse la distribución obtenida a partir de la transición 4d de indio en ϵ_2 (Figura III.12a) es similar a la obtenida, por diferencia, de la señal de galio. La señal 4d de indio, en el espectro de absorción, es una señal relativamente débil, sin embargo, es suficiente para proporcionar la distribución relativa de este material en dicha nanoestructura.

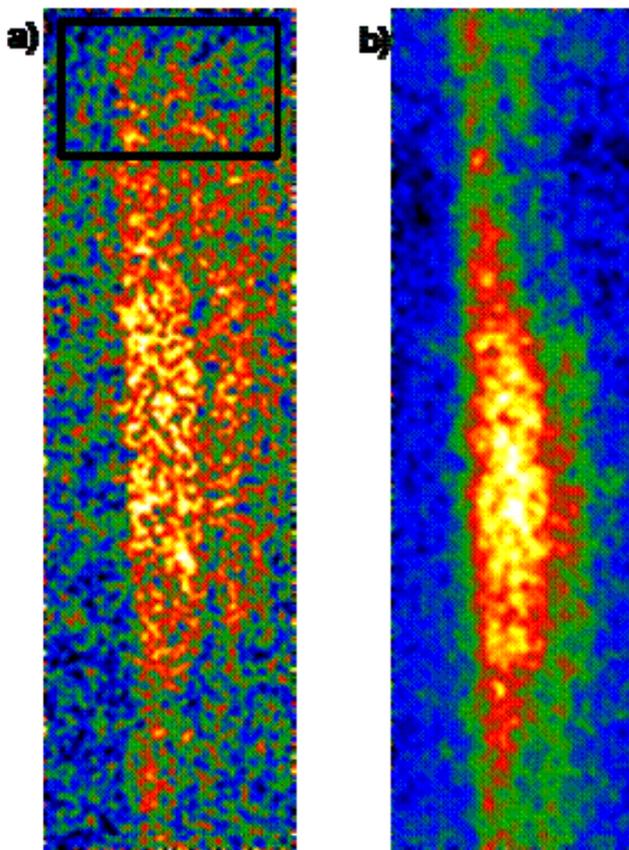


Figura III.12: Mapa de distribución de indio obtenidos a) a partir de la señal indio $N_{4,5}$ en ϵ_2 y b) a partir de la distribución de galio de la muestra B6. Escala de colores del arcoíris (el color amarillo representa el máximo de concentración y el azul el mínimo).

Trazando un perfil a lo largo de la dirección de crecimiento en las áreas marcadas con un recuadro negro en las Figura III.11 y III.12a, podemos comprobar la complementariedad de la distribución de estos elementos, galio e indio, en estas heteroestructuras. Las Figura III.13a y III.13b, que se presentan a continuación, corresponden a la distribución de galio e indio respectivamente, integradas en la dirección paralela a la intercara. El área seleccionada es una zona de capa bidimensional. Como puede observarse en la citada zona, existen dos mínimos en la distribución de galio (Figura III.13a) y dos máximos en la distribución de indio (Figura III.13b). Las disminuciones en la concentración de galio se corresponden con aumentos en la distribución de indio, comprobándose la complementariedad de ambos elementos, como era de esperar. Dado que podemos tomar el sustrato como referencia para GaAs, los datos del perfil de galio son expresados en unidades de concentración.

La zona situada entre los dos máximos de indio o mínimos de galio (como se demostrará en el capítulo IV) corresponde a la incorporación de la capa de GaSb en el sistema. En principio estos resultados parecen mostrar una estructura distinta a la nominal. Existen dos zonas conteniendo un máximo de indio durante el crecimiento. Aunque es bien conocido el proceso de segregación de indio en estas heteroestructuras, los perfiles que muestran estos mapas de composición no se corresponden con el perfil asimétrico típico de segregación de indio [135,136], que presentaría una zona donde se produce un aumento en la concentración de indio y que decrece una vez se comienza la deposición la capa intermedia de GaAs. No obstante, este efecto y su relación con la presencia de antimonio en la estructura, será extensamente analizado en el capítulo IV.

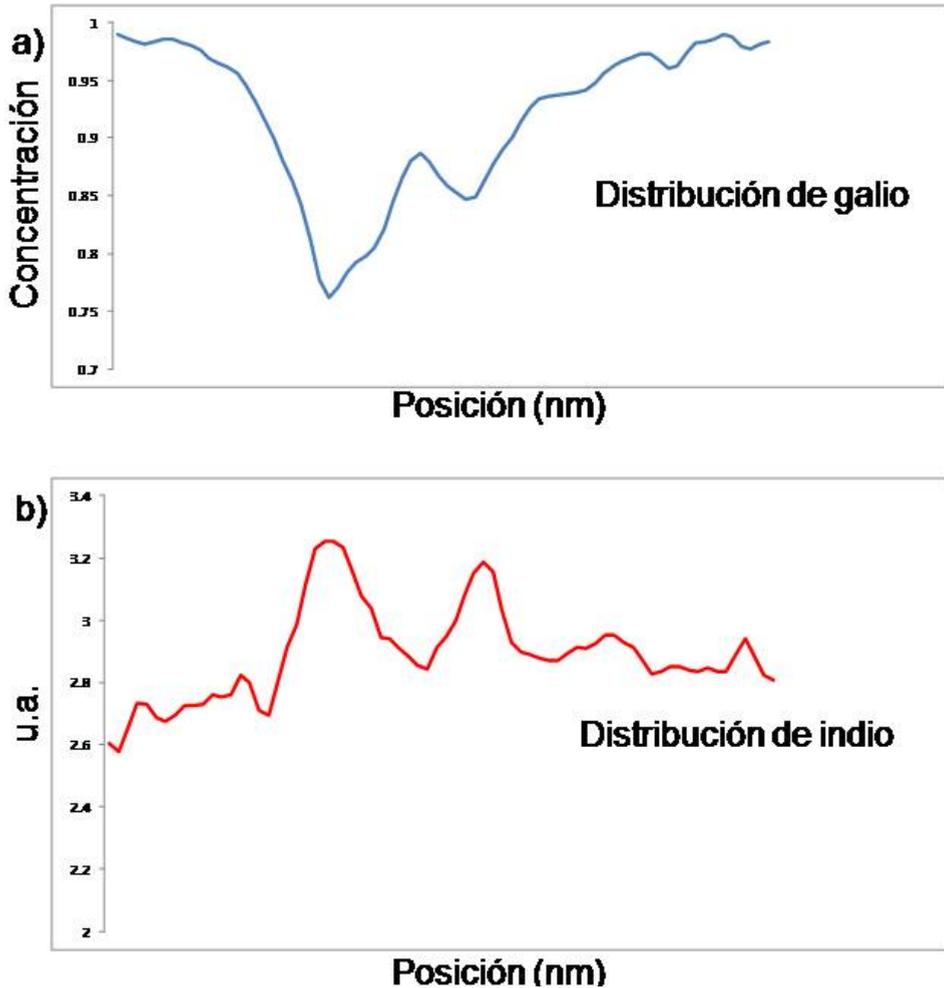


Figura III.13: Perfil de variación del contenido en a) galio y b) indio, en la muestra B6. Estos perfiles se han obtenido a partir de los datos correspondientes a la zona recuadrada en negro en las Figuras III.11 y III.12a, respectivamente.

A partir de la normalización del mapa de galio, considerando que la zona de GaAs más cercana al sustrato presenta un 100% de concentración en galio, se puede obtener una estimación de la concentración de este elemento en la heteroestructura. No obstante existe un error del 10%, aproximadamente, en la determinación del mismo. La distribución de indio puede obtenerse a partir de la transición 4d, pero si quisiéramos dar un dato más cuantitativo tendría que hacerse en base a la complementariedad del indio y galio, a través

de la relación $C_{\text{In}}=100-C_{\text{Ga}}$, donde C_{In} y C_{Ga} , representan la concentración de indio y galio, respectivamente.

Gracias a la utilización de un microscopio electrónico de transmisión y barrido con tamaños de sonda en torno a 0,1 nm (nominalmente 0,13 nm), como es el caso del equipo superSTEM-1, es posible obtener SI con una resolución espacial por debajo de 1 nm, pero la relación señal/ruido es baja, resultando espectros ruidosos. Esto ha supuesto un gran problema para la determinación de las concentraciones de arsénico y antimonio en estas heteroestructuras, ya que las señales correspondientes a estos elementos quedan enmascaradas por el ruido de fondo. La determinación de los cuatro elementos, galio, indio, arsénico y antimonio, sólo ha sido posible en la heteroestructura denominada muestra A (cuyos resultados se presentan en el capítulo IV), ya que se empleó el VG 601 (equipo perteneciente a la Universidad de Liverpool), un microscopio que, aunque con menor resolución espacial, la presencia de ruido era menor que en los espectros obtenidos.

Además de los datos relativos a composición, la aplicación del análisis de Kramer-Kronig permite conocer el espesor de las muestras. En el caso de las muestras analizadas, el espesor se ha utilizado para la simulación de intensidad de imágenes adquiridas bajo la reflexión 002, como se detalla en el siguiente capítulo. En todas ellas, el espesor medido no supera los 40 nm.

Con la metodología aplicada a lo largo del presente capítulo se ha podido conocer la distribución tanto de galio como de indio en las heteroestructuras analizadas. Ambos elementos se encuentran presentes tanto en el interior del punto cuántico como en las zonas adyacentes al mismo, aún en áreas donde, nominalmente, no deberían encontrarse. De esta forma, es posible estimar la composición de la heteroestructura, al menos, en lo que a estos dos elementos se refiere, lo cual no es posible con las técnicas habituales de análisis. Estos datos relativos a la composición de las muestras y sus efectos son discutidos en el siguiente capítulo donde se analizan detalladamente este y otros sistemas.

III.4.4. Análisis de la señal del plasmón

Conocida la dificultad de análisis de los elementos implicados en estas muestras, la señal del plasmón puede aportar información adicional sobre la composición y/o deformación de la heteroestructura. La dependencia de la posición del máximo de energía del plasmón con el parámetro reticular implica una relación directa con la composición y/o deformación de la muestra, a través de los cambios de volumen (apartado III.2.1). En el caso de las aleaciones ternarias ($A_xB_{1-x}C$) los cambios de composición son más controlables y se pueden relacionar con la variación del volumen. En las aleaciones cuaternarias ($A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$), la presencia de dos grados de libertad, x e y , dificulta la obtención de la composición a partir de la variación en el volumen medido, debido a la desviación en la posición del máximo de energía del plasmón. La posición de la señal del plasmón se puede determinar con mucha precisión mediante una curva de ajuste a los datos experimentales. Una vez eliminada la dispersión múltiple en el espectro de pérdida de energía, en la SSD, y mediante el ajuste a una función de tipo gaussiana, es posible determinar $E_{m\acute{a}x}$, es decir, la posición a la que se produce un máximo de intensidad en la señal del plasmón, como se mostró con anterioridad en la Figura III.4.

La aplicación del análisis de la señal del plasmón se ha llevado a cabo en las capas bidimensionales de la muestra B6, es decir, se ha seleccionado un área situada entre dos puntos cuánticos. Tras eliminar la dispersión múltiple y ajustar la señal del plasmón a una función gaussiana (para todos los espectros que constituyen el SI), obtenemos la posición del centro de la citada función y la FWHM. Para los cálculos relacionados con el plasmón es necesario conocer la posición del centro de la gaussiana, que corresponde al valor de $E_{m\acute{a}x}$, y la FWHM, que es el valor de Γ , de acuerdo con la Ecuación III.16. De esta forma, se puede calcular el valor de E_p . Trazando un perfil a lo largo de la dirección de crecimiento (Figura III.14) se observa cómo varía la energía, E_p , en función de la composición y/o deformación de la capa en la que se encuentre, de acuerdo con la expresión recogida en la Ecuación III.13.

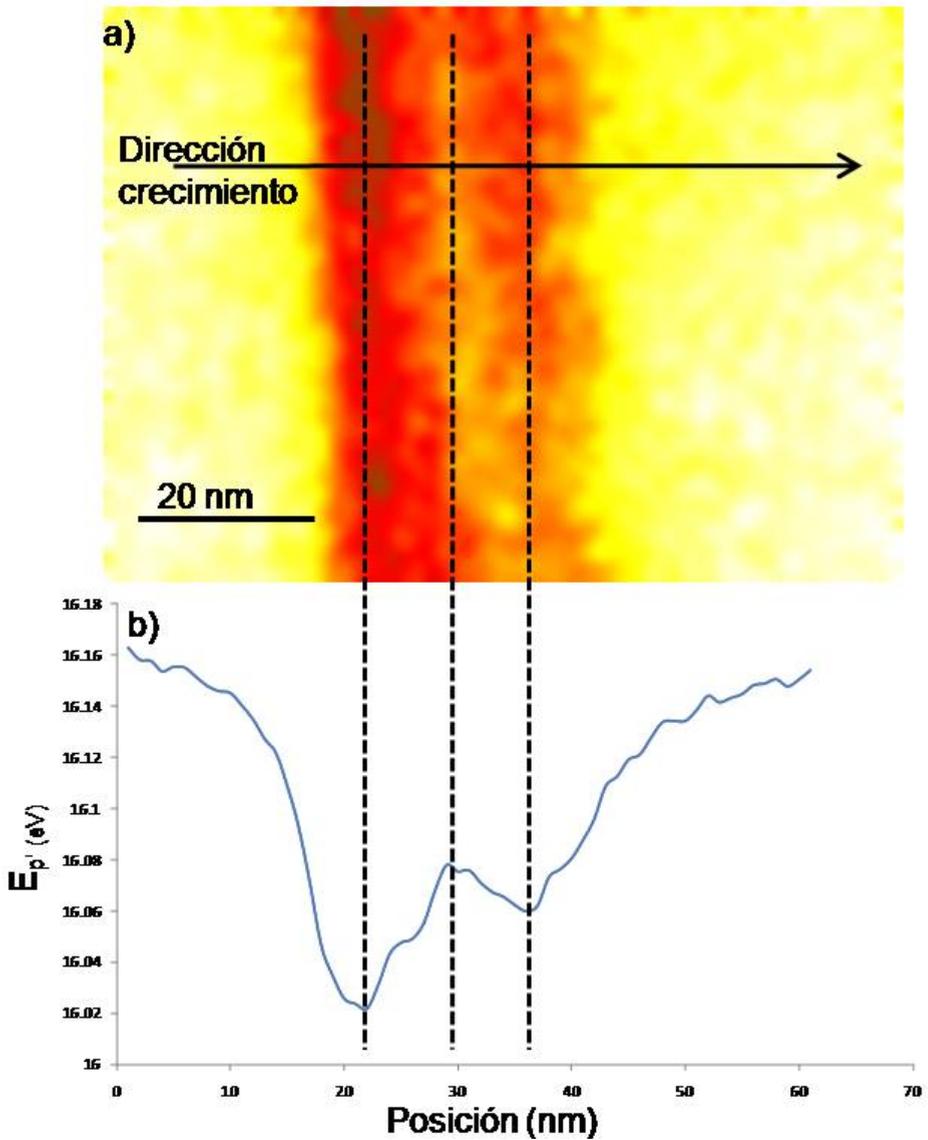


Figura III.14: a) Mapa de la señal del plasmón correspondiente a la muestra B6 y b) perfil de variación de E_p' a lo largo de la dirección de crecimiento.

Tanto la posición de $E_{m\acute{a}x}$ en la SSD como E_p' (Figura III.14) se desplazan hacia valores de menor energía con respecto al GaAs en la zona correspondiente a las capas bidimensionales que forman parte de la zona activa de la heteroestructura. Como puede observarse en la gráfica de E_p' , existen diferentes zonas a lo largo de la dirección de

crecimiento. Entre el sustrato y la capa de recubrimiento de GaAs se pueden distinguir tres áreas. Una primera donde la posición de la señal del plasmón disminuye 0,15 eV aproximadamente con respecto al GaAs. Una segunda en la que se produce un ligero incremento en la posición de la señal del plasmón y se sitúa únicamente a 0,08 eV por debajo de la posición para el GaAs, y vuelve a disminuir, nuevamente, hasta un valor de unos 0,10 eV inferior al GaAs. Este perfil de variación de la posición de la señal del plasmón sigue una tendencia similar a la variación en la distribución de galio a lo largo de la dirección de crecimiento en la misma heteroestructura (Figura III.13a).

Tanto el mapa como el perfil trazado en E_p' muestra la presencia de diferentes materiales en la heteroestructura. Son tres los parámetros, E_p , \bar{E}_g o ϵ_c , dependientes del material, que influyen en el valor de E_p' , aunque en principio no es posible concluir cuál de los tres está modificando la posición de la señal del plasmón. Para abordar este problema, se calculará cómo varía la posición de la señal del plasmón de forma independiente con estos parámetros.

A partir de la Ecuación III.2 puede observarse como E_p varía con la densidad de electrones, la cual depende, a su vez, del parámetro reticular. Esta relación permite representar la variación de E_p' (dependiente, a su vez, de E_p , a través de la Ecuación III.13) en función del volumen o parámetro reticular, \bar{E}_g y ϵ_c . Los datos de \bar{E}_g empleados son los recogidos en la referencia [165] (GaAs: 5,16 eV, InAs: 4,49 eV, GaSb: 4,14 eV e InSb²: 3,82 eV). En la presente tesis doctoral, como primera aproximación a este problema, se ha considerado la constante $\epsilon_c=1$ para todos los semiconductores compuestos presentes en las nanoestructuras. Esta aproximación está basada en el hecho de que, generalmente, la contribución de los electrones internos a la constante dieléctrica puede despreciarse [166], ya que este tipo de electrones están fuertemente enlazados.

En la Figura III.15a se ha representado la variación de E_p' en función de las variaciones de \bar{E}_g , manteniendo constante el volumen de

² Aunque InSb no es un compuesto que forme parte de la composición nominal de la heteroestructura, se ha considerado su presencia debido a su posible formación a partir del indio y antimonio presentes.

la celda unidad y ϵ_c , que tiene el mismo valor para todos los compuestos binarios implicados. Esto ha permitido caracterizar la variación de la posición de la señal del plasmón con \bar{E}_g . La Figura III.15b, representa la variación de E_p' en función de variaciones de volumen, lo cual se correspondería a variaciones en el parámetro reticular.

Una vez analizadas ambas gráficas, se puede decir que el parámetro que principalmente repercute en el valor final de E_p' es el relativo al cambio de volumen de la heteroestructura. Para los materiales analizados, hemos hecho la aproximación de despreciar la contribución a la constante dieléctrica de los electrones del núcleo, al estar éstos fuertemente enlazados, y hemos analizado la modificación en el valor de E_p' con las variaciones en el volumen de la celda unidad y el ancho de banda medio, \bar{E}_g . De esta forma, podemos concluir que la influencia de las pequeñas variaciones del volumen de la celda unidad modifica en mayor medida la posición de la señal del plasmón que los cambios que se puedan producir en los valores de \bar{E}_g . Así, por ejemplo, una variación del 1% en el parámetro reticular del GaAs (es decir, un 3% en el volumen) modificaría la posición de E_p' en 0,2 eV, lo que supondría una variación del 1,1% en dicha posición. En cambio una modificación del 1% en \bar{E}_g originaría un cambio de 0,017 eV en el GaAs, es decir una variación de un 0,1% en la variación de E_p' . Incluso un cambio de un 1% en volumen (es decir 0,033% en el parámetro reticular) originaría una modificación de 0,072 eV, un 0,4% en la posición de E_p' .

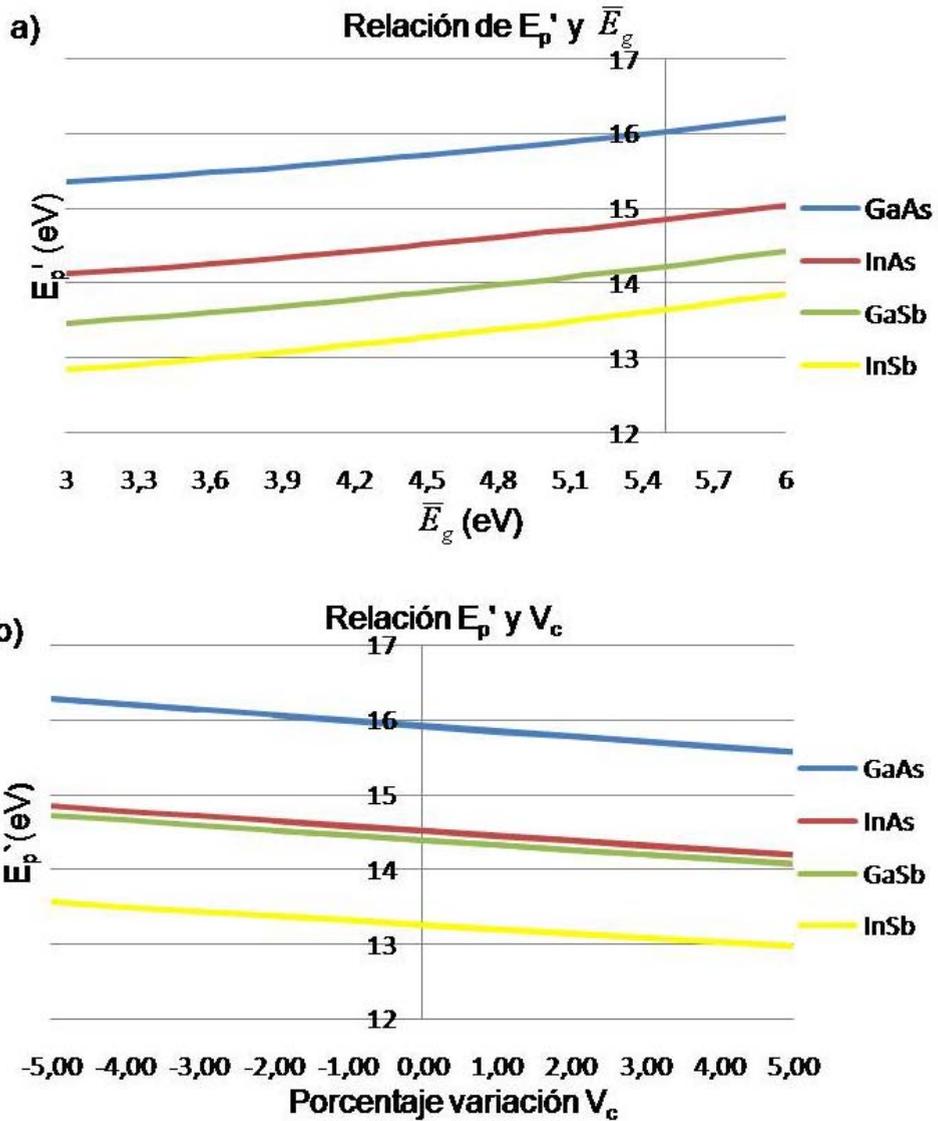


Figura III.15: Variación de E_p' en función de a) \bar{E}_g y b) V_c , para los distintos compuestos semiconductores GaAs, InAs, GaSb e InSb.

Por otro lado, en la Figura III.16 se representa la relación de E_p' con la composición, para aleaciones de composición variable, tipo $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$, considerando que, en este tipo de sistemas, \bar{E}_g y el volumen reticular siguen una variación lineal con la composición, según la ley de Vegard. Como puede observarse en esta gráfica,

existe una clara dependencia de la posición del máximo de intensidad en la señal del plasmón E_p' con la composición de la aleación. No obstante, y como ocurre en la mayoría de los análisis de aleaciones cuaternarias, existe una serie de composiciones, x,y en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$, que darían lugar a la misma posición del pico del plasmón. Por ello, a partir de la posición de esta señal no podríamos determinar directamente la composición de la aleación cuaternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$.

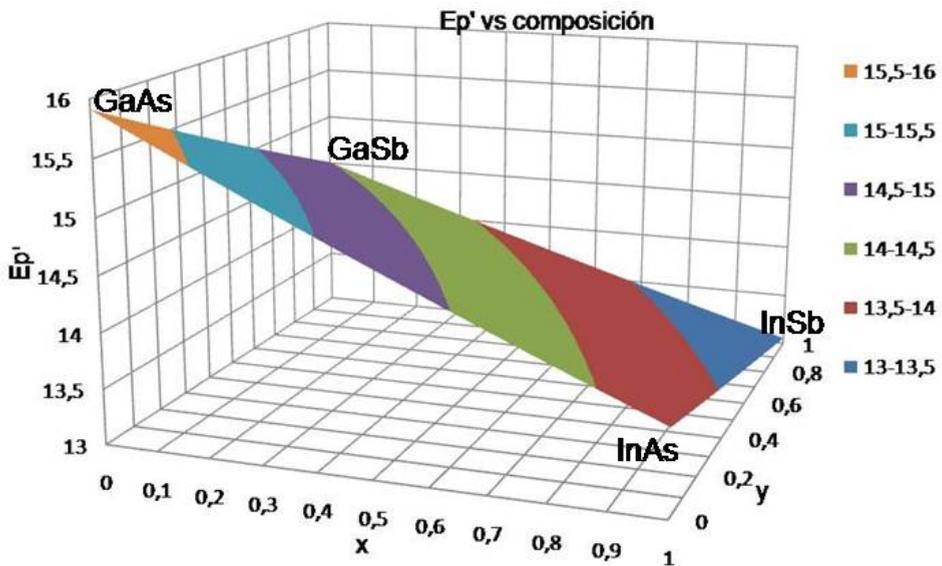


Figura III.16: Variación de E_p' con la composición, para aleaciones $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$

Siguiendo con el análisis de la señal del plasmón, cabe destacar la alta sensibilidad de esta señal con las variaciones de composición de las heteroestructuras, como se pone de manifiesto a partir de la dependencia de E_p' con el contenido en indio y antimonio en la aleación cuaternaria (Figura III.16). Para demostrar dicha sensibilidad de la posición del máximo de la señal del plasmón con la composición, a continuación se han comparado los valores teóricos con los valores de la energía del plasmón obtenidos experimentalmente. Los valores teóricos pueden calcularse empleando la Ecuación III.13.

Sin embargo, el principal problema que se presenta en estas heteroestructuras, como se demostrará detalladamente en el capítulo

siguiente, es que presentan una distribución de capas bidimensionales que, en principio, no se correspondería con el crecimiento nominal. Para poder conocer la dependencia de la señal del plasmón a las variaciones en volumen, se han considerado los resultados obtenidos en el capítulo IV para el cálculo teórico que, a modo de ejemplo, aplicaremos aquí sobre la muestra B6. Como demostraremos a posteriori este sistema está constituido por tres capas de diferente composición. A lo largo de la dirección de crecimiento nos encontramos con $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (con un máximo del 15% de indio), $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ (con un máximo de 4% de indio y 5% en antimonio) y, finalmente, una capa de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, con menor concentración de indio que la primera (presenta un máximo del 8%).

Siguiendo el perfil de composición que se presenta en la Figura III.17 y, basándonos, como hemos comentado, en los resultados del capítulo IV, se ha calculado el valor teórico de E_p' , calculando, como primera aproximación, el volumen de la celda unidad y \bar{E}_g a partir de la composición de la aleación (Figura III.18) considerando que, en este tipo de sistemas, \bar{E}_g y el volumen reticular, siguen una variación lineal con la composición, según la ley de Vegard.

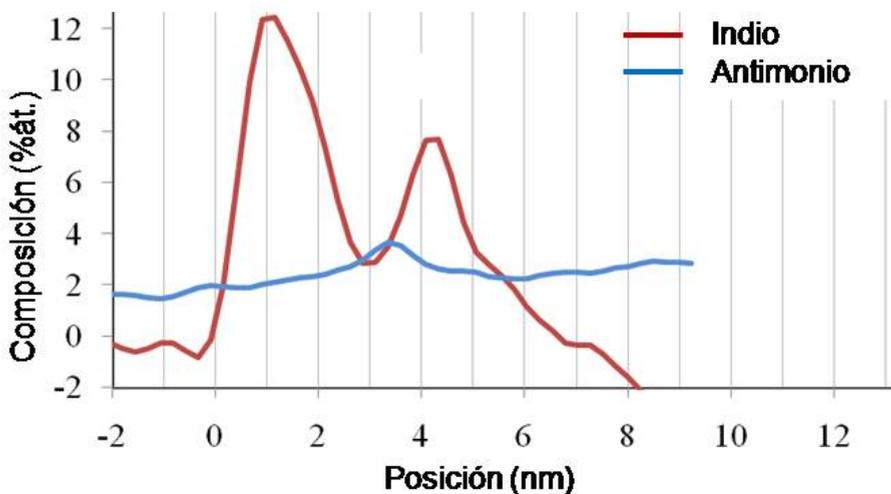


Figura III.17: Perfil de distribución de indio y antimonio correspondiente a la muestra B6.

La Figura III.18 presenta el perfil experimental E_p' de la señal del plasmón en la muestra B6 (línea azul) junto con las energías

calculadas para una heteroestructura con composición como la descrita en Figura III.17, considerando una estructura tensionada pseudomórficamente (línea verde) y relajada (línea roja). Como puede observarse, existe un buen ajuste de los valores experimentales obtenidos para E_p' y los calculados teóricamente a partir de la composición determinada en la heteroestructura B6.

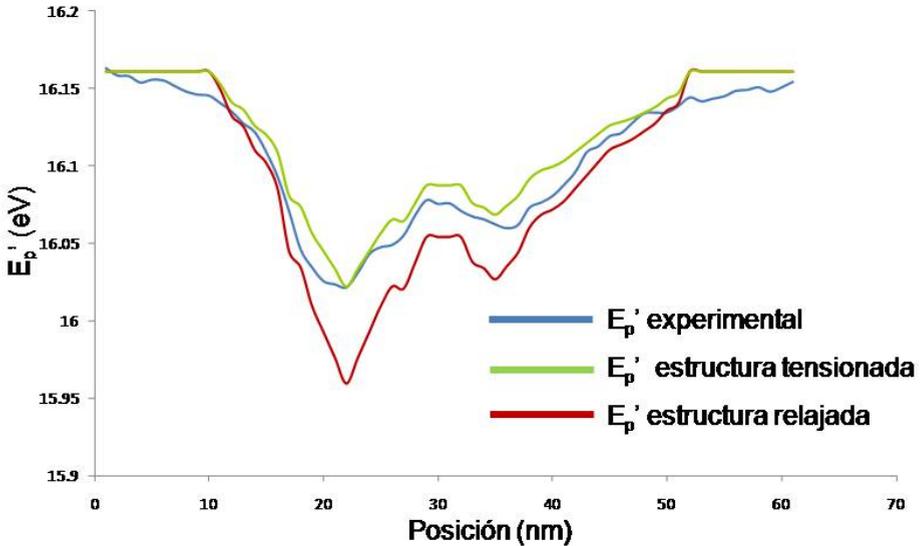


Figura III.18: Perfiles de E_p' experimental y teórico (estructura tensionada y relajada) correspondientes a la muestra B6.

Tanto en el análisis de las capas bidimensionales como de los puntos cuánticos, además de la variación del parámetro reticular, hay que tener en cuenta los fenómenos de tensión y deformación respecto al sustrato durante el crecimiento de la nanoestructura. En el caso de los puntos cuánticos, el análisis es aún más complejo porque, a su vez, hay que tener en cuenta los fenómenos de proyección y confinamiento del punto cuántico, citados anteriormente. En principio, en la estructura tridimensional son esperables mayores cambios en los valores de E_p' ya que el desajuste reticular de InAs crecido coherentemente con respecto a GaAs es de 7,2 %. Sin embargo, los valores de E_p' medidos no han variado tanto respecto al esperado, lo cual da idea de la formación de una aleación ternaria o cuaternaria, a partir de los compuestos binarios de partida.

En muestras TEM con similares dimensiones, se han observado variaciones de la señal del plasmón hacia mayores valores de energía, como se comentó anteriormente (Figura III.1).

Resumiendo, la relación entre la energía del plasmón y el parámetro reticular muestra claramente que el factor dominante sobre la energía y posición de la señal del plasmón en capas bidimensionales es la deformación del sistema semiconductor, a través de la densidad de electrones. Esto permite considerar el análisis de la posición del plasmón como una medida de la deformación de estructuras nanométricas. En el caso de los puntos cuánticos, además, habría que considerar los posibles efectos de proyección en estructuras tridimensionales y confinamiento cuántico en la dirección del haz de electrones.

Además de la información extraída del análisis de la señal del plasmón, la representación de mapas de la posición del máximo de energía de esta señal da una idea de la morfología del punto cuántico. Un ejemplo de la utilidad de estos mapas se muestra en la Figura III.19b, donde se recoge la imagen correspondiente a un punto cuántico de la muestra B6, y el correspondiente mapa de la posición del máximo de energía de la señal del plasmón. Así mismo, en las Figuras Figura III.19a y c se muestran las imágenes y señal del plasmón para las muestras B3 y B12, respectivamente. Estos sistemas son iguales al B6 pero con distinto espesor de la capa intermedia de GaAs, siendo de 3 MC en la muestra B3 y 12 MC en la B12 (estos sistemas son ampliamente analizados en el capítulo IV). La morfología de los puntos cuánticos obtenida a partir del análisis de la señal del plasmón coincide con la observada a través de las técnicas convencionales de caracterización, como se muestra en el capítulo IV de la presente memoria de tesis doctoral.

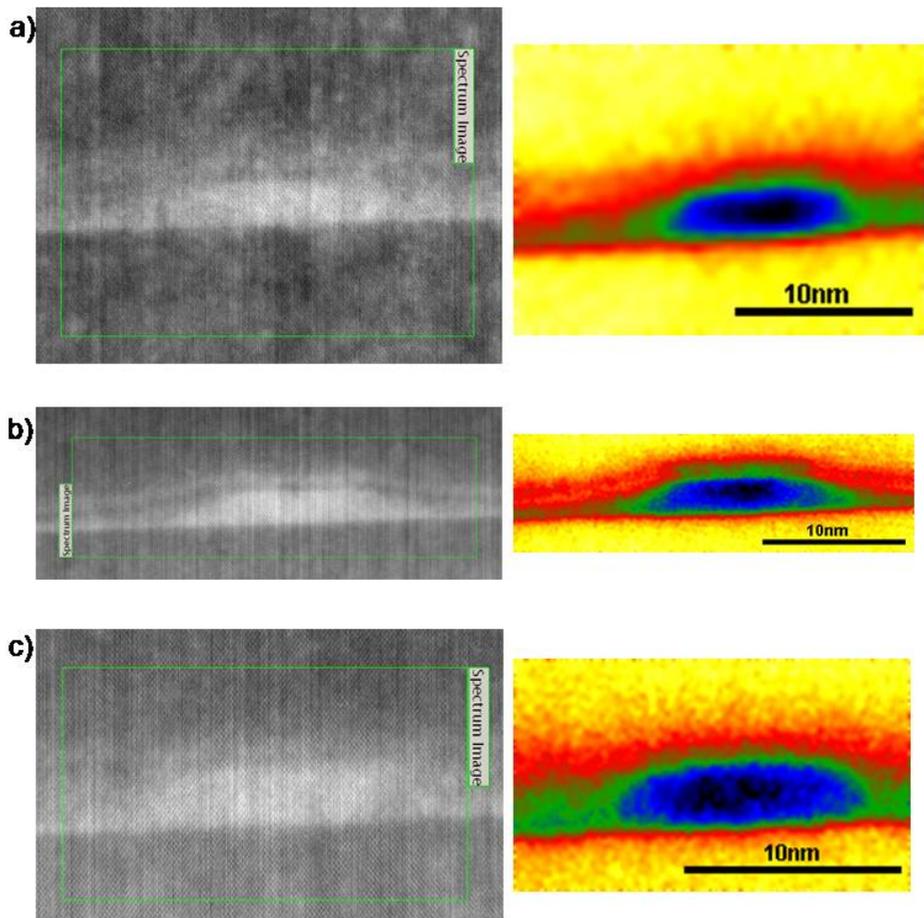


Figura III.19: a) Imágenes ADF de un punto cuántico y mapas de la posición del máximo de energía de la señal del plasmón, en escala del arcoíris, correspondientes a las muestras a) B3, b) B6 y c) B12.

De esta forma es posible conocer la morfología de los puntos cuánticos que, junto con las medidas de sus dimensiones mediante otras técnicas, permiten conocer las diferencias estructurales entre diversos sistemas.

CAPÍTULO IV:
Efecto de la incorporación de
antimonio sobre puntos cuánticos de
InAs crecidos sobre GaAs (001)

<i>CAPÍTULO IV: Efecto de la incorporación de antimonio sobre puntos cuánticos de InAs crecidos sobre GaAs (001)</i>	119
IV.1. Introducción	123
IV.1.1. Descripción de las heteroestructuras	124
IV.1.2. Descripción de las técnicas de análisis	128
IV.2. Caracterización estructural y análisis de composición	128
IV.2.1. Puntos cuánticos de InAs recubiertos de GaSb	132
IV.2.1.1 . Análisis de composición de la muestra A	138
IV.2.1.2. Determinación de la calidad cristalina de puntos cuánticos de InAs recubiertos de GaSb	142
IV.2.2. Inserción de capa intermedia de GaAs previa al recubrimiento de puntos cuánticos de InAs con GaSb (serie B).....	149
IV.2.2.1. Efecto de la inserción de la capa intermedia de GaAs sobre la composición de la heteroestructura	153
Simulaciones cinemáticas de intensidad de imágenes CTEM para la estimación de la composición	154
Simulaciones dinámicas de intensidad para la estimación de composición a partir de imágenes CTEM	158
Determinación de la composición mediante EELS y HAADF. Comparativa con CTEM.	163
Perfiles de composición.....	183
IV.2.2.2. Efecto de la presencia de la capa intermedia de GaAs sobre la calidad cristalina de las muestras de la serie B.....	189
Lazos de dislocación	189
Fallos de apilamiento.....	192

IV.2.3. Irradiación de puntos cuánticos de InAs con antimonio	193
IV.2.4. Introducción de una capa de GaSb y flujo de antimonio sobre puntos cuánticos de InAs.....	200
IV.3. Resumen del efecto de la introducción de antimonio en puntos cuánticos de InAs/GaAs.....	204

IV.1. Introducción

En la búsqueda de dispositivos capaces de emitir a mayores longitudes de onda, incluso a temperatura ambiente, los puntos cuánticos auto-ensamblados de InAs crecidos sobre sustratos de GaAs (001) son considerados estructuras adecuadas para este objetivo. La combinación de las propiedades electrónicas de diferentes semiconductores compuestos, como es el caso de GaSb-InAs-GaAs, son de especial interés. En este tipo de nanoestructuras se anticipa un alineamiento de bandas tipo II entre el arseniuro y el antimoniuro [38,39,167]. Hasta ahora, se han conseguido valores de longitudes de onda mayores de 1,5 μm mediante la asociación de puntos cuánticos durante la deposición de InAs sobre GaAs a bajas temperaturas [168]. Además, existen otras aproximaciones para la consecución de mayores longitudes de ondas consistentes en la introducción de una capa amortiguadora de AlGaAsSb [169], de una capa metamórfica de InGaAs [170] o cubriendo los puntos cuánticos por una capa de recubrimiento de GaAsSb, denominada capa reductora de tensión (en inglés, strain reducing layer, SRL) [38,39,171]. Entre las diversas propuestas planteadas para modificar la longitud de onda de emisión, la inclusión de una capa de recubrimiento conteniendo antimonio en nanoestructuras de puntos cuánticos de InAs es uno de los métodos que permite conseguir el alineamiento de bandas tipo II que se forma entre electrones y huecos [25,41], como se ha comentado en el capítulo I de la presente memoria de tesis doctoral.

Para la fabricación de dispositivos es necesario que haya una alta densidad de puntos cuánticos uniformes. Sin embargo, bajo la fórmula tradicional de crecimiento por el método de Stranski-Krastanov y, dependiendo de las condiciones de crecimiento, a veces la densidad que se alcanza no es suficientemente alta. Además, existe una alta probabilidad de coalescencia entre puntos cuánticos cercanos, con la consiguiente formación de imperfecciones cristalinas sobre estos puntos cuánticos defectuosos o de mayor tamaño. La aplicación de un flujo de antimonio ha permitido controlar el crecimiento de las nanoestructuras, minimizando así la coalescencia y, de esta forma, reduciendo la formación de defectos. La supresión de este fenómeno se atribuye a la reducción de energía superficial, debido a la segregación de antimonio, que contribuye a reducir la tensión

superficial [172] y conducir el crecimiento hacia un régimen de segregación limitada de los elementos. Si el antimonio se introduce antes del crecimiento de los puntos cuánticos, se ha observado que ejerce un efecto surfactante que logra mejorar la calidad cristalina de la capa de mojado, mediante la modificación de la difusión cinética y los cambios en la energía superficial durante la transición hacia estructuras tridimensionales [26].

En la bibliografía se recogen diversas formas de introducción de antimonio en nanoestructuras de puntos cuánticos de InAs crecidos sobre GaAs, ya sea mediante el crecimiento de una capa amortiguadora de GaAsSb o de InAsSb previa a la deposición de la capa de mojado [172] o depositando una capa SRL de GaAsSb sobre puntos cuánticos ya crecidos [173], o introduciendo un flujo de antimonio posterior al crecimiento de los nanomotivos [174].

En el presente capítulo se analiza la incorporación de antimonio en la nanoestructura de puntos cuánticos de InAs, tanto mediante el crecimiento de una capa de GaSb_yAs_{1-y} como irradiando un flujo del mismo sobre puntos cuánticos de InAs crecidos sobre GaAs. Además, se ha valorado el efecto de la presencia de una capa intermedia de GaAs previa al recubrimiento de GaSb. Dado que las propiedades opto-electrónicas de los puntos cuánticos dependen de su forma, tamaño y composición, el crecimiento en diferentes condiciones conducirá a distintas estructuras finales que repercutirán en las propiedades citadas [175].

IV.1.1. Descripción de las heteroestructuras

Para evaluar el efecto de la incorporación de antimonio sobre las nanoestructuras de puntos cuánticos de InAs, se han estudiado diversas heteroestructuras de características muy similares, en las que únicamente se ha variado la forma de incluir el citado elemento. De esta forma se ha pretendido valorar, detalladamente, el efecto que el antimonio puede llegar a ejercer sobre la nanoestructura investigada, que influirá, a su vez, sobre las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales.

El crecimiento de las nanoestructuras se ha llevado a cabo en el Instituto de Microelectrónica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CNM-CSIC, Madrid) y consisten en una capa simple de

puntos cuánticos de InAs crecidos sobre sustrato de GaAs (001) mediante epitaxia de haces moleculares, en las que el antimonio ha sido incorporado mediante dos posibles vías:

- a) Deposición de una capa de GaSb, sin introducción (muestra A) o introduciendo (muestras de la serie B) una capa intermedia de GaAs, de espesor variable entre los puntos cuánticos de InAs y la capa de GaSb.
- b) Irradiación de los puntos cuánticos con flujo de antimonio (muestras de la serie C). En esta serie se incluye una muestra de puntos cuánticos de InAs irradiados únicamente con un flujo de arsénico, para comparar la influencia de esta variable.

Además, se han combinado ambas aproximaciones en una misma muestra (muestra D), irradiando los puntos con flujo de antimonio e introduciendo una capa de GaSb, para valorar la influencia conjunta de las citadas vías de incorporación de antimonio en la nanoestructura.

Para el crecimiento de los puntos cuánticos, en el caso de la muestra A, se han depositado 2,2 MC de InAs sobre un sustrato de GaAs (001) a una temperatura de 510 °C y a continuación se han crecido 3 MC de GaSb, con una variación de temperatura entre 510 y 480 °C. Tras esto, se han depositado 10 nm de GaAs a 480 °C y 90 nm a 590 °C. En las muestras de la serie B, el crecimiento de la capa intermedia de GaAs se consigue realizando una rampa de temperatura entre 510 y 480 °C tras la deposición del InAs.

En el caso de las muestras de la serie C, sometidas a flujo de arsénico o de antimonio, sobre el sustrato de GaAs (001) se han depositado 2,6 MC de InAs que, posteriormente, han sido irradiados durante 10 segundos con un flujo de arsénico (muestra C0) o antimonio en diversas condiciones de presión y temperatura (muestra C1: $3,3 \cdot 10^{-6}$ mbar, 520 °C y muestra C2: $4 \cdot 10^{-7}$ mbar, 460 °C).

En la muestra D, para el crecimiento de los puntos cuánticos de InAs se han depositado 2,2 MC de InAs sobre el sustrato de GaAs (001), en las mismas condiciones que en la muestra A y en las de la serie B. Tras la nucleación de los puntos cuánticos, éstos han sido irradiados durante 10 segundos con un flujo de antimonio a una presión de $1,5 \cdot 10^{-7}$ mbar y una temperatura de 510 °C. Posteriormente,

se han crecido 3 MC de GaAs y 2,2 MC de GaSb. Al igual que las muestras anteriores, se ha recubierto por una capa final de GaAs de 80 nm de espesor [176].

Los detalles de crecimiento de las muestras se indican en la Tabla IV.1. En la Figura IV.1 se puede observar un esquema de la estructura de las mismas.

Tabla IV.1: Descripción de las muestras.

Muestra	Sustrato	InAs (MC)	Recubrimiento de antimonio	Recubrimiento de GaAs (nm)
A	GaAs (001)	2,2	2,2 MC GaSb	80
B3		2,2	3 MC GaAs +3 MC GaSb	100
B6		2,2	6 MC GaAs +3 MC GaSb	100
B12		2,2	12 MC GaAs +3 MC GaSb	100
C0		2,6	10 s pausa de As	105
C1		2,6	10 s flujo Sb	105
C2		2,6	10 s flujo Sb	105
D		2,2	10 S flujo Sb+3 MC GaAs +2,2 MC GaSb	80

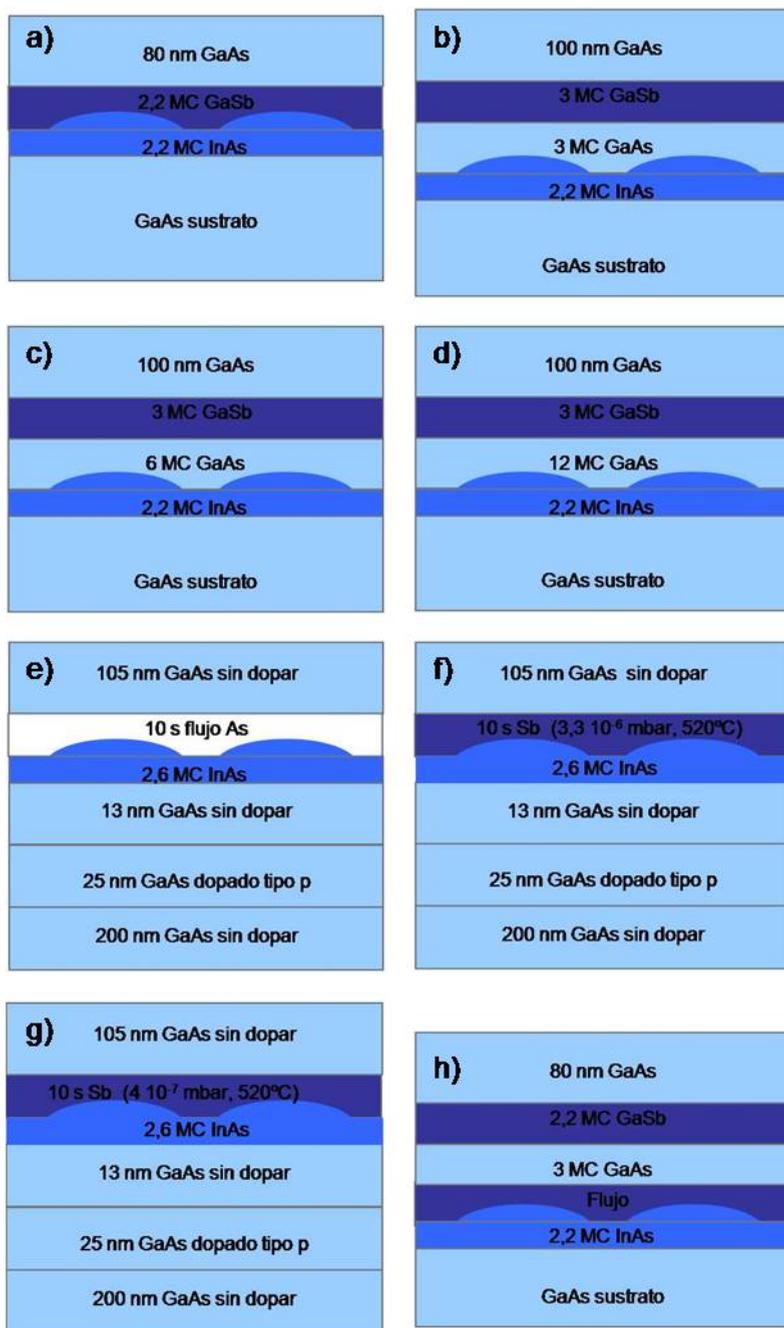


Figura IV.1: Esquema de las muestras estudiadas: a) A, b) B3, c) B6, d) B12, e) C0, f) C1, g) C2 y h) D.

IV.1.2. Descripción de las técnicas de análisis

Para el estudio de las muestras se han adquirido imágenes en vista superficial (PVTEM) y sección transversal (XTEM), principalmente mediante microscopía electrónica de transmisión convencional (CTEM). De esta forma se ha caracterizado la morfología y tamaño de los puntos cuánticos así como la calidad cristalina de estos sistemas. Se han adquirido imágenes en condiciones de campo oscuro (DF), campo brillante (BF) y haces débiles (WB), en distintas reflexiones, usando para ello las facilidades del Servicio Central de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz, descritas en el apartado II.7 de la presente memoria de tesis doctoral.

Así mismo, se ha analizado la composición de las heteroestructuras a partir de la interpretación de imágenes CTEM, con ayuda de simulaciones cinemáticas y dinámicas de intensidad correspondiente a dichas imágenes, además de otras técnicas de análisis, como HAADF y espectroscopía EEL. Para llevar a cabo estos análisis, se ha hecho uso de las facilidades de microscopía electrónica pertenecientes a diversos centros de investigación (ORNL, SuperSTEM, Liverpool y Université Paris-Sud) con los que se ha colaborado activamente.

IV.2. Caracterización estructural y análisis de composición

En este apartado se ha analizado la morfología de los puntos cuánticos, describiendo la forma y tamaño de los mismos para cada una de las series de muestras descritas así como la calidad de la estructura cristalina, es decir, la presencia de defectos en la heteroestructura.

Mediante técnicas de análisis superficial, como AFM, se pueden caracterizar los puntos cuánticos descubiertos. Sin embargo, para que las nanoestructuras puedan emitir, y poder realizar medidas de fotoluminiscencia, deben de estar recubiertas, lo cual dificulta el estudio superficial de las mismas. La combinación de imágenes en PVTEM y XTEM permiten este tipo de caracterización, aunque la dificultad de estos estudios hace que en numerosas ocasiones se

recurra a la simulación de imágenes para facilitar la interpretación de las imágenes obtenidas [177,178].

El comportamiento electrónico y las propiedades ópticas de una nanoestructura dependen, en gran medida, de la calidad cristalina de la misma. Por ello, hay que diseñar sistemas en los que se minimice la generación de defectos cuya presencia degrada las propiedades optoelectrónicas de los dispositivos [179]. El crecimiento epitaxial de capas de un material cristalino sobre otro de diferente parámetro de red, crea un desajuste reticular que puede generar imperfecciones cristalinas. Además, durante el proceso de recubrimiento de los puntos cuánticos es posible que se generen defectos. Es importante conocer la naturaleza de los mismos para poder disminuir su presencia, incluso evitarla, y conseguir así aumentar la calidad de las heteroestructuras.

En general, el crecimiento de nanomotivos suele ocurrir libre de imperfecciones, ya que éstos se han formado por relajación elástica una vez alcanzado el espesor crítico de transición del crecimiento bidimensional a tridimensional. Como se ha comentado en el apartado I.3.2 de la presente memoria de tesis doctoral, este espesor crítico depende de varios factores y, según diversos autores, oscila entre 1 y 1,6 MC, en el caso de puntos de InAs. Sin embargo, en determinadas zonas se puede producir una acumulación incontrolada de material que conduce a la formación de puntos cuánticos de tamaño superior a la media. Éstos suelen presentar defectos [180] que perjudican a la emisión de las nanoestructuras, ya que provocan recombinaciones no radiactivas de portadores [181].

Para la caracterización estructural es necesario conocer la composición de la heteroestructura. Uno de los factores que contribuyen a la formación de las imperfecciones de la red es la relajación del sistema, como respuesta a la tensión creada al crecer epitaxialmente materiales de distinto parámetro reticular. En sistemas basados en InAs-GaAs, como son las muestras estudiadas en la presente capítulo, los fenómenos de intercambio galio-indio conducen a una mayor relajación. Este movimiento atómico favorece la formación de la aleación ternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, de menor desajuste reticular cuanto menor sea el contenido en indio de la aleación formada [182].

Dado que los defectos se generan durante el proceso de relajación de la heteroestructura, o por contaminación de la misma,

éstos dependerán de las condiciones de crecimiento. Así mismo, se verán influenciados por los fenómenos de intercambio atómico, que modifican la composición y, por tanto, la energía de deformación. Teniendo en cuenta estos aspectos, los defectos serán distintos en los diferentes sistemas a estudiar en el presente capítulo. Dada la alta tendencia del indio y antimonio a segregarse, es poco probable encontrar al final del crecimiento los compuestos binarios puros, GaAs, InAs, GaSb, sino que se habrán formado aleaciones ternarias tipo $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{GaSb}_y\text{As}_{1-y}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ o $\text{InSb}_y\text{As}_{1-y}$ o la cuaternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$. Estos datos habrán de ser considerados en la caracterización estructural de los diferentes sistemas estudiados.

Los defectos generados durante el crecimiento epitaxial en aleaciones semiconductoras III-V pueden clasificarse en dos grupos, según se generen en la intercara o en el material masivo [183]. Además, los defectos que existen en el sustrato pueden propagarse hacia la epicapa. En ciertas ocasiones, los defectos se clasifican en función del número de dimensiones a lo largo de las cuales se encuentran extendidos: cero-dimensional (vacantes o intersticios), unidimensional (dislocaciones), bidimensional (fallos de apilamiento y límites de grano) y tridimensional (precipitados) [184]. Los más comunes en las heteroestructuras auto-ensambladas estudiadas en la presente tesis doctoral consisten en dislocaciones y fallos de apilamiento [185].

Es importante analizar los tipos de defectos presentes y buscar posibles aproximaciones para disminuir e incluso evitar su presencia en las epicapas. Para su estudio y caracterización por microscopía electrónica de transmisión se pueden utilizar muestras preparadas tanto en vista superficial como sección transversal. La visibilidad de las dislocaciones mediante contraste de difracción viene definida, mayormente, a través del producto escalar $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$, donde \mathbf{b} es el vector de Burgers característico de cada dislocación y \mathbf{g} la reflexión desde la cual la muestra está siendo observada. Para determinar el vector de Burgers de los defectos presentes en las nanoestructuras estudiadas utilizamos el *criterio de invisibilidad* [97,186]. Para la caracterización de defectos, siguiendo el citado criterio, es necesario adquirir imágenes excitando determinadas reflexiones con el objetivo de observar la visibilidad o invisibilidad de los mismos.

La determinación del vector de Burgers de una dislocación mediante TEM se hace a partir de su visibilidad con distintas reflexiones. De acuerdo con este criterio, cuando el producto escalar de ambos vectores se anula, la dislocación es casi invisible al microscopio, dado que la intensidad transmitida y difractada se corresponde con la de un cristal perfecto. En el caso de dislocaciones de componente de arista, en el criterio de invisibilidad hay que considerar un término adicional, $1/8(\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}\cdot\mathbf{l})$, siendo \mathbf{l} el vector correspondiente a la línea de dislocación. Este término puede inducir a error en el caso de que $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}=0$, ya que cuando $1/8(\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}\cdot\mathbf{l})$ es distinto de cero, aparece un contraste residual. Cada defecto se caracteriza por un \mathbf{b} , de forma que, una vez conocida la reflexión en la cual se extingue, podemos conocer de qué tipo se trata aunque, en algunos casos, habrá que tener en cuenta el contraste residual que presenta el defecto, que puede ser complejo de analizar. Existen en la bibliografía tablas en las que se recogen los criterios de invisibilidad para los distintos tipos de dislocaciones y para diferentes estructuras cristalinas [187]. En el caso de los fallos de apilamiento, el vector característico se define como vector desplazamiento y se representa por \mathbf{R} . El criterio de invisibilidad aplicable es análogo [97].

Como se mostrará a lo largo de este capítulo, el estudio mediante CTEM para la caracterización estructural de las muestras objeto del presente capítulo ha revelado la presencia de una gran cantidad de defectos para las muestras A y de la serie B. Los defectos presentes en las muestras de la serie C y la muestra D no son significativos, dada la baja densidad en la que se encuentran, inferior a 10^7 cm^{-2} .

En cuanto al análisis de composición de las nanoestructuras estudiadas, la combinación de elementos III-V de similar número atómico ha dificultado considerablemente estos análisis mediante las técnicas habituales (EELS, EDX, HAADF). A esto hay que añadir, la alta tendencia del indio y antimonio a segregarse (se ha estimado un coeficiente de segregación del antimonio $\sigma\approx 0,95$ [188]), que conduce a la formación de aleaciones a partir de los compuestos binarios semiconductores implicados en las nanoestructuras analizadas.

Esta dificultad en los análisis de composición ha llevado a la búsqueda de distintas combinaciones de técnicas que permitiesen, en

una primera aproximación, estimar la composición. Además, ha sido necesario recurrir a simulaciones que permitiesen estimar la composición a partir de los contrastes en campo oscuro obtenidos a partir de las imágenes de CTEM. Los resultados así obtenidos se han corroborado con los correspondientes análisis mediante técnicas más precisas, como la desarrollada en el capítulo III de la presente memoria de tesis doctoral.

Tanto para la caracterización estructural como para los análisis de composición hay que tener en cuenta la segregación del indio y del antimonio. El fenómeno de segregación se define como un proceso asimétrico, inherente al crecimiento, que refleja la competencia existente entre la deformación que se origina en la estructura y/o las energías de enlace, que favorece la expulsión de ciertos átomos a la superficie [189]. Así, los átomos de arsénico tienden a enlazarse preferentemente con los átomos de galio frente a los de indio, dada la mayor estabilidad del enlace de galio-arsénico (1,59 eV) frente al de indio-arsénico (1,41 eV) [30,190]. Además, los enlaces de indio-arsénico pueden romperse fácilmente por la tensión generada asociada al elevado desajuste reticular que existe entre InAs y GaAs. Esta competición genera un perfil de composición, que modifica las intercaras entre las distintas capas y puede degradar propiedades ópticas y de transporte de los semiconductores.

Este proceso es ampliamente conocido por ser muy común en heteroestructuras crecidas por MBE y en sistemas InAs/GaAs, conduciendo a un fuerte enriquecimiento en indio de la superficie de crecimiento, atribuido a la diferencia de potencial químico entre los átomos de indio y galio [28]. Se establece un mecanismo de intercambio entre estos dos elementos, de forma que los átomos de galio adsorbidos tienden a reemplazar los átomos de indio enterrados en la superficie $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Por otra parte, aunque la segregación de aniones no es tan conocida como la de cationes, en el caso de las muestras en estudio es de gran importancia.

IV.2.1. Puntos cuánticos de InAs recubiertos de GaSb

Esta heteroestructura (muestra A) está formada por puntos cuánticos de InAs directamente recubiertos por una capa de GaSb de 2,2 MC de espesor (ver esquema en la Figura IV.1). La imagen

adquirida en condiciones de DF g002 en XTEM (Figura IV.2) muestra una única capa de puntos cuánticos entre el sustrato y la capa de recubrimiento final de GaAs. De acuerdo con la estructura nominal, los puntos cuánticos deberían estar directamente recubiertos por GaSb. Sin embargo, no existe ninguna evidencia en las imágenes XTEM DF g002 de la existencia de una capa de GaSb que recubre dichos puntos cuánticos. La presencia de una capa de GaSb o $\text{GaSb}_y\text{As}_{1-y}$ aparecería como una capa brillante con respecto al GaAs [38]. En la imagen de la Figura IV.2 sólo se observa la correspondiente capa de mojado y los puntos cuánticos.

Esto lleva a pensar que los diversos compuestos presentes se han entremezclado resultando la formación de una aleación entre los elementos presentes, que podría ser ternaria de tipo $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ o cuaternaria tipo $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$. Por tanto, no se puede concluir la presencia de GaSb a partir de las medidas de microscopía convencional. Esto hace que se requieran medidas de composición adicionales, que ayuden a determinar la composición resultante. Hay que considerar el posible intercambio de átomos entre los diferentes compuestos binarios presentes. Como se ha comentado, esto es un proceso muy probable debido a la gran tendencia tanto del antimonio [23,70] como del indio [129] a segregarse.

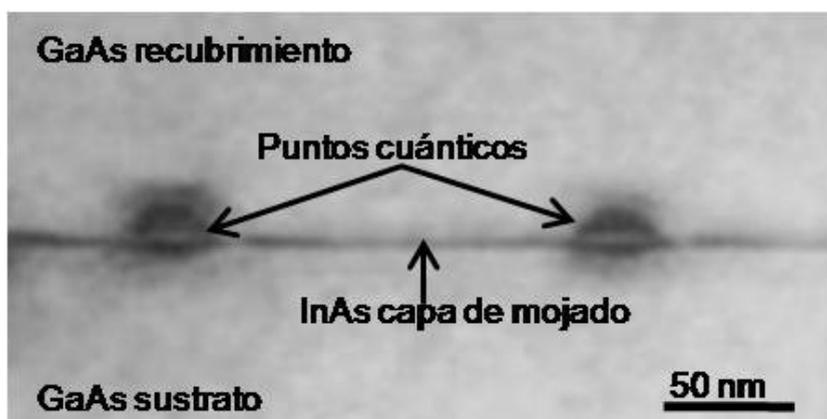


Figura IV.2: Imagen XTEM DF g002 de la muestra A.

Continuando con el análisis de imágenes XTEM DF g002, se han observado puntos cuánticos que muestran doubles lóbulos (Figura IV.3). Los análisis de composición, que más adelante se presentan, muestran una acumulación de antimonio en esta zona, justificando

este doble lóbulo detectado. Es importante reseñar que, en ocasiones, existen contrastes ubicados sobre los puntos cuánticos, que no tienen su origen en cambios composicionales, sino en concentraciones de deformación asociadas al punto cuántico. En este caso el lóbulo observado se explica por la presencia de antimonio en el interior de la zona contrastada, aunque también la deformación asociada a la introducción de antimonio contribuirá parcialmente al mismo. Estos contrastes en forma de dobles lóbulos también se han observados en las nanoestructuras irradiadas con un flujo de antimonio, como se detallará en el apartado IV.2.3 del presente capítulo.

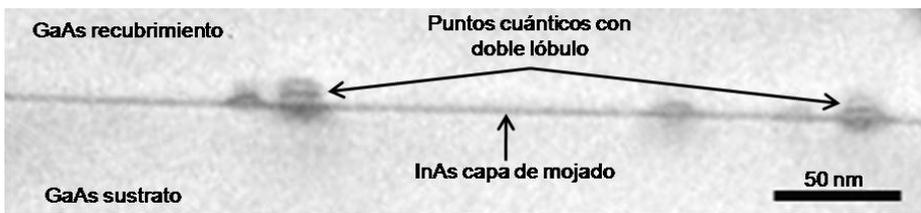


Figura IV.3: Imagen XTEM DF g002 de la muestra A.

El estudio de esta misma heteroestructura en vista superficial, a lo largo del eje de zona $\langle 001 \rangle$ (Figura IV.4), ha revelado que la distribución de los puntos cuánticos es uniforme, es decir, sin acumulaciones preferenciales de los mismos, y con una densidad del orden de $(8,5 \pm 2,1) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. En el análisis de este tipo de imágenes se han detectado defectos de la nanoestructura que serán analizados a lo largo de este epígrafe.

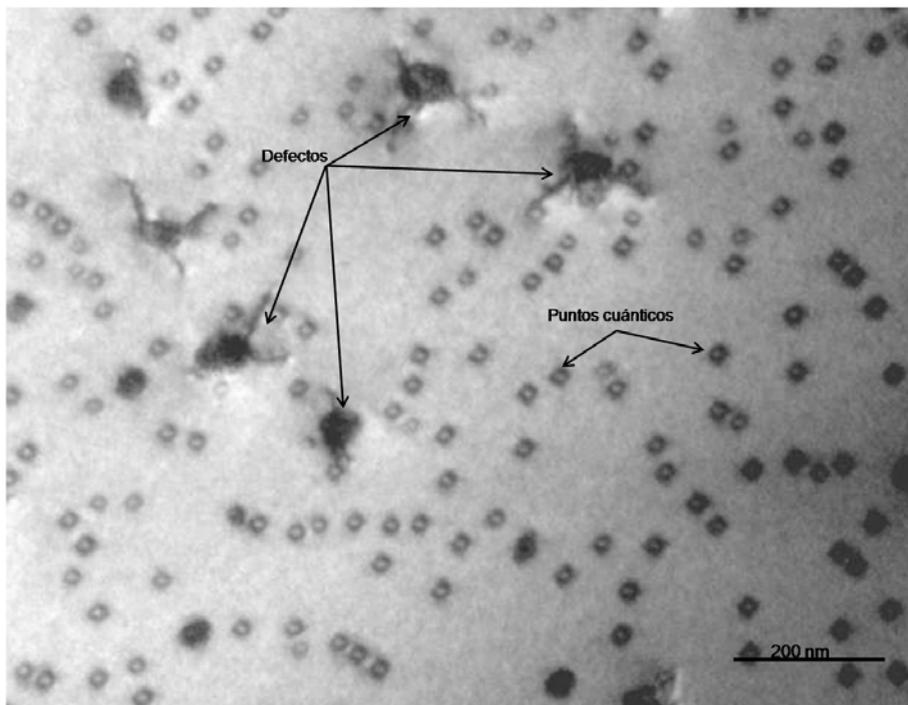


Figura IV.4: Imagen PVTEM en eje de zona $\langle 001 \rangle$ de la muestra A.

Es conocida la dependencia de la morfología con diversos factores, como la dirección de crecimiento del sustrato, espesor de la capa de mojado o procesos cinéticos que tienen lugar durante la nucleación de los puntos cuánticos [46,191]. Diversos estudios recogen los cambios que se producen durante las primeras etapas de crecimiento de InAs-GaAs, debido a la alta movilidad superficial de las especies y su consecuente transporte de masas, por lo que la morfología será distinta según la composición de la heteroestructura [192]. A pesar de la dificultad para determinar la forma de los puntos cuánticos enterrados, en la imagen de la Figura IV.5 se puede apreciar que en la muestra A éstos presentan una forma que podría asemejarse a pirámides. Existen muchos casos en la bibliografía en los que, a partir de imágenes tanto simuladas [193] como experimentales [194,195,196], se propone este tipo de morfología aunque también hay muchos otros casos en los que se han observado puntos cuánticos cónicos y/o cónicos truncados [197,198] e, incluso, semi-esféricos [199]. Si trazamos perfiles de intensidad sobre los mismos (Figura IV.6), podemos observar la variación que se produce en la cima (punto

X) de estas pirámides y el cambio de intensidad al pasar de un lado a otro de la misma, de forma que se observan las diversas facetas que presenta el punto cuántico.

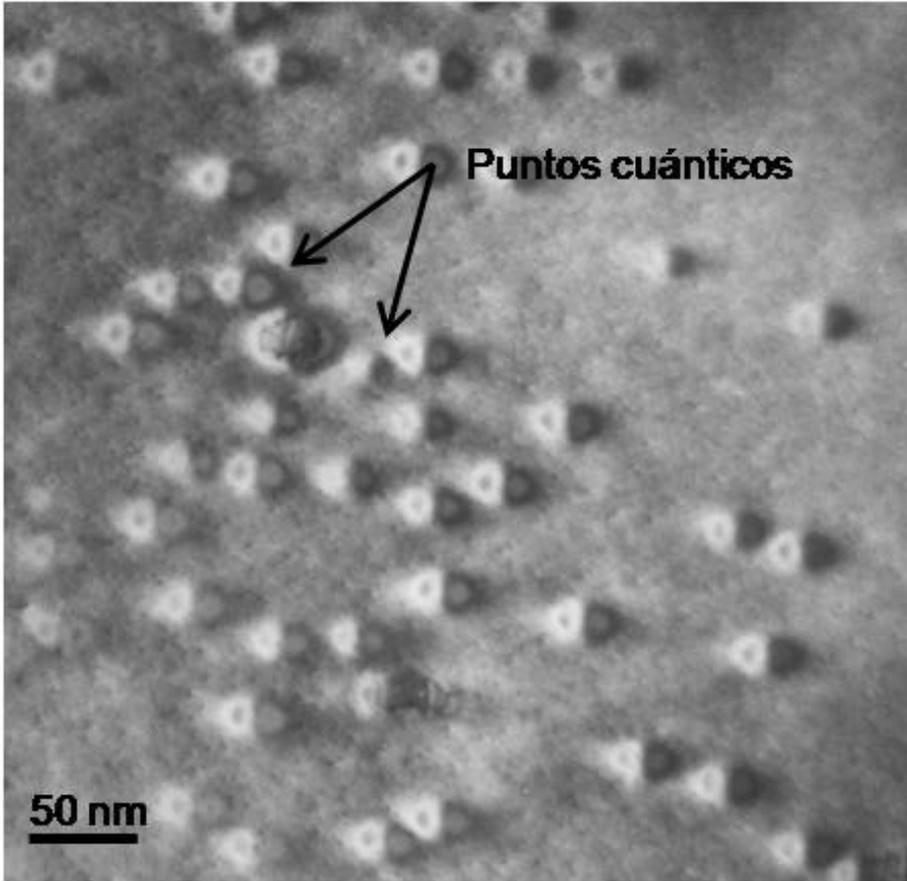


Figura IV.5: Imagen PVTEM DF g220 de la muestra A.

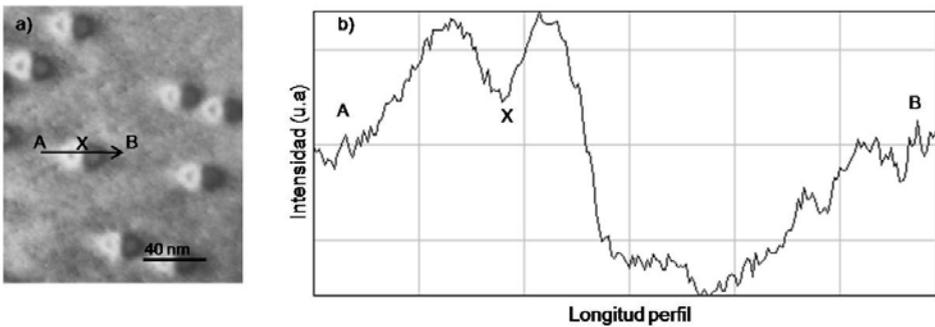


Figura IV.6: a) Imagen PVTEM DF g220 de la muestra A y b) perfil de intensidad trazado sobre un punto cuántico de la imagen a).

Continuando con el estudio morfológico, el contraste de los puntos cuánticos en este tipo de imágenes, junto con las imágenes en sección transversal, han permitido dimensionarlos, observándose que éstos presentan una altura y longitud de base de $5,5\pm 0,4$ nm y $22,2\pm 1,7$ nm, respectivamente (medidas expresadas como el valor medio y la dispersión).

De acuerdo con la bibliografía existente, el tamaño de los puntos cuánticos de InAs crecidos sobre un sustrato de GaAs mediante MBE puede verse modificado tras su crecimiento según la naturaleza de la capa que los recubre. Esto es debido al grado de tensión que aparece entre las intercaras, que es la fuerza motriz de los fenómenos de difusión de los átomos desde la parte superior de los puntos cuánticos hacia la base de los mismos [200]. Debido a que el parámetro reticular del GaSb es mayor que el del GaAs, la deformación que se produce en el punto cuántico durante su recubrimiento se ve reducida. Esta reducción afecta al tamaño, forma y composición del nanomotivo [201,202], como hemos observado en este sistema en comparación con puntos cuánticos únicamente recubiertos por GaAs.

En el caso de la muestra A, los puntos cuánticos están directamente recubiertos por 2,2 MC de GaSb. Aún no siendo las mismas condiciones de crecimiento que se suelen recoger en la bibliografía, se podría decir que las dimensiones medidas son superiores a los casos en los que el recubrimiento es sólo GaAs, ampliamente estudiadas por otros autores. En este sentido, Ulloa y colaboradores [201,202] afirman que la presencia de GaSb sobre los puntos cuánticos inhibe la difusión de indio hacia la base del punto preservando su tamaño. Además, en esta muestra existe un elemento adicional que contribuye a aumentar la altura como es la deposición preferente de GaSb en la parte superior de los puntos, como se ha observado en la Figura IV.3. Este hecho será posteriormente demostrado en los análisis de composición. De esta forma se justifica el mayor tamaño de los puntos cuánticos respecto a los que están únicamente recubiertos por GaAs. La ausencia de referencias sobre sistemas similares al estudiado impide comparar las dimensiones observadas.

IV.2.1.1. Análisis de composición de la muestra A

El estudio analítico realizado en la muestra A se centra en determinar si se produce o no intercambio entre la capa de mojado de InAs y la capa de GaSb depositada sobre ella, tanto en los puntos cuánticos como en las zonas que los rodean. El análisis de composición realizado para conocer la distribución de elementos, está basado en espectroscopía de pérdida de energía de electrones en el rango de bajas energías, que ha sido detalladamente descrito en el capítulo III de la presente tesis doctoral.

El análisis de esta muestra se ha llevado a cabo en el microscopio VG HB 601 UX FEG-STEM, perteneciente a la Universidad de Liverpool (Reino Unido). Los espectros obtenidos en este microscopio, a pesar de tener menor resolución espacial que los adquiridos en otros equipos, presentan mejor relación señal/ruido, permitiendo el análisis de los cuatro elementos constituyentes de las nanoestructuras, indio, galio, arsénico y antimonio. Se recogieron imágenes espectrales en zonas correspondientes a los puntos cuánticos. En el rango de bajas energías de los espectros EEL, además del pico de energía cero y la señal correspondiente al plasmón, se encuentran las señales energéticas de indio $N_{4,5}$ (~18 eV), galio $M_{4,5}$ (~20-22 eV), antimonio $N_{4,5}$ (~31 eV) y arsénico $M_{4,5}$ (~41 eV) [131]. Una vez eliminada la señal de pérdida de energía cero, y realizada la deconvolución para obtener la SSD, se aplicó la transformación Kramer-Kroning para obtener la parte imaginaria de la función dieléctrica. A partir de la información correspondiente al espectro de absorción, más concretamente a las transiciones del galio 3d y arsénico 3d, se puede obtener la distribución de los distintos elementos tras el ajuste del ruido de fondo.

La Figura IV.7 muestra los mapas correspondientes a la distribución de galio, indio, arsénico y antimonio. Los mapas de indio y antimonio fueron obtenidos a partir de los mapas de galio y arsénico, respectivamente, teniendo en cuenta que $C_{In}=100-C_{Ga}$ y $C_{Sb}=100-C_{As}$, siendo C_{In} , C_{Ga} , C_{Sb} y C_{As} las concentraciones de indio, galio, antimonio y arsénico, respectivamente. En los mapas de distribución elemental se ha empleado la escala del arcoíris, donde el color rojo representa la concentración mínima y el violeta la máxima. Se han detectado los cuatro elementos en el interior del punto cuántico, indicativo de la

formación de una aleación cuaternaria tipo $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$, por lo que se puede confirmar un movimiento de átomos respecto a la estructura nominal. Usando el sustrato como referencia para cuantificar, siguiendo la relación ya definida entre composiciones, $C_{\text{In}}=100-C_{\text{Ga}}$ y $C_{\text{Sb}}=100-C_{\text{As}}$, se ha estimado que la composición media del indio y antimonio es, aproximadamente, el 40% con la sonda de electrones en el interior del punto cuántico, prácticamente el doble de la cantidad detectada en la capa de mojado [203]. No obstante, un problema general en los análisis de composición de estructuras tridimensionales, como son los puntos cuánticos, mediante TEM y técnicas relacionadas, es el efecto de la proyección. La distribución de los elementos no se corresponde únicamente con los puntos cuánticos sino que además existe la contribución de la matriz que rodea al nanomotivo. Esto hace que las concentraciones estimadas sean, por tanto, de naturaleza cualitativa, aunque podrían llegar a ser cuantitativas en casos muy controlados. De esta forma, el análisis realizado confirma la presencia de antimonio en el interior de los puntos cuánticos en una cantidad posiblemente superior a la estimada, alrededor del 60%, de acuerdo con el mencionado efecto. Esto permite hablar de la formación de una aleación cuaternaria a pesar del rango de miscibilidad existente entre las aleaciones de InAs y GaSb. Igualmente podemos comprobar cómo no se mantiene la estructura de partida, ya que no es posible distinguir las capas de aleaciones binarias depositadas.

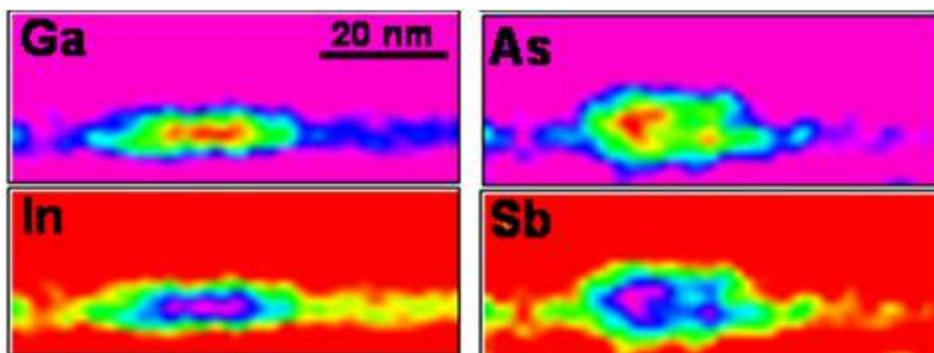


Figura IV.7: Mapas de composición de los elementos (galio, arsénico, indio y antimonio) correspondiente a la muestra A obtenidos del análisis de un espectro EEL en el rango de bajas energías.

Si observamos con detalle los mapas de composición, se puede observar una clara diferencia en la altura de los puntos cuánticos en la

distribución de arsénico (y antimonio) con respecto a la de galio (e indio). El antimonio en este caso se extiende por una zona más amplia que el indio en la parte superior del punto cuántico. Esto podría explicarse mediante la formación de una aleación de $\text{GaSb}_y\text{As}_{1-y}$ (sin indio) encima del mismo. Este hecho pone de manifiesto la presencia de un material de composición distinta al punto cuántico sobre el citado nanomotivo. Esto implica la existencia de una región deformada de composición $\text{GaSb}_y\text{As}_{1-y}$ sobre el núcleo de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$.

Como se ha comentado anteriormente, las técnicas de EDX y HAADF pueden ayudar a corroborar los datos obtenidos mediante otras técnicas de análisis.

La espectroscopía de rayos X presenta un problema similar a los espectros EEL en cuanto al análisis de indio y antimonio se refiere. A pesar de estas dificultades, los mapas de dispersión de energía adquiridos con el equipo antes mencionado, perteneciente a la Universidad de Liverpool (Reino Unido), junto con un análisis detallado de los resultados, ha permitido extraer mapas de indio y antimonio para las señales de energía L. En estos mapas de composición correspondientes a los dos elementos mencionados, se ha podido observar una acumulación de ambos en el interior de los puntos cuánticos. Esto permite confirmar la presencia de antimonio en el interior del punto cuántico.

Para completar el estudio se ha analizado la composición a partir de imágenes HAADF-STEM, adquiridas en un microscopio VG HB 601 ubicado en las instalaciones de ORNL (EE.UU.), a 300kV. La Figura IV.8a muestra una imagen de alta resolución HAADF-STEM recogida en una área correspondiente a un punto cuántico. Esta imagen se ha filtrado utilizando un filtro de bajo paso para eliminar el ruido de alta frecuencia. Conocida la relación intensidad-número atómico de las imágenes HAADF, las zonas de mayor contraste están asociadas a un mayor número atómico, es decir a columnas atómicas ricas en indio y/o antimonio.

La Figura IV.8b recoge un perfil de intensidad trazado en la zona central del punto cuántico a lo largo de la dirección de crecimiento [001]. Este perfil presenta un máximo al pasar por la zona central, lo cual podría asociarse a la existencia de la citada aleación cuaternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$, detectada mediante los espectros EEL en

el rango de bajas energías. No obstante, no es distintiva la existencia de una capa de recubrimiento de GaSb (tampoco se ha observado mediante las medidas previas de EELS, CTEM, ni HAADF de baja resolución; estos últimos resultados no han sido presentados en esta memoria de tesis doctoral). Adicionalmente, se han realizado medidas de intensidades integradas en la zona central de la imagen HAADF sin filtrar. De esta forma, se han medido las intensidades integradas alrededor de las posiciones correspondientes a las columnas tanto catiónica (indio+galio), como aniónica (arsénico+antimonio). Las intensidades máximas para ambos tipos de columnas atómicas están localizadas en la región del punto cuántico donde los máximos de indio y antimonio fueron determinados mediante espectroscopía EEL, es decir, en la zona central de dichos puntos cuánticos.

Además, hay que considerar que la profundidad de campo cuando se aplica la técnica HAADF-STEM es mucho menor que en el caso de los experimentos de espectroscopía EEL realizados en la parte baja de pérdida de energía. Considerando la penetración de los electrones preferencialmente a lo largo de una columna atómica³, la profundidad de campo se estimó que es entre 10-20 nm. Esto hace que la imagen HAADF refleje, fundamentalmente, la composición del punto cuántico, conforme a los espesores de muestra con los que se trabaja típicamente.

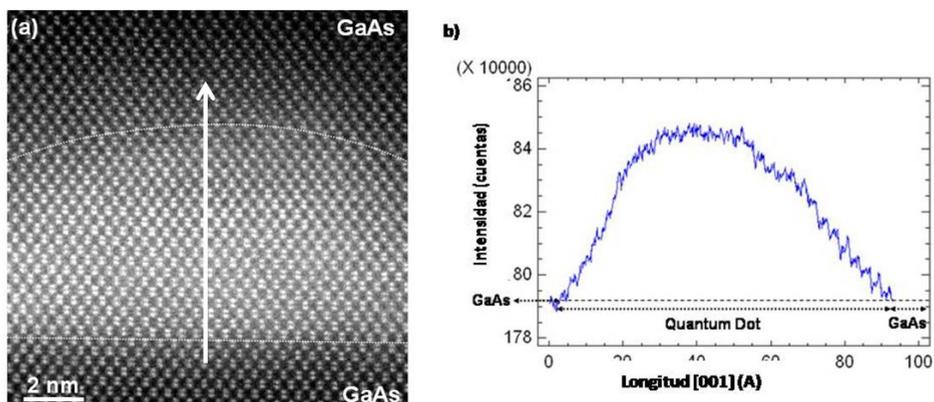


Figura IV.8: a) Imagen de alta resolución HAADF-STEM de un punto cuántico y b) perfil de intensidad trazado en la zona central de la imagen a) [203].

³ En inglés, se utiliza el término *channelling* para referirse a este fenómeno.

Mediante estas dos técnicas complementarias de análisis de composición (HAADF-STEM y EDX) hemos podido corroborar la validez de los datos de composición extraídos de los espectros de bajas energías, a cuya metodología de análisis y aplicación hemos contribuido con esta tesis doctoral.

Los análisis de composición realizados en nanoestructuras consistentes en puntos cuánticos, nominalmente de InAs, cubiertos con 2,2 MC de GaSb, han permitido concluir que se produce intercambio entre los compuestos binarios presentes. Se ha demostrado la formación de una aleación cuaternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ en el núcleo de los puntos cuánticos, con una zona en compresión de composición $\text{GaSb}_y\text{As}_{1-y}$ sobre dicho núcleo. Además, hay que puntualizar que, los datos obtenidos a partir de espectroscopía EEL, situarían la aleación de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ dentro del intervalo de inmiscibilidad de dicha aleación cuaternaria [89,90]. Esta aparente contradicción en la formación de una aleación en el rango de inmiscibilidad puede explicarse, fundamentalmente, por la influencia de la tensión y deformación durante el crecimiento de puntos cuánticos. La formación de esta aleación cuaternaria impide que se consiga el alineamiento tipo II que se pretendía alcanzar con esta heteroestructura.

IV.2.1.2. Determinación de la calidad cristalina de puntos cuánticos de InAs recubiertos de GaSb

Una vez determinada la composición del sistema correspondiente a la muestra A, se ha procedido a caracterizar su calidad cristalina. La densidad total de defectos en la muestra estudiada es del orden de $2,4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Para el análisis de los defectos se ha seguido el criterio de invisibilidad citado en el apartado IV.2 del presente capítulo.

Las imágenes PVTEM de esta muestra (Figura IV.9) permiten apreciar la presencia de diversas imperfecciones, como son las dislocaciones que se analizan a continuación. En esta misma figura se detectan los llamados *defectos ovals*, que se definen como una pequeña colina con facetas de tipo $\{111\}$ crecida alrededor de un centro de nucleación con el eje mayor a lo largo del eje $\langle 110 \rangle$. Normalmente se asocian a una acumulación del material depositado o

a un estado oxidado del mismo, aunque también pueden originarse por la presencia de contaminación durante el crecimiento de la muestra, asociada a la cámara de MBE, y por fallos en la fuente de suministro de galio durante el crecimiento [204]. Las diversas causas que los originan se traducen en una amplia gama de posibles soluciones para tratar de evitarlos, en su mayoría centrados en el adecuado control de la atmósfera de crecimiento. El control de la temperatura y velocidad de crecimiento son dos de los parámetros más influyentes en la generación de este tipo de defectos [205].

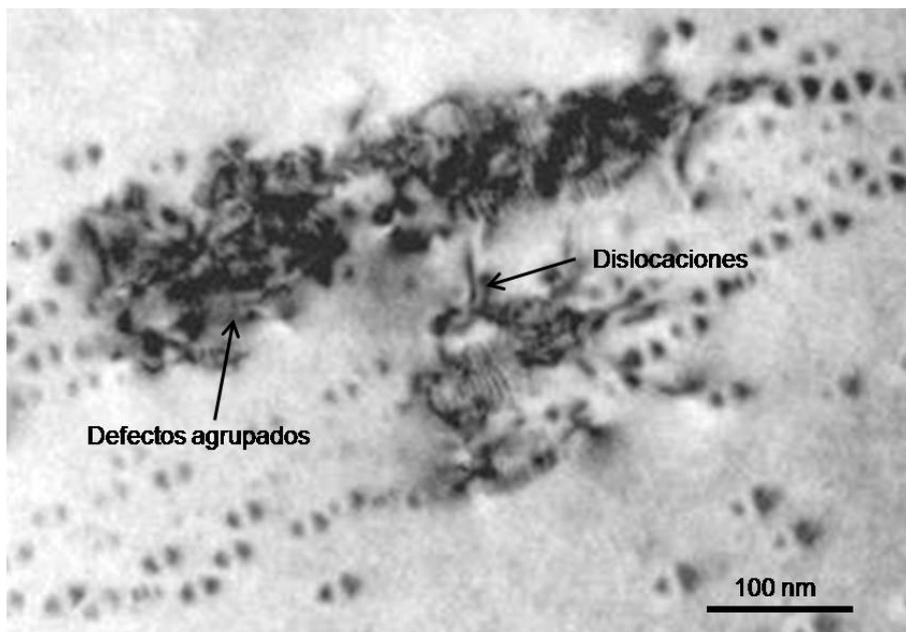


Figura IV.9: Imagen PVTEM adquirida en BF $g\bar{0}\bar{2}0$ en la muestra A.

También se han observado la presencia de franjas de moiré (Figura IV.10), originadas en este caso por una traslación entre los planos correspondientes a la red cristalina del InAs y del GaSb, o de las aleaciones formadas a partir de los compuestos binarios crecidos.

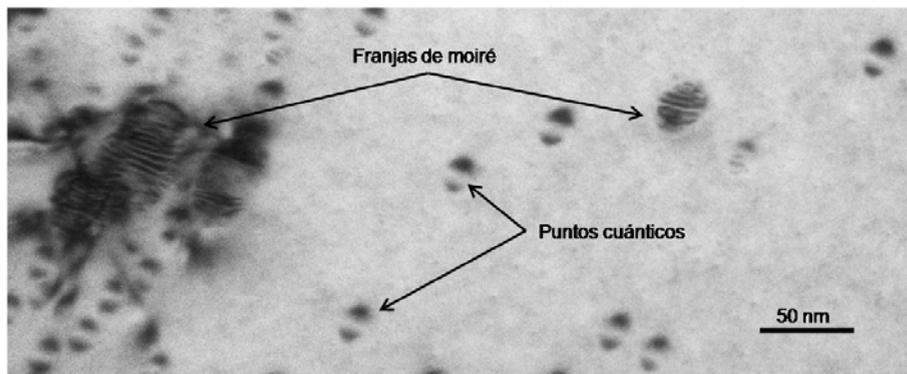


Figura IV.10: Imagen PVTEM adquirida en BF $g\ 0\bar{2}0$ en la muestra A.

Existen situaciones análogas en la bibliografía donde la presencia de franjas de moiré se asocia a puntos cuánticos de InGaAs/GaAs parcialmente relajados [206]. Analizando la imagen de la Figura IV.10 vemos que las franjas de moiré están presentes sobre puntos cuánticos aislados, en zonas libres de defectos y, generalmente, de un tamaño superior a la media (en algunos casos superiores al doble del tamaño habitual). También se ha observado la presencia de franjas de moiré cuando se produce acumulación de puntos cuánticos, que suele llevar asociado la generación de defectos. En nuestro caso, se observan dislocaciones junto a los defectos nombrados, próximas a puntos cuánticos parcialmente relajados.

Entre todas las imperfecciones cristalinas detectadas en esta muestra, cabe destacar la presencia de dislocaciones, que se generan como consecuencia de la relajación plástica que sufre el material en su intento de reducir la tensión que supone el crecer directamente la capa de GaSb sobre los puntos cuánticos. La micrografía de la Figura IV.11 muestra algunas de estas dislocaciones generadas alrededor de un punto cuántico.



Figura IV.11: Imagen PVTEM WB $g\bar{2}20$ de la muestra A.

Aplicando el criterio de invisibilidad a imágenes adquiridas en la muestra A (Figura IV.12 y Tabla IV.2), se concluye que el contraste asociado a las dislocaciones desaparece en la reflexión 020 (Figura IV.12c), por lo que el vector de Burgers que satisface el criterio de invisibilidad para la citada reflexión es $\mathbf{b}=1/2[101]$ ó $\mathbf{b}=1/2[10\bar{1}]$.

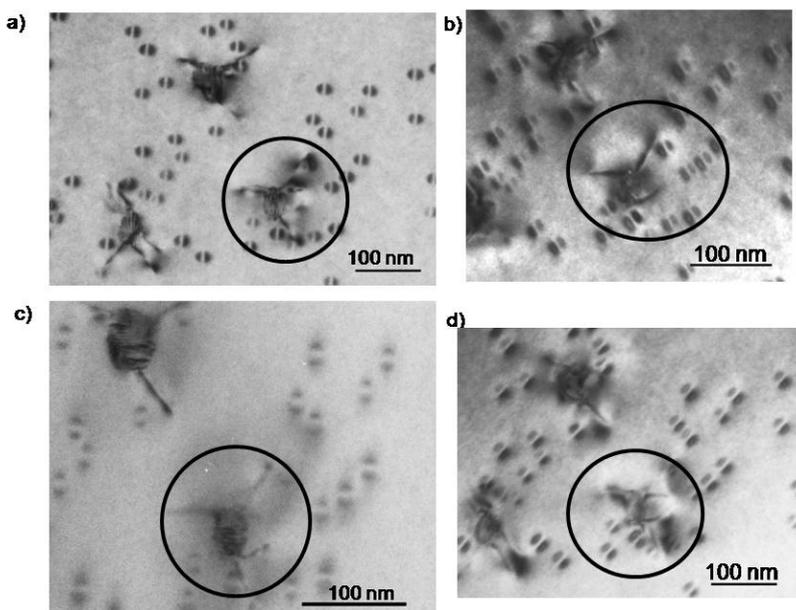


Figura IV.12: Imágenes PVTEM BF a) $g200$, b) $g\bar{2}20$, c) $g020$ y d) $g220$ de la muestra A.

Tabla IV.2: Criterio de invisibilidad de las dislocaciones en PVTEM.

\mathbf{g} \mathbf{b}		$\mathbf{g} 220$	$\mathbf{g} 2\bar{2}0$	$\mathbf{g} 200$	$\mathbf{g} 020$
90°-Lomer	$\frac{1}{2} [110]$	2	0	1	1
	$\frac{1}{2} [1\bar{1}0]$	0	2	1	1
60°	$\frac{1}{2} [101]$	1	1	1	0
	$\frac{1}{2} [10\bar{1}]$	1	1	1	0
	$\frac{1}{2} [011]$	1	-1	0	1
	$\frac{1}{2} [0\bar{1}1]$	-1	1	0	-1

En el caso de las imágenes en visión transversal, los contrastes observados se podrían asociar al tipo de defecto conocido como *formas V*. Este tipo de defecto consiste en dos pares de dislocaciones disociadas las cuales se generan a partir de puntos cuánticos enterrados y se extienden en direcciones opuestas pero siempre en planos $\{111\}$, a lo largo de la capa de recubrimiento de GaAs hacia la superficie de la muestra [207,208,209]. Sin embargo, en este caso, bajo la reflexión $00\bar{4}$ (Figura IV.13c) se observan tres dislocaciones. Esto lleva a pensar que se no se tratan de defectos en V sino de dislocaciones de propagación, muy frecuentes en los sistemas InAs-GaAs. Aplicando el criterio de invisibilidad, para las reflexiones excitadas observamos (Tabla IV.3) que las dislocaciones observadas deben de ser de 60°, ya que son visibles en la reflexión $g00\bar{4}$, pero se anulan en las otras reflexiones.

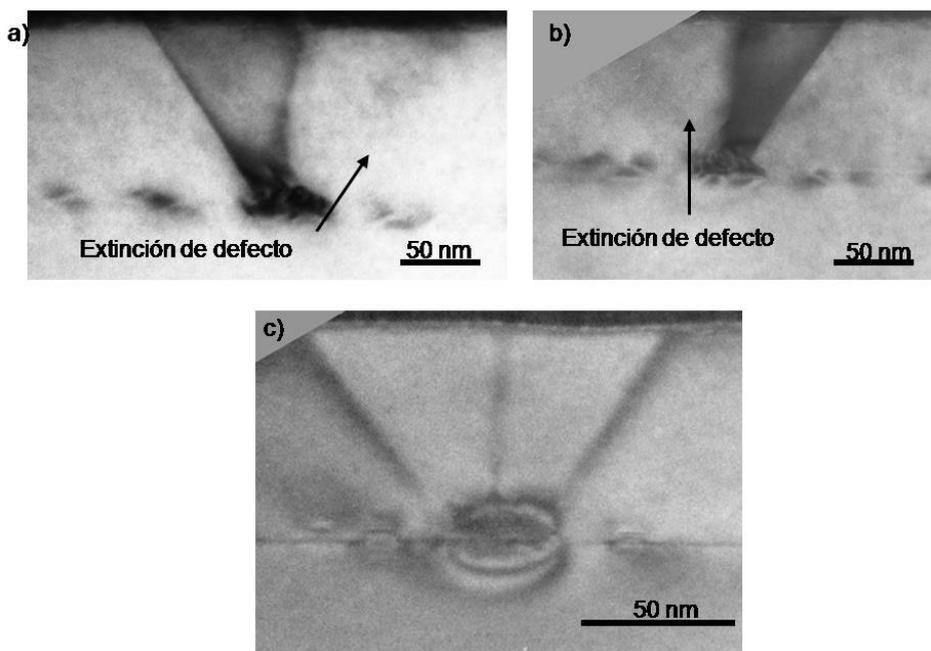


Figura IV.13: Imágenes XTEM BF adquiridas en las reflexiones a) $g\bar{1}\bar{1}1$, b) $g\bar{1}11$ y c) $g00\bar{4}$ correspondientes a la muestra A.

Tabla IV.3: Criterio de invisibilidad en XTEM.

$\begin{matrix} g \\ b \end{matrix}$		$g\bar{1}\bar{1}1$	$g\bar{1}11$	$g00\bar{4}$
90°-Lomer	$\frac{1}{2}[110]$	-1	0	0
	$\frac{1}{2}[1\bar{1}0]$	0	-1	0
60°	$\frac{1}{2}[101]$	1	0	-2
	$\frac{1}{2}[10\bar{1}]$	-1	-1	2
	$\frac{1}{2}[011]$	-0	1	-2
	$\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$	1	0	-2

Aunque en menor medida, también se ha observado la presencia de fallos de apilamiento en la familia de planos $\{111\}$, cuyo vector de Burgers característico es del tipo $\mathbf{R}=1/3\langle 111 \rangle$. Están conectados con los puntos cuánticos enterrados y recorren la capa de

recubrimiento hasta intersectar con la superficie [208]. Para ello, siguen las direcciones $[0\bar{1}\bar{1}]$ y $[0\bar{1}1]$ [208], lo que les confiere la forma característica que se muestra en la Figura IV.14.

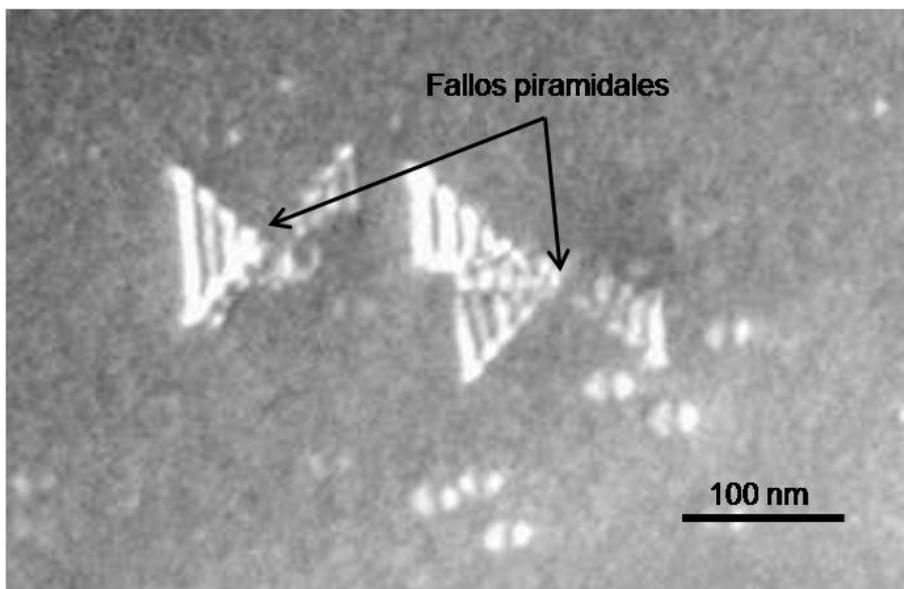


Figura IV.14: Imagen PVTEM adquirida en WB en la reflexión $0\bar{2}0$ de la muestra A.

En resumen, en la muestra A se ha observado la presencia de una capa simple de puntos cuánticos, nominalmente, de InAs. Los análisis de composición han revelado la presencia de antimonio en el interior de los puntos cuánticos, en contra de la composición esperada, es decir, se ha demostrado la formación de una aleación cuaternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ en el núcleo de los nanomotivos, con una zona de composición $\text{GaAs}_{1-y}\text{Sb}_y$ sobre dicho núcleo. Además, esta muestra concentra una gran diversidad de defectos, cuyo origen probablemente esté asociado a un incremento de la tensión en la nanoestructura por el crecimiento de capas de GaSb directamente sobre InAs.

IV.2.2. Inserción de capa intermedia de GaAs previa al recubrimiento de puntos cuánticos de InAs con GaSb (serie B)

Los análisis de composición de la muestra A han permitido conocer que se produce difusión de antimonio hacia el interior del punto cuántico. Estos cambios de composición modifican las características emisoras de la heteroestructura. Además, al tratarse de un sistema tensionado, son muchos los defectos generados durante los procesos de relajación. Con el objetivo de conseguir la heteroestructura GaSb/InAs/GaAs, así como el alineamiento de banda tipo II, se ha propuesto el crecimiento de una capa intermedia de GaAs, entre los puntos cuánticos de InAs y la capa de GaSb. La presencia de la citada capa intermedia de GaAs entre la capa de mojado de InAs y la capa de GaSb, puede ayudar a evitar la incorporación preferencial del antimonio sobre el punto cuántico y, con ello, la formación de una capa bidimensional de GaSb sobre el sistema InAs para la consecución de un sistema con alineamiento tipo II. En estas heteroestructuras se ha evaluado tanto el efecto de la capa de intermedia de GaAs como el espesor óptimo de la misma. Para ello, se han analizado tres muestras, dentro de la serie B: B3, B6 y B12 de 3, 6 y 12 MC de espesor de la capa intermedia de GaAs, respectivamente (estructura esquematizada en la Figura IV.1). Además, se ha analizado la composición resultante en la citada capa intermedia.

Las imágenes adquiridas en XTEM en condiciones de dos haces DF con la reflexión 002 correspondientes a las muestras B3 y B6 (Figura IV.15a y b, respectivamente) revelan la presencia de una capa simple de puntos cuánticos, los cuales presentan un núcleo brillante dentro de una matriz más oscura. Puede observarse una capa relativamente más brillante sobre los puntos cuánticos que, en principio, podría asociarse, erróneamente, como veremos más adelante, al GaSb. Esta capa se encuentra entre dos capas delgadas, más oscuras que la zona correspondiente al GaAs de recubrimiento y sustrato. Sin embargo, en la muestra B12 (Figura IV.15c), entre el sustrato y recubrimiento de GaAs, se observa una capa simple de puntos cuánticos, de núcleo brillante, rodeados de contrastes más oscuros. Por encima de esta zona oscura, se distingue una capa más

brillante previa al recubrimiento final de GaAs, no siendo tan evidente la existencia de una segunda capa oscura.

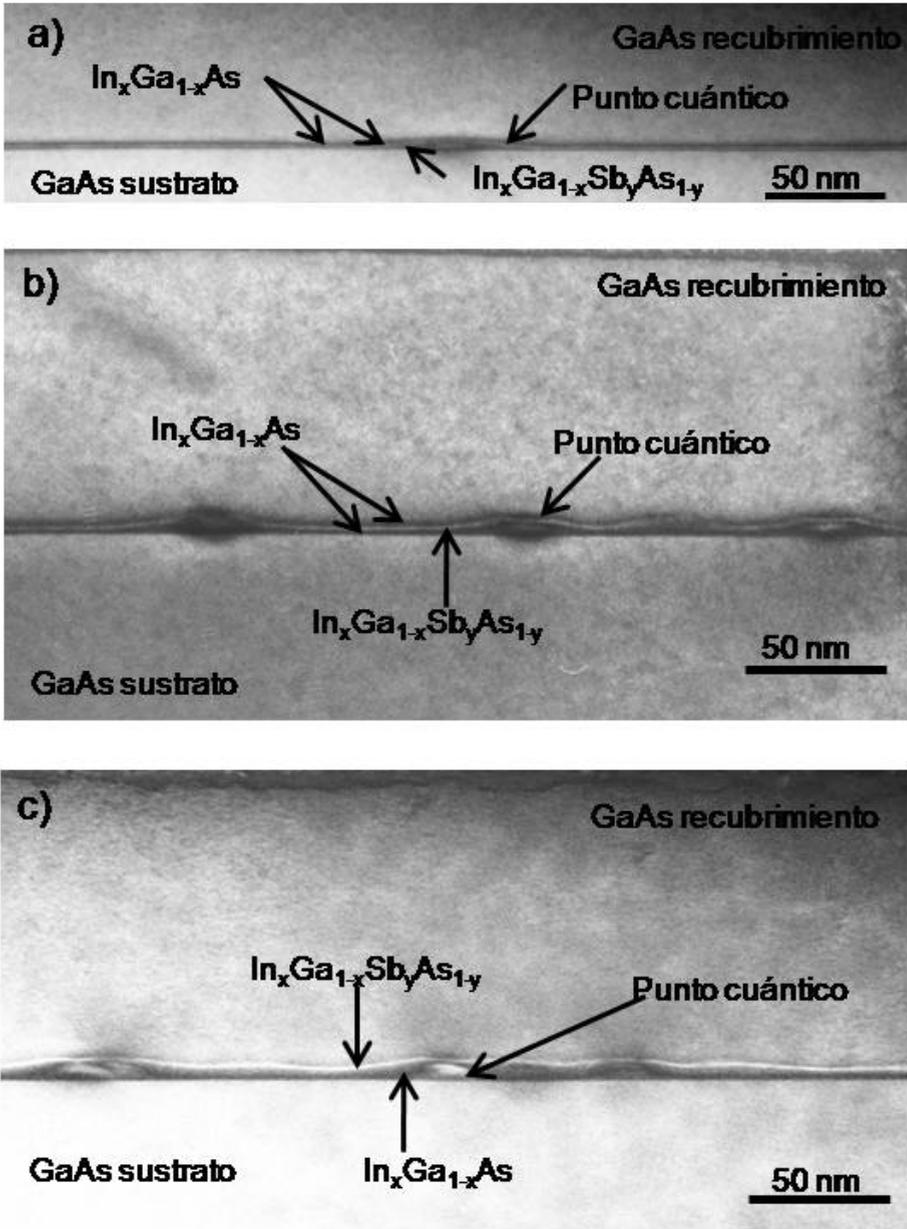


Figura IV.15: Imagen XTEM DF g002 de las muestras a) B3, b) B6 y c) B12.

Los distintos contrastes observados en las imágenes anteriores no coinciden con la estructura nominal de las muestras según la cual,

entre el sustrato y el recubrimiento final de GaAs, tras la deposición de InAs para la formación de puntos cuánticos, se depositaron GaAs y GaSb. En la muestra B12 sólo se aprecian nítidamente dos capas y, aunque en las muestras B3 y B6 se distinguen tres, no pueden ser asociadas a las nominales, de acuerdo con los valores de intensidad medidos en las imágenes en campo oscuro en condiciones de DF g002. Si estas tres capas fuesen las nominales, la intermedia presentaría un brillo similar al sustrato y al recubrimiento, ya que todas ellas son GaAs pero ésta es ligeramente más oscura que las de referencia (sustrato y recubrimiento). Por otra parte, no existe una evidencia concluyente de la presencia de GaSb en las heteroestructuras, ya que como veremos más adelante (apartado IV.2.2.1), el GaSb aparecería muchísimo más intenso que las áreas correspondientes a GaAs. Como se demostrará en este capítulo, la modificación de la composición nominal y la estructura de capas observada en las diferentes nanoestructuras está asociada a los procesos de intercambio atómico entre las diversas aleaciones presentes, como hemos visto en el caso de la muestra A.

Para completar la caracterización, se han adquirido imágenes en vista superficial, que, junto a las de sección transversal han permitido medir el tamaño de los puntos cuánticos, obteniéndose los valores promedios que se resumen en la Tabla IV.4.

Tabla IV.4: Dimensiones de puntos cuánticos de las muestras de la serie B.

MUESTRA	Altura puntos cuánticos (nm)	Dispersión altura (nm)	Ancho base puntos cuánticos (nm)	Dispersión ancho de base (nm)
B3	4,1	1,0	26,9	1,7
B6	5,2	0,8	27,9	0,7
B12	6,2	1,0	28,7	1,8

Analizando los datos, observamos cómo el aumento del espesor de la capa intermedia de GaAs contribuye a la formación de puntos cuánticos de InAs de mayor altura. Estudios recogidos en la bibliografía [210] sobre estructuras similares pero recubiertas de InGaSbAs afirman que, comparándolos con recubrimiento de GaAs, el ancho de base tiende a reducirse significativamente y su altura a

aumentar, posiblemente por la incorporación de antimonio procedente de la capa que cubre los puntos cuánticos. Esto es debido a que el tamaño está relacionado con los fenómenos de movimientos de átomos en la superficie, principalmente en lo referente a los átomos de indio y antimonio.

En este punto es oportuno mencionar los resultados obtenidos por otros autores [33,211], referidos al efecto de introducción de flujos de antimonio, que afirman que el crecimiento de puntos cuánticos de InAs en presencia de antimonio conduce a la formación de nanoestructuras mayores, tanto en altura como en el ancho de la base, debido al efecto surfactante del antimonio que mejora la calidad de la heteroestructura.

Sin embargo, otros autores [212] defienden una disminución de tamaño de los puntos cuánticos de InAs cubiertos de GaAs a medida que aumenta el espesor de esta capa, debido a que la descomposición de los puntos cuánticos está energéticamente favorecida al cubrirlos de GaAs; esto se asocia a los fenómenos de difusión atómica. Costantini y colaboradores [200] defienden la existencia de dos regímenes de crecimiento; hasta 4 MC de GaAs disminuye la altura de los puntos cuánticos y tras el recubrimiento de los mismos con más de 4MC, éstos comienzan a recuperar altura, aunque muy poco a poco. La escasa bibliografía existente en la que se describan nanoestructuras similares a las descritas en este apartado (GaSb-GaAs-InAs) impide comparar los resultados obtenidos con otros estudios, resaltándose así lo novedoso de estas nanoestructuras.

En cuanto a la distribución de puntos cuánticos, las imágenes en PVTEM (Figura IV.16) no han revelado zonas de acumulación preferente. A partir de estas imágenes se ha medido la densidad de puntos cuánticos, observándose un ligero aumento a medida que se incrementa el espesor de la capa intermedia de GaAs (ver medidas resumidas en la Tabla IV.5). Estas imágenes también han permitido observar la forma de los puntos cuánticos que podrían asemejarse a pirámides, al igual que se ha observado en la muestra A. Generalmente, los puntos cuánticos de InAs recubiertos por GaAs presentan forma de pirámide truncada debido al colapso de la altura, cuando el material depositado sobre los mismos se mueve desde la parte superior de los puntos cuánticos hacia la capa que los recubre

[213]. En el caso de las muestras de la serie B, la forma parece asemejarse a pirámides.

Tabla IV.5: Densidad de puntos cuánticos de las muestras de la serie B.

MUESTRA	Valor promedio de densidad de puntos cuánticos (cm^{-2})	Dispersión (cm^{-2})
B3	$4,3 \cdot 10^{10}$	$2,5 \cdot 10^{10}$
B6	$1,3 \cdot 10^{11}$	$0,3 \cdot 10^{11}$
B12	$1,7 \cdot 10^{11}$	$0,3 \cdot 10^{11}$

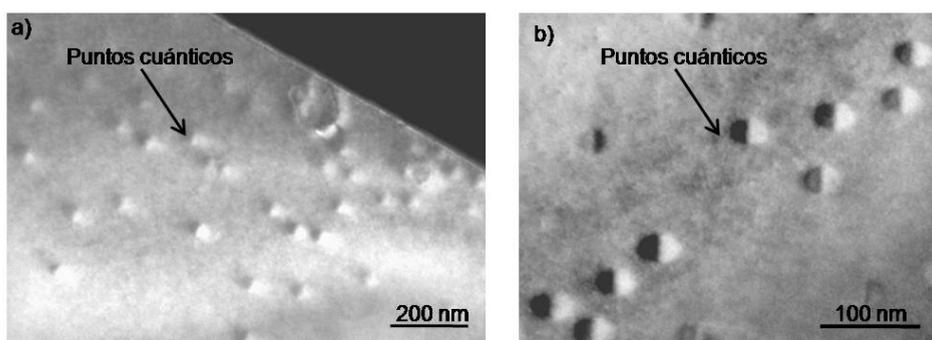


Figura IV.16: Imágenes PVTEM DF 002 de las muestras a) B3 y b) B12.

El ligero aumento de la densidad de puntos cuánticos se atribuye al hecho de no estar totalmente cubiertos al depositar 3 MC de GaAs intermedio. En la cámara de crecimiento, durante el paso de una célula a otra se puede dar una migración de los átomos de forma que la deposición de éstos sobre la capa de mojado puede provocar la formación de nuevos nano-motivos. Este efecto se reduce cuando cubrimos los puntos cuánticos con 6 MC de GaAs y aún más con 12 MC, que es el espesor con el que se logra una mayor protección de los puntos cuánticos, dificultándose el movimiento de los átomos. Este hecho se demostrará en el apartado IV.2.2.1, en el que se lleva a cabo un análisis completo de la composición de las nanoestructuras de esta serie.

IV.2.2.1. Efecto de la inserción de la capa intermedia de GaAs sobre la composición de la heteroestructura

Dado que los contrastes de capas observados mediante CTEM no coinciden con la estructura nominal y conocida la influencia de la

capa intermedia de GaAs sobre la morfología y distribución de los puntos cuánticos, se hace necesario conocer los cambios de composición que se producen en estas heteroestructuras.

Las imágenes adquiridas con la reflexión 002 y en condiciones de campo oscuro son sensibles a los cambios de composición. Un análisis detallado de imágenes adquiridas en estas condiciones permite estimar la composición de los sistemas en estudio. Este tipo de imágenes ha sido ampliamente utilizado para la determinación de la composición especialmente en aleaciones ternarias depositadas sobre sustratos de GaAs [214,215]. Para realizar esta aproximación se han aplicado técnicas de simulación de intensidad de las imágenes, tanto cinemáticas como dinámicas. También se han calculado los perfiles de composición, siguiendo diversos modelos de segregación, para ayudar a interpretar los resultados de composición conseguidos.

Simulaciones cinemáticas de intensidad de imágenes CTEM para la estimación de la composición

En este apartado, se explica el mecanismo de formación de contraste en la imagen en condiciones de dos haces, en campo oscuro con la reflexión 002, siguiendo la aproximación cinemática. Se ha comprobado la similitud de los resultados simulados cinemáticamente con los obtenidos con simulaciones dinámicas considerando cien haces, para muestras de espesor inferior a 100 nm.

En condiciones de dos haces, es decir, cuando el parámetro de desviación s se anula, $s=0$, la amplitud del haz difractado 002 viene dado por:

$$\varphi(t) = i \operatorname{sen} \left[\frac{\pi t}{\xi_{002}} \right] \quad \text{Ecuación IV.1}$$

donde t es la posición a lo largo del haz de electrones ($t=0$ es la superficie), es decir, el espesor de muestra atravesado por el electrón, y ξ_{002} es la distancia de extinción, definida como:

$$\xi_{002} = \frac{\pi V_C \cos \theta_B}{\lambda F_{002}} \quad \text{Ecuación IV.2}$$

donde V_c es el volumen de la celda unidad, θ_B es el ángulo de Bragg, λ es la longitud de onda del electrón y F_{002} es el factor de estructura de reflexión 002.

La amplitud del haz difractado en la reflexión 002 usando la teoría de la difracción cinemática viene dada por [124]:

$$\varphi_z = \left[\frac{-i \lambda F_{002}}{V_c \cos \theta_B} \right] \int_0^t \exp \frac{2i F_{002}}{V_c \cos \theta_B} dz \quad \text{Ecuación IV.3}$$

Para la aleación cuaternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ con factores de dispersión atómica f_{In} , f_{Ga} , f_{Sb} y f_{As} , para la situación límite en la que es espesor se aproxima a cero, la intensidad para la reflexión 002, puede simplificarse [98]:

$$I_{002} \propto [x \cdot f_{\text{In}} + (1-x) \cdot f_{\text{Ga}} \cdot y \cdot f_{\text{Sb}} - (1-y) \cdot f_{\text{As}}] \quad \text{Ecuación IV.4}$$

siendo $f_{\text{Ga}} = 0,39800$, $f_{\text{In}} = 0,60972$, $f_{\text{Sb}} = 0,65935$ y $f_{\text{As}} = 0,44531$ [216].

Existen otras aproximaciones en las que la intensidad de las imágenes se calcula en función de la diferencia del número atómico. Esta simplificación es aplicable para el caso en que éstos sean superiores a treinta, ya que existe una relación lineal entre los factores de dispersión atómica y los números atómicos elevados [124].

Para el cálculo de las simulaciones cinemáticas de intensidad de las aleaciones que intervienen en las heteroestructuras de interés, se ha utilizado la expresión que considera la proporcionalidad de la intensidad con los factores de estructura (Ecuación IV.4). En la Figura IV.17 se presenta un gráfico tridimensional de la intensidad difractada con la reflexión 002 para la aleación cuaternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ para dos espesores de muestra $t=1\text{nm}$ y 100nm . La intensidad se ha normalizado respecto a la del GaAs, es decir $I_{002}(x,y) / I_{002}(0,0)$ o, de forma más simple, I_{002}/I_{GaAs} .

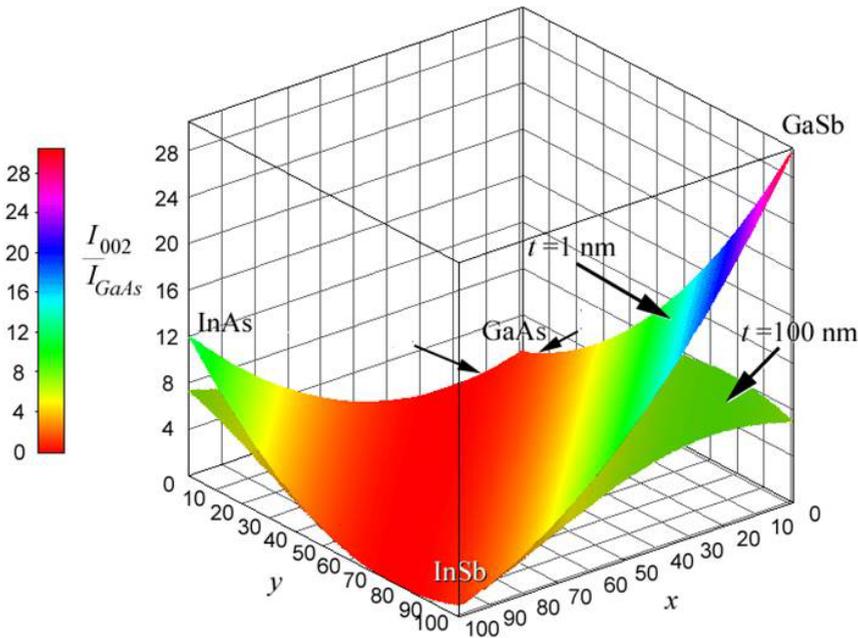


Figura IV.17: Simulación cinemática de intensidades para imágenes TEM adquiridas en condiciones DF g002 en función de la composición $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ para muestras de espesor 1 y 100 nm.

La intensidad de las imágenes DF g002 en condiciones cinemáticas, para muestras muy delgadas (~ 1 nm), puede describirse a partir de la Ecuación IV.4. En este caso, los contrastes son relativamente fáciles de interpretar. Sin embargo, hay varios aspectos a tener en cuenta. Primero, aunque la muestra sea muy delgada no es posible conocer, directamente, la composición de un cuaternario $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ a partir del contraste que presente. Como puede observarse en el gráfico de la Figura IV.18, de forma general existe más de un valor de composición que proporcionaría un mismo contraste, como puede ser la línea amarilla o la franja verde. Cabe destacar que, incluso para aleaciones ternarias, se ha observado este mismo fenómeno. Así, por ejemplo en el sistema ternario $In_xGa_{1-x}As$, podemos encontrar dos valores de x los cuales darían el mismo contraste cuando $I_{002}/I_{GaAs} < 1$.

En segundo lugar, para un espesor moderado, como son 100 nm, si sólo se tienen en cuenta los factores de estructura (Ecuación IV.4), el valor del contraste calculado se sobreestima. Como

puede observarse, la diferencia entre la intensidad estimada y la Ecuación IV.4 es mayor cuanto mayor es la intensidad del haz difractado y el espesor de la muestra, como puede observarse en la superficie correspondiente a $t=100$ nm en la Figura IV.17. En cambio, cuando el haz difractado es débil, la Ecuación IV.4 se puede aplicar incluso a espesores relativamente elevados. Finalmente, los desplazamientos estáticos atómicos, las pérdidas de energía de electrones en la muestra, además de los fenómenos de aberración cromática y esférica del propio microscopio, pueden llegar a afectar considerablemente a las imágenes de microscopía electrónica de transmisión [217].

Estos factores evitan que puedan obtenerse medidas de composición cuantitativas directamente a partir de las imágenes en campo oscuro con la reflexión 002. Sin embargo, si las imágenes corresponden a zonas de las muestras suficientemente delgadas (espesor inferior a 50 nm, aproximadamente) y el contenido en GaSb no es muy alto, es posible cuantificar las imágenes adquiridas en condiciones de DF g002 de un modo estimado, es decir, los efectos de difracción dinámica, los desplazamientos estáticos atómicos y los factores relativos al equipo son mucho menores que los cambios de contraste debido a la diferencia entre los factores de estructura de los elementos del grupo III y grupo V [97,218,219]. A pesar de la estimación de la composición a partir de estas simulaciones, serían necesarias otras técnicas que permitan corroborar estos resultados.

Teniendo en cuenta las consideraciones citadas, es posible utilizar esta aproximación, ya que sabemos que las muestras estudiadas no superan los 40 nm de espesor. Habitualmente se trabaja con muestras de espesor inferior a 50 nm; de hecho, las medidas de espesor obtenidas mediante el análisis de Kramer-Kroning (capítulo III), han demostrado que en todo momento las zonas de las muestras analizadas no han superado los 40 nm. Además, conocida la influencia del espesor sobre los contrastes de intensidad, el espesor también se ha calculado a partir de las franjas de espesor, como se detalla en el siguiente epígrafe.

En cuanto a la composición, el antimonio está en bajas concentraciones; de acuerdo con la bibliografía, en los crecimientos de $\text{GaSb}_y\text{As}_{1-y}$, el antimonio no se encuentra en una cantidad superior al

20-30% en el mejor de los casos [32,220]. Esta hipótesis será, posteriormente, confirmada con los análisis de composición que se presentan a lo largo de este apartado.

Simulaciones dinámicas de intensidad para la estimación de composición a partir de imágenes CTEM

Además de las simulaciones cinemáticas, se ha recurrido a la simulación dinámica de intensidad con ayuda del software EMS [125] para corroborar los resultados estimados a partir de las simulaciones cinemáticas. Una detallada descripción de estas simulaciones se encuentra en las referencias 97,126,127 y 221.

Estas simulaciones se han llevado a cabo para imágenes adquiridas con la citada reflexión, DF g002, y en función del espesor de la muestra. Para ello, es necesario resolver la ecuación de Schrodinger [222] (Ecuación IV.5), que describe la posición de una partícula a través de su función de onda, basándose en las relaciones onda-materia de De Broglie. Para la resolución de la misma, el software citado permite el uso de dos aproximaciones: *ondas de Bloch*, recomendada para celda unidad pequeña y cristales perfectos, y *multislice* [126,127], válida para todos los casos, aunque de formulación más compleja. Básicamente se diferencian en la forma de resolución de la ecuación, de forma directa, con el método de *ondas de Bloch*, o dividiendo el cristal en secciones de espesor dz y aplicando el método de *onda de Bloch* a cada una de estas secciones, en el caso del método *multislice*.

$$\nabla^2 \psi(r) + \frac{8\pi^2 m e}{h^2} [E + V(r)] \psi(r) = 0 \qquad \text{Ecuación IV.5}$$

donde e es la carga eléctrica del electrón, E es el potencial (en voltios, V), h es la constante de Planck, m es la masa del electrón y V(r) es el potencial del cristal.

En el caso de la resolución de la ecuación de Schrödinger mediante el método de *ondas de Bloch*, que es el que se ha utilizado en la presente tesis doctoral, se hace uso del conocido como teorema de Bloch, que establece una solución particular del movimiento del electrón con una energía total, E.

Las simulaciones dinámicas se han realizado para el haz de electrones difractados en la reflexión 002 y en muestras de espesor variable. En cuanto a las aleaciones simuladas, al igual que en las simulaciones cinemáticas, se han simplificado los cálculos, especialmente en lo que a las aleaciones ternarias y la cuaternaria se refiere. Además de las aleaciones binarias, se han simulado las ternarias $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y $\text{GaSb}_y\text{As}_{1-y}$, así como la cuaternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$, de acuerdo con los contenidos en indio y antimonio obtenidos a partir de datos bibliográficos y de los obtenidos a partir de los análisis de composición que se presentan a lo largo de este apartado.

En el gráfico de la Figura IV.18 se representan las intensidades simuladas siguiendo la teoría dinámica de la difracción para las aleaciones citadas en función del espesor. Se puede comprobar que, para espesores de muestra inferiores a 50 nm, el GaSb presenta mayor intensidad que el resto de las aleaciones. Comparando con GaAs, hasta un espesor próximo a 80 nm la intensidad de GaSb es mayor que la de GaAs. Estos resultados concuerdan con los presentes en la bibliografía, donde se ha encontrado que estructuras de GaSb muestran un contraste más brillante que la matriz de GaAs que lo rodea [43].

Para la interpretación de las simulaciones que dependen del espesor de la muestra, es importante conocer el valor del espesor para evitar una mala interpretación de los resultados. Es conocida la variación del contraste de intensidad en función de este parámetro en puntos cuánticos de InAs [124]. Además de medir el espesor a partir de los espectros EEL, en este caso, para estimar el espesor, se ha utilizado un método tradicional [97] que compara las franjas de espesor de imágenes obtenidas en ciertas condiciones, con simulaciones realizadas para esas mismas condiciones de adquisición de la muestra. En concreto, se han utilizado imágenes adquiridas bajo la reflexión 002 que han permitido estimar que la zona en la que las imágenes han sido recogidas tiene un espesor inferior a 50 nm. Este dato de espesor está de acuerdo con las medidas mostradas en el capítulo anterior, que indicaban que el espesor de las muestras estudiadas no superaba los 40 nm.

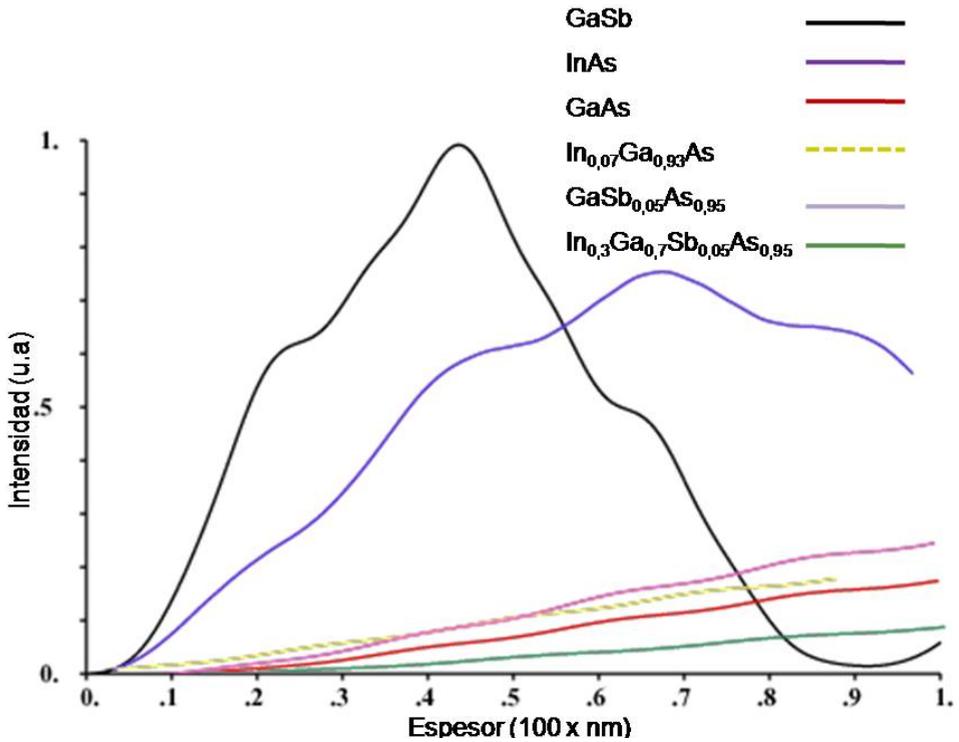


Figura IV.18: Simulación dinámica de intensidades para la reflexión 002.

Las intensidades simuladas para la reflexión 002 pueden compararse con las obtenidas para las muestras de la serie B. Si trazamos perfiles de intensidad sobre este tipo de imágenes (en micrografías como las mostradas en la Figura IV.15), se podría llegar a conocer la distribución de la composición en función de los diversos contrastes que aparecen, comparándolos con las simulaciones realizadas. En el caso de las heteroestructuras estudiadas, la formación de una aleación cuaternaria, como se muestra a continuación, impide determinar la composición a partir de los datos de simulación.

En la Figura IV.19 se muestran estos perfiles trazados desde el sustrato a la capa de recubrimiento final de GaAs, en imágenes DF g002 como las que se muestran en la Figura IV.15. Dado que existen notables diferencias entre la estructura nominal y la observada mediante CTEM, el análisis de composición se ha llevado a cabo en la estructura de capas bidimensionales situada entre dos puntos cuánticos, con el fin de facilitar el análisis.

En el caso de las muestras B3 y B6, entre los valores de intensidad correspondientes al GaAs, tanto del sustrato como del recubrimiento, sólo se aprecia un máximo relativo que podría ser asociado a la capa de mayor brillo que se observa sobre la capa de mojado. En ambas muestras, tanto en la B3 como B6, este máximo relativo, situado entre los dos mínimos, presenta una intensidad menor que la correspondiente a la intensidad del GaAs. Hay que puntualizar que en el caso de la muestra B12, aunque la imagen parece indicar la presencia de, únicamente, dos capas (ver Figura IV.15c), el perfil trazado muestra tres zonas diferenciadas entre el GaAs sustrato y el recubrimiento. En esta muestra, B12, el máximo relativo entre los dos mínimos presenta un valor de intensidad mayor que la correspondiente al GaAs.

A partir de los perfiles presentados en la Figura IV.19 podemos observar como la capa intermedia situada entre las dos capas más oscuras, presenta un máximo relativo, cuya intensidad aumenta conforme se incrementa el espesor de la capa intermedia de GaAs, es decir, conforme pasamos de la muestra B3 a B12. En las muestras B3 y B6, a pesar de presentar un máximo relativo, es menos brillante que el GaAs. En cambio, en la B12 es más brillante que la correspondiente intensidad del sustrato.

Una segunda puntualización a tener en cuenta es que la segunda capa oscura que se observa es también, relativamente, más brillante en la muestra B12 con respecto a la B3, es decir, el segundo mínimo es menos pronunciado conforme aumenta el espesor de la capa intermedia. No obstante en todos los casos esta segunda capa oscura que se forma presenta menor intensidad que la capa de GaAs. Dado que, para los espesores de muestras a los que trabajamos, las aleaciones con antimonio son las que presentan mayor intensidad (según las simulaciones cinemáticas y dinámicas de intensidad), en las tres muestras podríamos intuir que el citado máximo de intensidad corresponde a la formación de la aleación cuaternaria de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$, aún sin conocer el contenido final en antimonio.

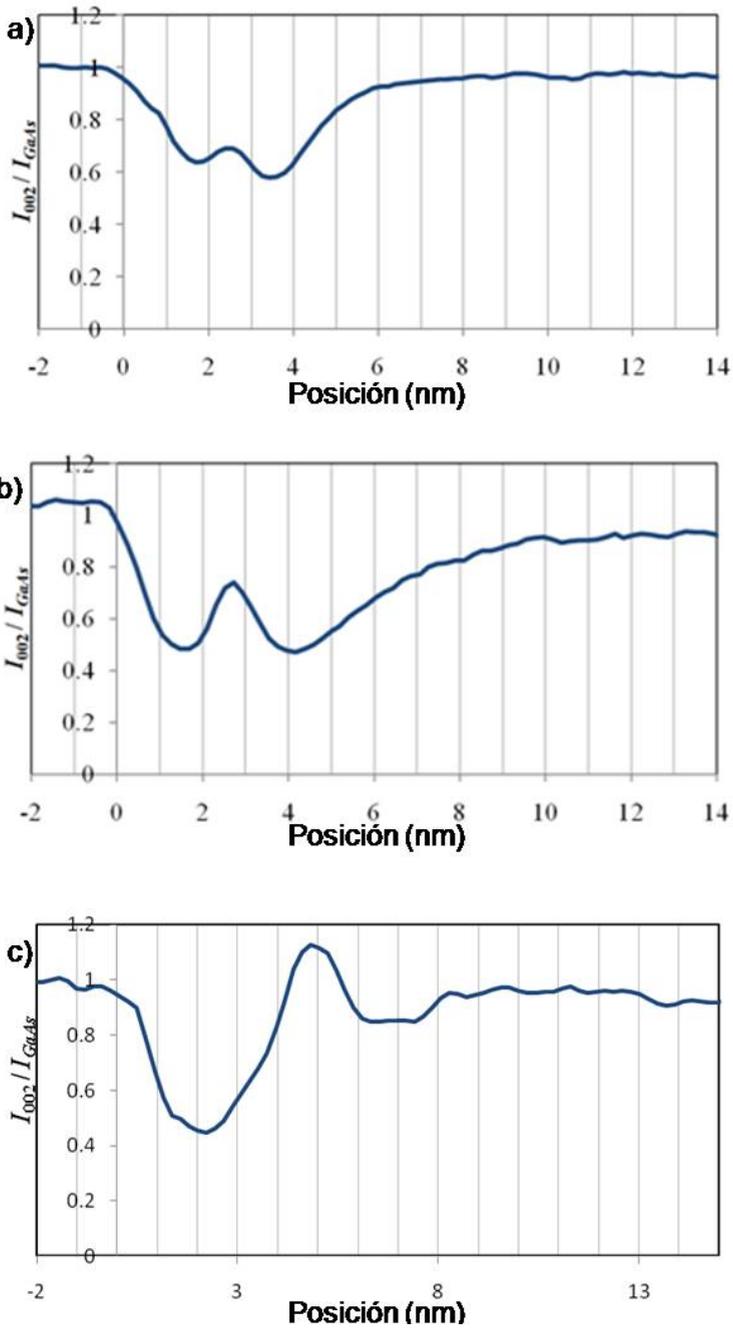


Figura IV.19: Perfiles de intensidad trazados a lo largo de la dirección [001] en zonas situadas entre puntos cuánticos sobre imágenes adquiridas en condiciones de DF g002 para las muestras a) B3, b) B6 y c) B12.

Teniendo en cuenta los fenómenos de segregación y difusión en los que pueden estar implicados los átomos de indio y antimonio, la formación de la aleación cuaternaria citada es altamente probable al depositar GaSb sobre GaAs-InAs. La comparación de las imágenes de CTEM con las simulaciones de intensidad podría explicar, aunque no concluir, la posible formación de aleaciones entre los elementos que componen la heteroestructura. No obstante, es necesario combinar los resultados obtenidos mediante las imágenes DF g002 con otras técnicas que permitan obtener la distribución de composición elemental de los sistemas en estudio.

Determinación de la composición mediante EELS y HAADF. Comparativa con CTEM.

La imagen obtenida en condiciones de campo oscuro con la reflexión 002, en las muestras de la serie B, ha puesto de manifiesto que la estructura real de las mismas difiere notablemente de la estructura nominal. Sin embargo, no es posible la determinación de la composición elemental en dichas capas sólo con las intensidades de las imágenes DF g002. Como se ha comentado anteriormente, existe un rango de posibles composiciones que proporcionan el mismo contraste, por lo cual existe una clara incertidumbre en la determinación de la misma. Por ello, es necesario recurrir a técnicas complementarias que nos permitan concluir la composición de dichas capas. A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la combinación de espectros EEL con imágenes DF g002 e imágenes HAADF-STEM. Todas estas técnicas han sido aplicadas para obtener una clara visualización de las variaciones de composición a nivel nanométrico.

Como se ha comentado en el capítulo III, los elementos implicados en las heteroepitaxias en estudio presentan una alta complejidad para ser analizados de forma convencional mediante las técnicas habituales de caracterización de la composición. Esta dificultad radica en el solapamiento de las señales características de los elementos en el rango de altas pérdidas de energía, que es la zona habitual de detección de los elementos. Concretamente, dos señales de interés en los sistemas analizados, la señal de indio (443 eV) y la señal de antimonio (528 eV) solapan, siendo muy compleja la separación de ambas contribuciones. A esto hay que añadir que

ambos elementos se encuentran en zonas muy cercanas en la heteroestructura, con la posible formación de la aleación cuaternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$. Esto nos ha llevado a la aplicación de técnicas de análisis de los elementos a partir del espectro EEL en el rango de bajas energías, como se ha desarrollado en el capítulo anterior. Uno de los problemas con los que nos encontramos en las muestras de la serie B es que los espectros EEL en la parte baja del espectro presentaban una relación señal/ruido mucho menor que los correspondientes a la muestra A. Ello ha originado que, al contrario que en la muestra A, en la serie de muestras B no haya sido posible determinar la composición de arsénico y antimonio a partir de los espectros de pérdidas de energías adquiridos en el rango de bajas energías. En este caso, se recurre al análisis de imágenes HAADF-STEM, así como a la aplicación de técnicas analíticas de composición de espectros de pérdidas de energía, pero en el rango de altas energías, a pesar de la dificultad que éstas suponen para el análisis de los sistemas en estudio.

Las imágenes HAADF-STEM se caracterizan porque las regiones más brillantes se corresponden con zonas de mayor número atómico medio, es decir, mayor incorporación de indio y/o antimonio. En la Figura IV.20 se muestra una imagen HAADF correspondiente a la muestra B6 adquirida en una región comprendida entre dos puntos cuánticos, a lo largo de la dirección [110]. A diferencia de la imagen en campo oscuro g002 (Figura IV.15b), se pueden distinguir dos líneas brillantes; la inferior, con mejor contraste en intercaras más definidas, mientras que la superior presenta un contraste más difuso y de menor intensidad.

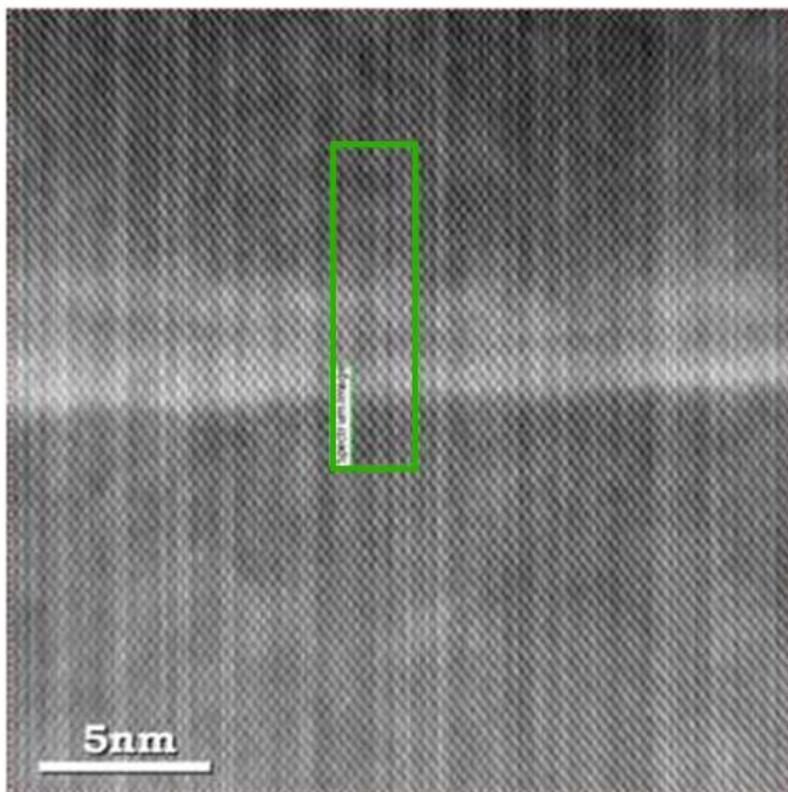


Figura IV.20: Imagen HAADF de una zona bidimensional de la muestra B6.

Para seleccionar el área a analizar, sobre una imagen HAADF se elige la zona de interés sobre la cual se recoge el espectro, SI (zona delimitada por el recuadro verde en la Figura IV.20). Para el rango de alta energía, el espectro es recogido en el rango de 400-1200 eV. En esta zona se encuentran las señales $M_{4,5}$ correspondientes al indio (443 eV) y antimonio (528 eV). Para conocer la distribución de composición en una heteroestructura mediante la técnica de espectroscopía EEL es necesario adquirir los espectros en el rango de energía citado y, normalmente, la eliminación del ruido de fondo es el único paso a realizar para identificar las señales correspondientes a los elementos de interés. Esta técnica ha sido ampliamente desarrollada por R.F. Egerton [109].

Como se ha comentado previamente, las señales de interés están solapadas en esta región, por lo que no se puede separar la contribución de ambos elementos de forma directa. En principio, esta situación podría ser resuelta usando algún modelo de cuantificación

que permitiese la separación de señales superpuestas [223,224]. Debido a la baja proporción en la que es esperable que el antimonio esté presente, el modelo a utilizar debe ser muy preciso de forma que sea capaz de detectar pequeñas cantidades de los elementos presentes. Los modelos desarrollados en la bibliografía para separar las señales solapadas de forma precisa requieren la adquisición de espectros en el rango de bajas y altas energías al mismo tiempo. Desafortunadamente, debido a problemas de tipo experimental, fundamentalmente la configuración de la cámara, no fue posible la adquisición simultánea de los espectros en las citadas condiciones (ambos rangos energéticos) y en la misma área.

A pesar de estas dificultades para el análisis de espectros EEL en el rango de altas energías, la aplicación del software *EELSLab* [225] ha permitido el análisis de los mismos, mediante la descomposición del espectro en sus componentes, de forma que se pueda diferenciar entre las señales que se encuentran muy próximas o incluso solapadas. Este método se basa en el análisis de componentes independientes (en inglés, Independent Component analysis, ICA) [226,227] y es considerado una gran mejora respecto a otras herramientas de análisis como el PCA (en inglés, Principal Component Analysis) o los métodos relacionados con el cálculo e variables no gaussianas. En general, se utiliza para separar las componentes basándose en un análisis estadístico multivariable. Aplicado a espectros EEL, permite el análisis de éstos cuando son ruidosos o las señales se encuentran muy próximas. Dado que este método de análisis se basa en variables independientes, es más eficiente, ya que el cálculo de los parámetros de ajuste no se basa en aproximaciones de prueba y error.

La aplicación de este método ha permitido estimar la distribución de indio y antimonio en las muestras de la serie B. En la Figura IV.21 se muestra el perfil de composición de indio y antimonio obtenido sobre la región bidimensional de la muestra B6, indicada con un recuadro verde en la Figura IV.20.

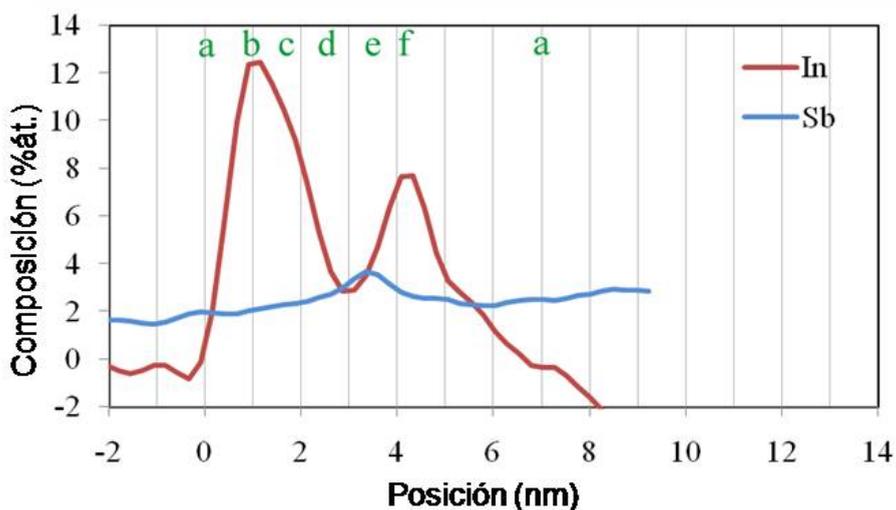


Figura IV.21: Perfiles de distribución de indio y antimonio correspondientes a la muestra B6.

Como puede observarse en los extremos de la gráfica, la concentración de antimonio no es nula. Además, en la zona correspondiente al GaAs, la concentración de indio presenta valores negativos, lo cual no tiene sentido físico. Estas concentraciones de indio y antimonio en la zona de GaAs dan una estimación del error que se comete al aplicar este método, en torno al 2%. Independientemente del error inherente al método, es claramente visible la presencia de dos máximos de indio, es decir, dos capas con alto contenido en este elemento. Entre estas dos capas, hay una zona que contiene antimonio aunque el contenido, tanto en este elemento como en indio, es muy bajo en esta capa intermedia. Para esquematizar los cambios de composición en la Figura IV.22 se muestra un diagrama en el que se señala la variación de los valores x e y en la aleación cuaternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$, siguiendo la trayectoria a-b-c-d-e-f-a, señalada en el perfil de la Figura IV.21.

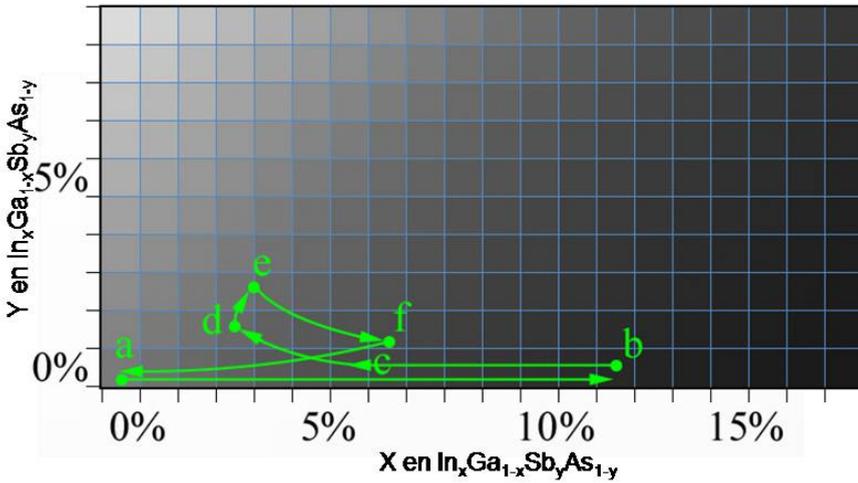


Figura IV.22: Diagrama de variación de composición de x e y en la aleación quaternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ en la muestra B6 [228].

Es posible verificar los resultados de composición obtenidos mediante el método ICA, con los perfiles de relación de intensidad obtenidos de imágenes DF g002 y HAADF-STEM. Los perfiles de intensidad trazados en ambos tipos de imágenes se muestran en la Figura IV.23a y b respectivamente, que son, además comparados con los perfiles calculados de las imágenes DF g002 y HAADF-STEM (los perfiles se han trazado desde el sustrato hasta la capa de recubrimiento de GaAs en imágenes DF g002 como la que se muestra en la Figura IV.15b. En la Figura IV.20 se muestran las imágenes de HAADF). Considerando la distribución de indio y antimonio presentados en la Figura IV.21, se ha aplicado la Ecuación IV.4 para calcular el perfil correspondiente a la imagen DF g002 (Figura IV.23c). En el caso de la Figura IV.23d se representa el perfil de intensidad calculado considerando la intensidad de las imágenes HAADF proporcional a Z^2 y siguiendo la trayectoria de composición representada en la Figura IV.21. Como puede observarse, existe un buen ajuste entre los datos experimentales DF g002 y HAADF-STEM y los calculados considerando la composición obtenida mediante la aplicación de ICA en las distintas capas correspondientes a la nanoestructura B6.

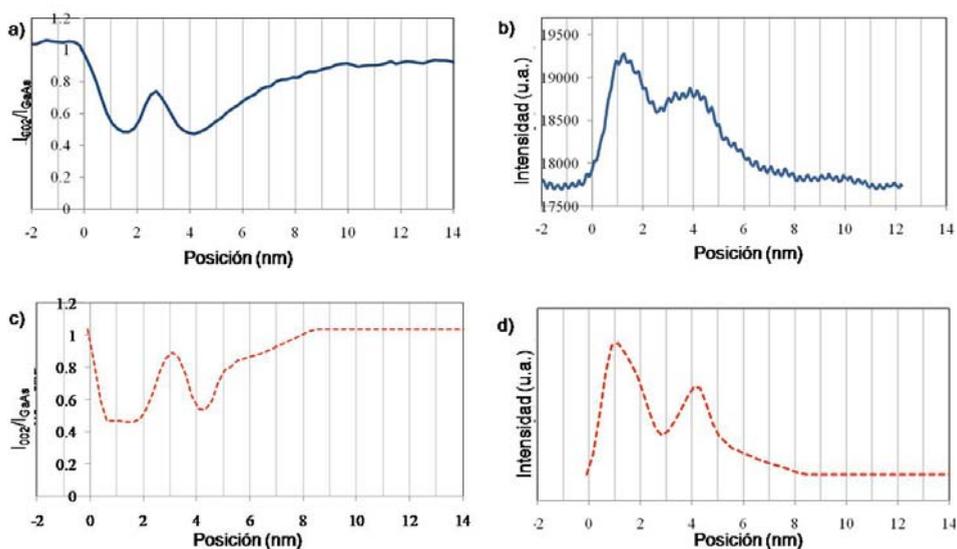


Figura IV.23: Perfil experimental de una imagen a) DF g002 y b) HAADF-STEM. Perfil simulado c) a partir de los factores de estructura para una imagen DF g002 y d) para una imagen HAADF-STEM en función de los resultados obtenidos, considerando la distribución de composición que se recoge en la Figura IV.22. Todos los perfiles se corresponden a la muestra B6.

Combinando todos estos resultados (EELS en el rango de alta energía-ICA, perfiles de intensidad DF g002 y perfiles HAADF) se pueden llegar a conocer los cambios de composición que se producen en este sistema durante el crecimiento del mismo. Estos cambios se asocian a la segregación de los elementos implicados. De todo ello se obtienen dos claras conclusiones:

- 1) La segregación superficial del antimonio compite fuertemente con la del indio y bloquea su incorporación al sistema.
- 2) Cuando la concentración de antimonio decae por debajo de cierto valor, se reanuda la incorporación de indio.

Esto permite detallar el proceso de crecimiento (esquemático en la Figura IV.22) como se describe a continuación:

- *Punto a:* se produce el crecimiento de GaAs a 590 °C y se detiene en este punto. La superficie se somete a un flujo de arsénico durante 180s para mejorar la morfología de la superficie. Luego, se disminuye la temperatura a 510 °C. En

este punto, mediante RHEED (ver Figura IV.24. Diagrama RHEED recogido en el CNM-CSIC) se han detectado cambios en la reconstrucción superficial, de tipo 2×4 a otra $c4 \times 4$, antes de que el InAs comience a crecer. Al comienzo de la deposición de InAs, el crecimiento sigue un régimen capa a capa. A medida que la deposición continúa, el indio se concentra en los puntos cuánticos mediante la difusión desde las áreas bidimensionales de los alrededores de los primeros puntos cuánticos, que se comienzan a formar, hacia el interior de los mismos. En la bibliografía se recogen trabajos acerca de puntos cuánticos de InAs, en los que se ha demostrado que la capa de mojado que queda tras la formación de puntos cuánticos está constituida únicamente por una monocapa, con una concentración de indio relativamente baja [229,230,231].

- *Punto b:* se para el crecimiento de InAs y la superficie es, de nuevo, sometida a un flujo de GaAs. La concentración de indio en la capa de mojado aumenta hasta un espesor aproximado de 1 nm, a medida que el indio fluye hacia el exterior desde los puntos cuánticos, para compensar la tensión de la introducción del GaAs. La máxima concentración en indio se alcanza cuando los puntos cuánticos han sido completamente cubiertos por GaAs [230]. Este máximo corresponde al *punto b*.
- *Punto c:* llega un momento en el que los átomos de indio no pueden difundirse más desde los puntos cuánticos hacia las zonas que los rodean y comienza a decaer la concentración de indio hasta este punto, conforme el indio superficial segregado se incorpora en la red. Se ha alcanzado el *punto c*.
- *Punto d:* crecidas las 6 MC de GaAs, comienza el crecimiento de GaSb; esto provoca la caída rápida en la incorporación del indio (del punto *c* al *d*), incluso cuando sólo hay una pequeña fracción de antimonio que se incorpora en el material. Es decir, la incorporación del material flotante en las sucesivas capas que se están depositando se inhibe mientras que el antimonio se está incorporando. Esto muestra la fuerte competencia entre la segregación superficial del indio y antimonio.
- *Punto e:* cuando termina la deposición de GaSb, en la superficie vuelve a crecerse GaAs.

- *Punto f*: la transición del punto *e* al *f* se produce en el momento en que la concentración de antimonio decae por debajo de un cierto valor crítico y el indio segregado que se encuentra en la superficie se reincorpora.
- *Punto a*: finalmente, la concentración de indio comienza a decaer lentamente hasta que todo el indio segregado se ha incorporado al sistema y de nuevo se forma GaAs.

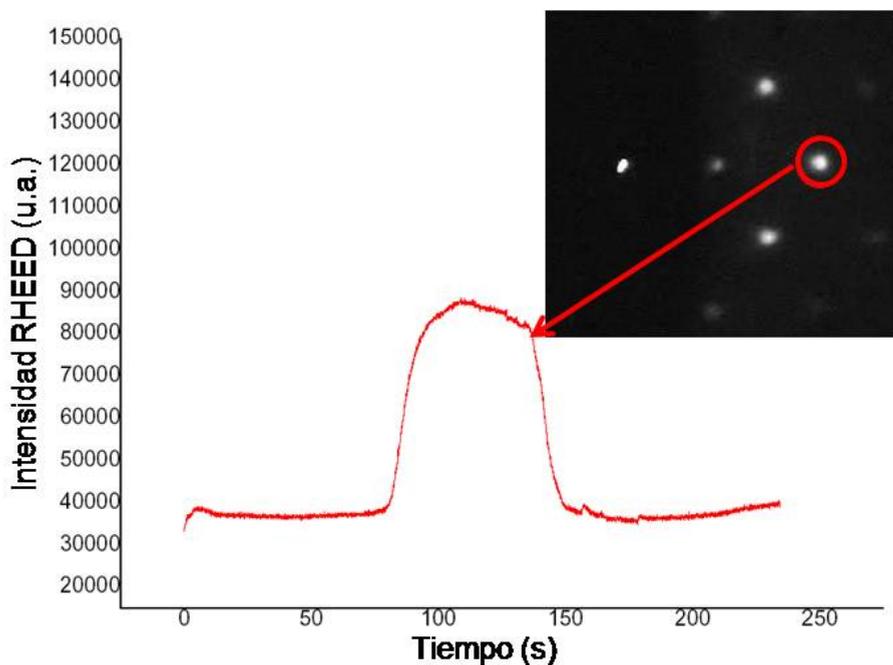


Figura IV.24: Patrón de RHEED correspondiente a la muestra B6.

Se ha realizado el mismo tipo de medidas para la muestra B12, con 12 MC de GaAs entre el InAs y la deposición de GaSb. En la Figura IV.25, la imagen HAADF-STEM muestra dos líneas brillantes, donde la superior es muy difusa y difícilmente puede ser distinguida. Aplicando la técnica de análisis de espectros EEL como en el caso de la muestra B6, los datos relativos al antimonio detectan una muy baja concentración de este elemento, como se observa en el perfil de la Figura IV.26.

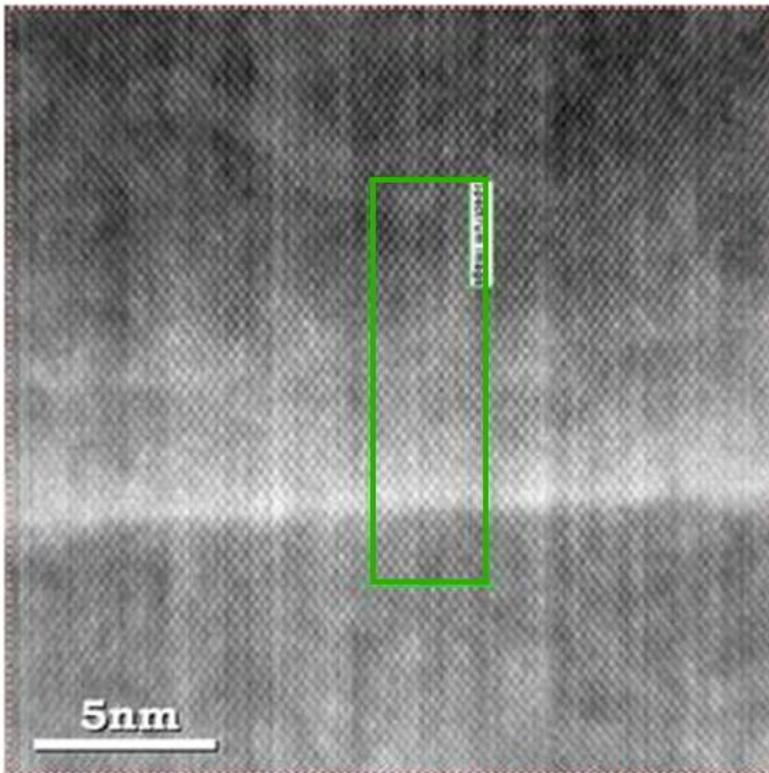


Figura IV.25: Imagen HAADF-STEM de una zona bidimensional de la muestra B12.

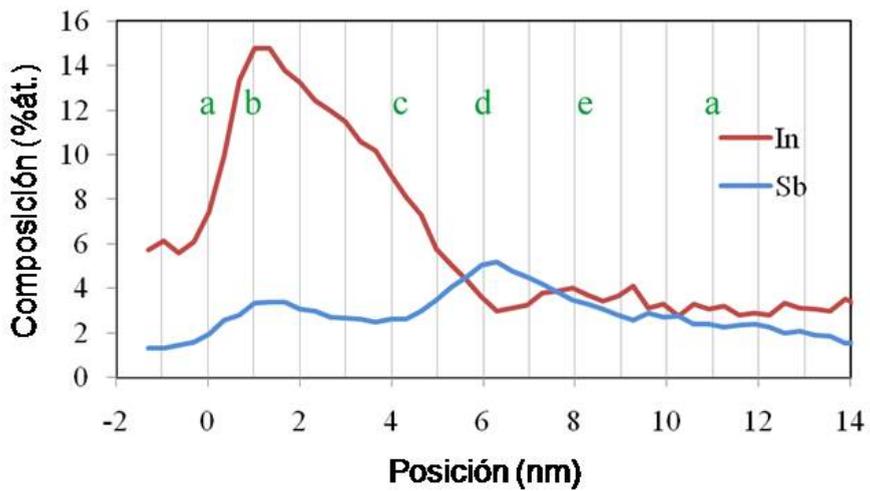


Figura IV.26: Perfiles de distribución de indio y antimonio recogidos en el área señalada en la imagen anterior.

Del mismo modo que en la muestra B6, para la muestra B12 se ha trazado el diagrama que describe la variación de composición en la heteroestructura (Figura IV.27). En esta muestra, también se observa que la parte inferior de la capa de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (incluida la capa de mojado) alcanza su máximo de concentración a un espesor de 1 nm, aproximadamente. En este caso, dado que la capa intermedia de GaAs es más gruesa, la composición de indio decae más lentamente (punto c) antes de la deposición de GaSb y, por tanto, la presencia del antimonio afecta menos al proceso de incorporación del indio. La cantidad de indio segregado en la superficie que queda después de la deposición de antimonio es inferior y, por tanto, la segunda capa de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ es más delgada y de menor contenido en indio, incluso teniendo en cuenta el error propio de las medidas de espectros EEL.

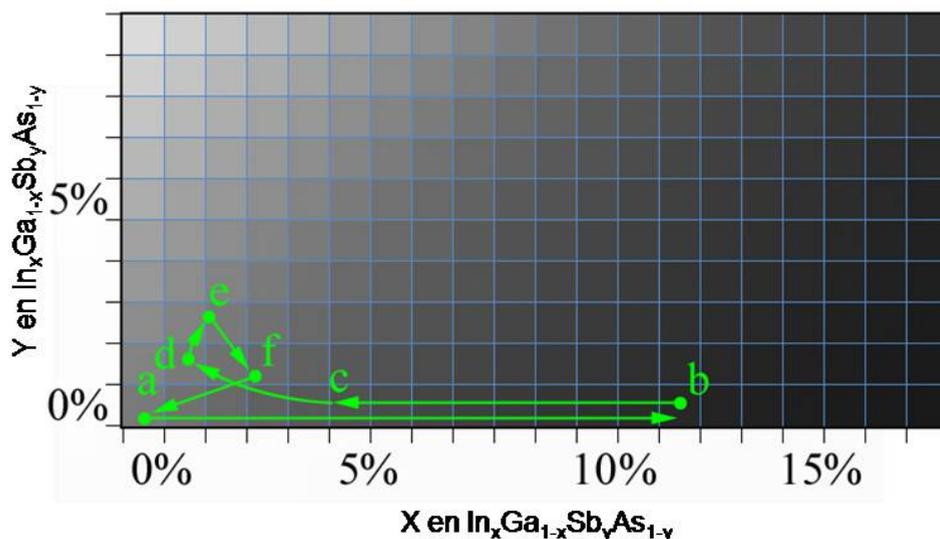


Figura IV.27: Diagrama de variación de composición de x e y en la aleación cuaternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ para la muestra B12.

Al igual que en la muestra B6, es posible verificar los resultados obtenidos con el citado método, con los perfiles de relación de intensidad obtenidos de imágenes DF g002 y HAADF-STEM, que se muestran en la Figura IV.28a y b, respectivamente. Así mismo, se han calculado los perfiles correspondientes a las imágenes en condiciones de DF g002, aplicando la Ecuación IV.4 en función de los datos de composición que se presentan en la Figura IV.26 y asumiendo la aproximación de Z^2 , para las imágenes de HAADF. En ambos casos,

existe un gran ajuste entre las imágenes experimentales y las simuladas.

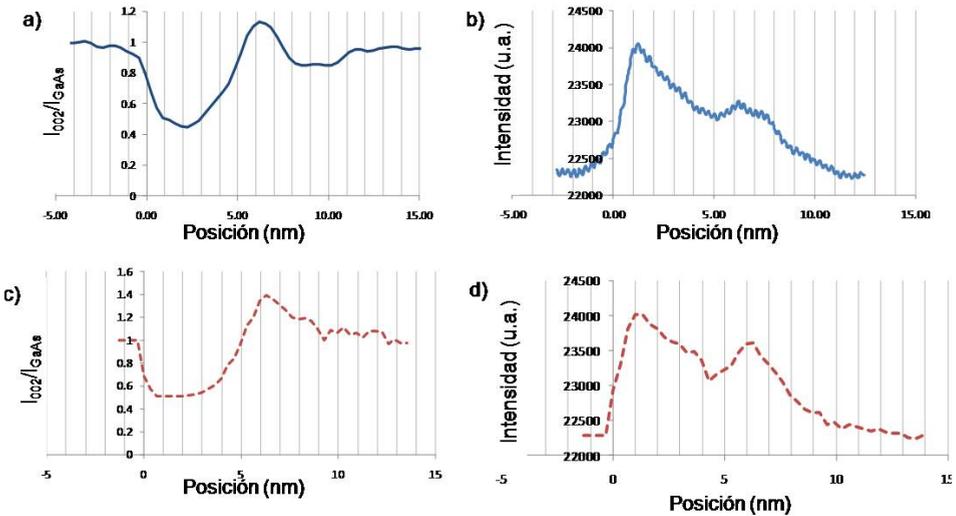


Figura IV.28: Perfil experimental de una imagen a) DF g002 y b) HAADF-STEM. Perfil simulado c) a partir de los factores de estructura para una imagen DF g002 y d) para una imagen HAADF-STEM en función de los resultados obtenidos, considerando la distribución de composición que se recoge en la Figura IV.27. Todos los perfiles se corresponden a la muestra B12.

Además de los perfiles de distribución de indio y antimonio mostrados, es posible representar estos datos como mapas de composición, en los que se observa con mayor claridad la distribución de los elementos implicados. Un ejemplo de los resultados obtenidos se puede observar en las Figura IV.29 y IV.30, en las que se recoge la distribución de composición en una zona con puntos cuánticos y capas bidimensionales (ambos figuras corresponden a la muestra B6). En las Figura IV.31 y IV.32 se muestran los mapas de distribución de composición correspondiente a un punto cuántico y capas bidimensionales para la muestra B12. En capas planas entre dos puntos cuánticos, las variaciones de composición pueden llegar a ser estimadas con mayor claridad. Por el contrario, en el punto cuántico los efectos de proyección hacen que la determinación de la composición sea menos precisa.

En el caso del punto cuántico (Figura IV.29) el antimonio se ha detectado fundamentalmente en el exterior, en la parte superior del mismo y sobre la capa de mojado, siguiendo la estructura de crecimiento de la muestra, pero con una concentración menor que la nominal. La mayor concentración de indio se detecta en el interior del punto cuántico. Tras la capa correspondiente a la aleación cuaternaria, es decir, la zona en la que aparece recogido el antimonio, se ha detectado una delgada capa de composición $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. En el caso de las capas bidimensionales (Figura IV.30), se ha observado una primera capa de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, la aleación cuaternaria y, finalmente, otra capa de esta misma aleación ternaria, pero con menor contenido en indio.

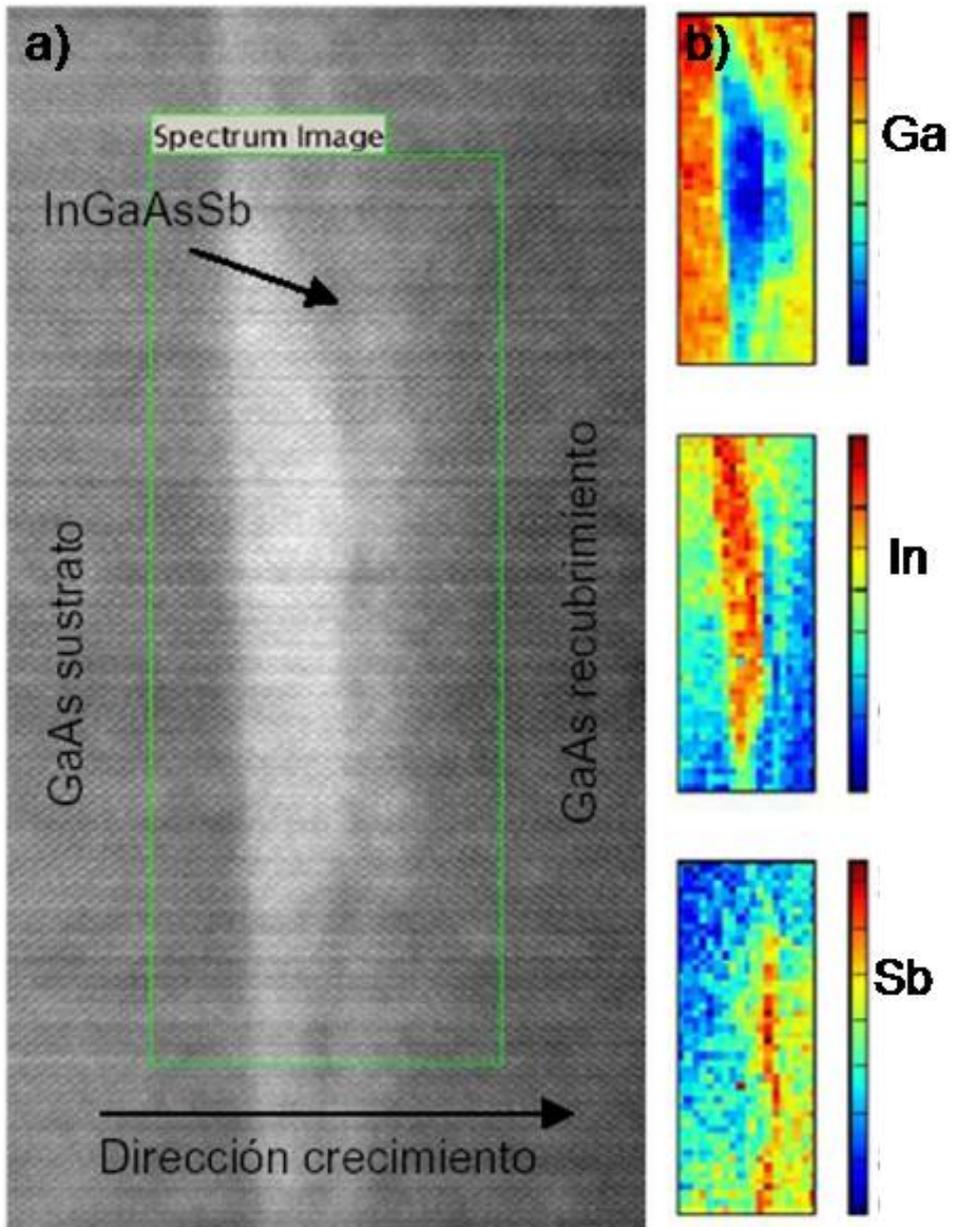


Figura IV.29: a) Imagen HAADF en la que se marca en color verde la zona rectangular de la que se han tomado los espectros EEL en un punto cuántico de la muestra B6 y b) mapas de composición extraídos de los espectros indicados en a).

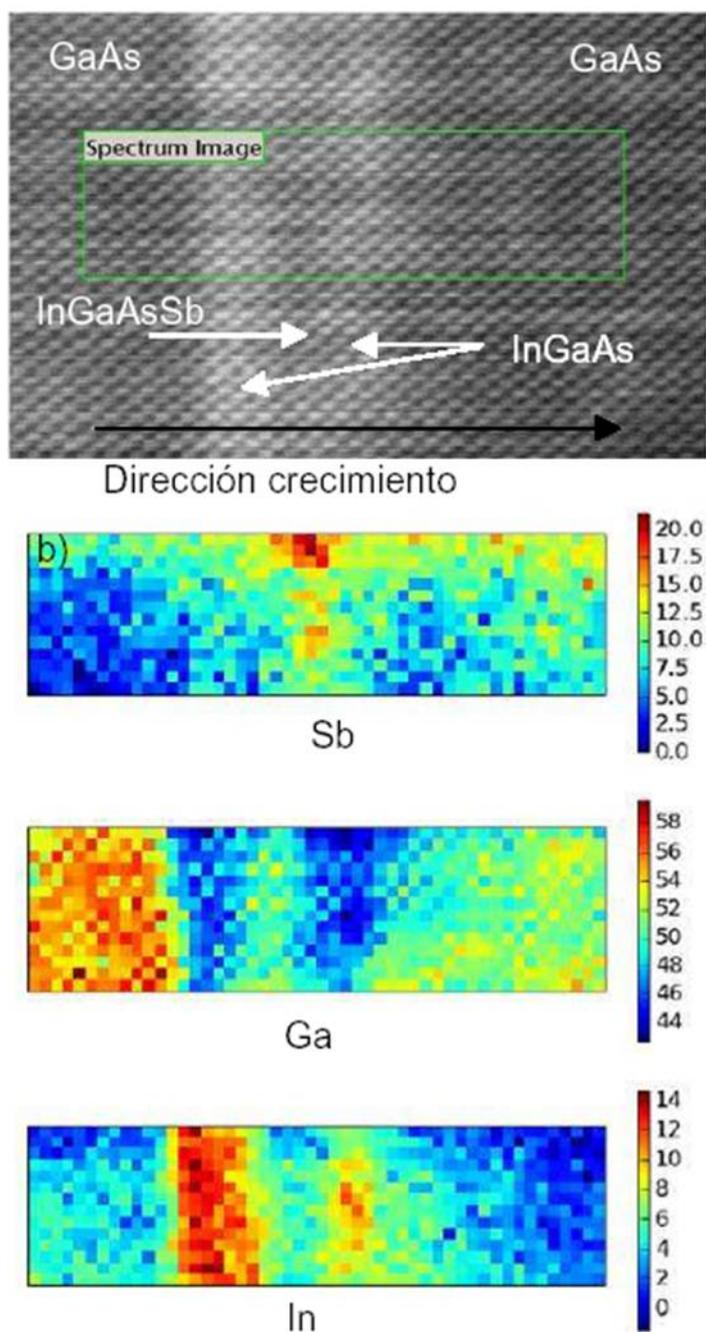


Figura IV.30: a) Imagen HAADF en la que se marca en color verde la zona rectangular de la que se han tomado los espectros EEL en capas bidimensionales de la muestra B6 y b) mapas de composición extraídos de los espectros indicados en a).

En el caso de la muestra B12, los resultados son muy similares tanto en el espectro adquirido sobre un punto cuántico (Figura IV.31) como sobre una capa bidimensional (Figura IV.32), es decir, sólo se detecta un máximo de indio ya que el espesor de la capa intermedia de GaAs es más gruesa, de forma que la composición de indio decae más lentamente, quedando más indio incorporado en la heteroestructura en esta primera etapa del crecimiento. Como se ha comentado anteriormente en el análisis llevado a cabo en capas bidimensionales en la muestra B12, dado que la capa intermedia de GaAs es más gruesa, la presencia de antimonio afecta menos al proceso de incorporación del indio. El indio segregado en superficie, una vez finalizada la deposición del GaSb es mucho menor y, por tanto, la formación de una segunda capa de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ no es claramente detectable mediante espectroscopía EEL. Sin embargo, se ha observado la presencia de una capa oscura muy delgada correspondiente a esta segunda capa de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ mediante DF g002.

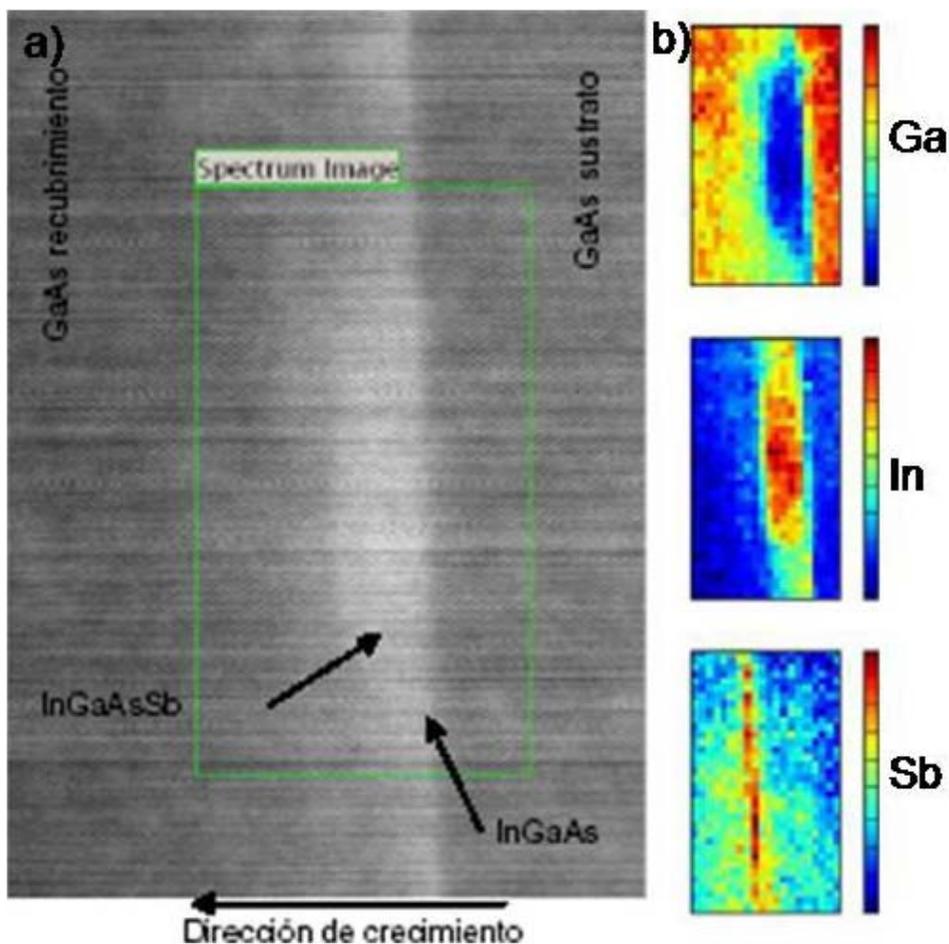


Figura IV.31: a) Imagen HAADF en la que se marca en color verde la zona rectangular de la que se han tomado los espectros EEL en un punto cuántico de la muestra B12 y b) mapas de composición extraídos de los espectros indicados en a).

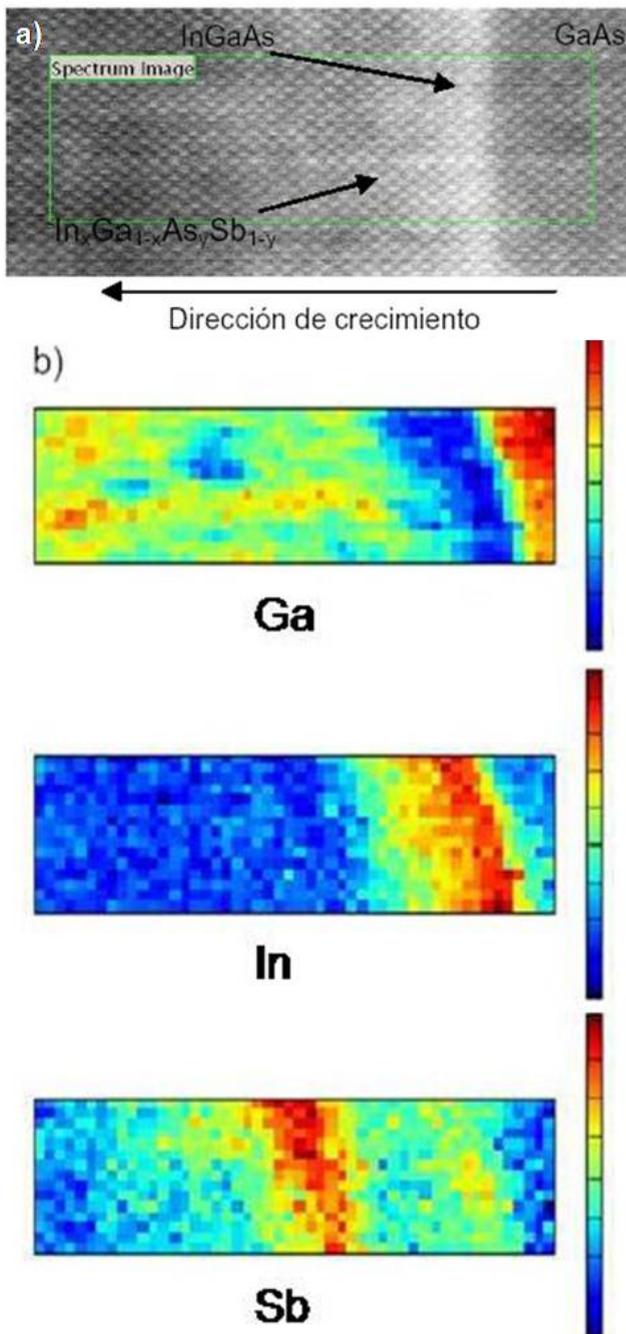


Figura IV.32: a) Imagen HAADF en la que se marca en color verde la zona rectangular de la que se han tomado los espectros EEL en una capa bidimensional de la muestra B12 y b) mapas de composición extraídos de los espectros indicados en a).

Si superponemos los mapas de composición se observa más claramente la distribución de elementos tanto en las capas como en los puntos cuánticos (Figura IV.33). En la capa bidimensional se puede ver la segregación del indio a lo largo de la capa intermedia de GaAs (color naranja), así como la continuación de la segregación por encima de la deposición de la capa de GaSb (capa naranja por encima de la azul). En el caso del punto cuántico de la muestra B12 (Figura IV.33b), el antimonio parece que se concentra encima de éste.

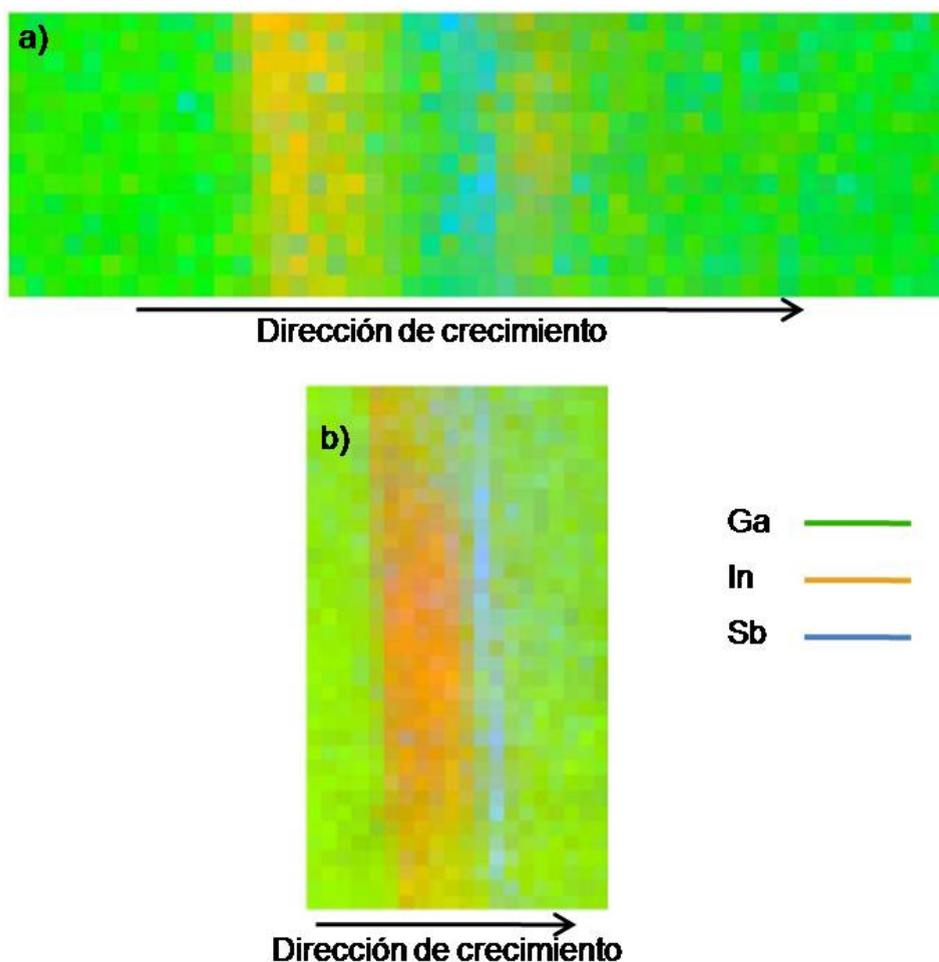


Figura IV.33: Superposición de mapas elementales a) capa bidimensional de la muestra B6 y b) punto cuántico de la muestra B12.

Aunque la muestra B3 no ha sido analizada detalladamente mediante EELS y HAADF-STEM como la B6 y B12, es posible

describir su nanoestructura únicamente con imágenes adquiridas en DF g002 (y basándonos en los resultados obtenidos en las muestras B6 y B12). En la imagen XTEM DF g002, correspondiente a esta muestra (Figura IV.15a), observamos que ésta presenta una apariencia muy similar a la de la muestra B6 (Figura IV.15b). Trazando un perfil sobre esta imagen (Figura IV.19a), como en la muestra B6 (Figura IV.19b) se observa la presencia de dos capas claramente más oscuras que el GaAs, que se pueden asociar a capas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ con un contenido en este elemento alrededor del 10%. En este caso, la capa superior es relativamente más oscura, lo que indicaría un mayor contenido de indio (como se recordará, en el caso de la muestra B6, la segunda capa de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ era relativamente más brillante que la primera). Entre las dos capas oscuras se ha observado una capa relativamente más brillante, a la que le corresponde una intensidad $I_{002}/I_{\text{GaAs}}=0,7$.

A partir de estos perfiles, ha sido posible trazar el diagrama en el que se muestra la variación de composición de la aleación cuaternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ para el caso de la muestra B3 (Figura IV.34).

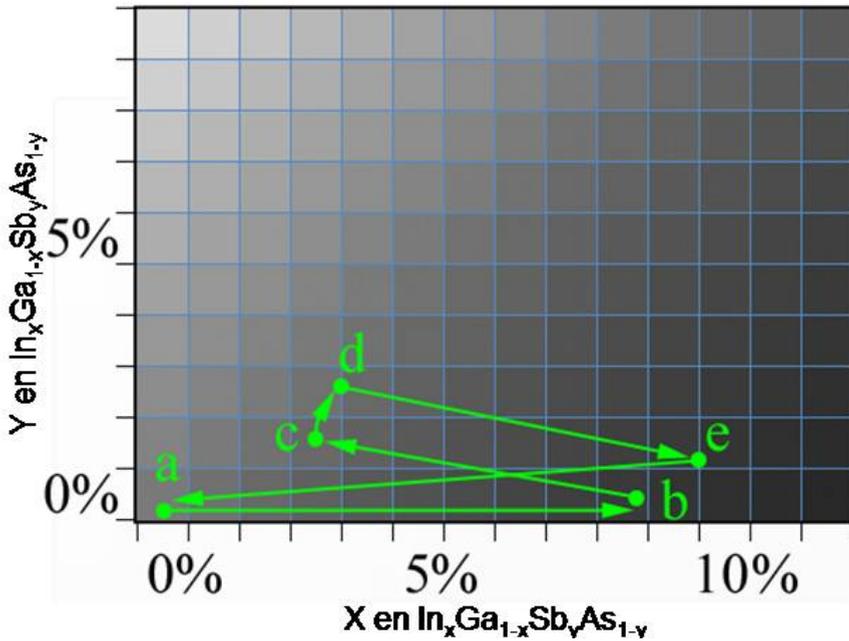


Figura IV.34: Diagrama de variación de composición de x e y en la aleación cuaternaria $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ para la muestra B3.

La unificación de las tres técnicas (DF g002, espectros EEL y HAADF) ha permitido obtener la distribución de indio y antimonio en la estructura. El análisis detallado de dichos resultados ha permitido identificar el papel bloqueante del antimonio sobre la incorporación de indio.

La aplicación del análisis ICA a espectros EEL ha permitido medir la composición presente, observándose que la concentración de antimonio que queda en la capa de GaSb no supera el 5-7%. En el caso del indio, la concentración tampoco es elevada, no superando el 10-15% en la propia capa de mojado de InAs.

Perfiles de composición

Considerando estos perfiles de composición, trazados sobre distintos tipos de imágenes, y los espectros EEL recogidos, podemos afirmar que el indio presente se ha segregado desde la capa de mojado hacia la capa de recubrimiento de GaAs generando una aleación ternaria entre estos elementos, de composición decreciente en indio, a medida que se aleja de la capa de mojado de InAs. Si analizamos la segregación del indio, existe una extensa bibliografía en la que se recoge su alto grado de segregación para heteroestructuras crecidas por MBE, así como diversos modelos de estudios de segregación [28,232,233,234]. Uno de los modelos más ampliamente utilizados fue definido por Muraki y colaboradores [135,136]. Este modelo establece una relación simple para calcular la cantidad de indio flotante o segregado, en función del coeficiente de segregación, R. Para ello, se asume que una fracción de átomos de indio de la monocapa más superficial, en el caso de las heteroestructuras estudiadas nos referimos a la capa de mojado, se segrega hacia la monocapa superior. La restante porción de átomos, $1-R$, queda retenida en la capa. La composición de indio en la capa n, se define de acuerdo a la expresión:

$$\begin{aligned}
 x_n &= x_o(1-R^n) && \text{para } (1 < n < N; \text{ capa activa}) \\
 x_n &= x_o(1-R^n)R^{n-N} && \text{para } (n > N; \text{ capa intermedia})
 \end{aligned}$$

Ecuación IV.6

en la que x_0 es la concentración inicial de indio, x_n es la concentración de indio en la capa n y N el número de monocapas de indio depositadas (composición nominal). R se define como la probabilidad de segregación, es decir, la probabilidad de que una fracción de átomos se segreguen hacia la capa superficial, en función de la longitud de segregación, λ , que se ha obtenido en la referencia citada a través de espectroscopía de masa de iones secundarios (en inglés, Secondary-Ion Mass Spectroscopy, SIMS), usando la relación $R = \exp(-d/\lambda)$, donde d es la mitad del parámetro reticular⁴. La longitud de segregación disminuye al descender la temperatura de crecimiento para presiones de arsénico tanto altas como bajas debido a que, durante la segregación superficial, el intercambio de átomos entre la superficie y el material masivo está cinemáticamente limitado a temperaturas reducidas [135].

Una modificación del modelo de segregación de Muraki ha sido propuesta por Luna y colaboradores [235], en el que se calcula la longitud de segregación del indio basándose en funciones sigmoideas que parecen dar un mejor ajuste a datos experimentales sobre todo en las zonas próximas a las intercaras. La ecuación básica de este modelo es:

$$X_n = \frac{X_0}{1 + e^{-\left(n + \frac{N_W}{2}\right)/L}} \quad \text{para } n < 0 \quad \text{Ecuación IV.7a}$$

$$X_n = X_0 - \frac{X_0}{1 + e^{-\left(n - \frac{N_W}{2}\right)/L}} \quad \text{para } n > 0 \quad \text{Ecuación IV.7b}$$

donde n es el número de monocapas, x_0 es la concentración inicial de indio, x_n es la concentración de indio en la capa n , N_W el número de monocapas de indio depositadas (composición nominal) y L es la longitud de segregación.

Para aplicar ambos modelos es necesario conocer parámetros básicos como x_0 , n y R o L , según el modelo que se utilice. Estos dos

⁴ Muraki y colaboradores [135] identifican d como la mitad del parámetro reticular para el caso concreto de InGaAs (001). Esta definición se podría hacer extensible a otros sistemas como la distancia de cada monocapa en relación al volumen de la celda unidad.

últimos parámetros se suelen obtener mediante simulación o de forma experimental, como es nuestro caso. Se han aplicado ambos modelos de segregación, sobre zonas de capas bidimensionales, a las muestras de la serie B, ya que la estructura de las mismas es similar a la utilizada en los modelos citados (GaAs sobre puntos cuánticos de InAs). De esta forma, podemos conocer qué modelo se ajusta mejor al fenómeno de segregación observado en los sistemas estudiados.

Para realizar una primera aproximación de los modelos de segregación, hemos considerado los valores teóricos derivados del crecimiento de las muestras de la serie B: $x_0 = 100\%$, $N = 2,2$ MC, $R = 0,892$ para la zona de InAs y $R = 0,886$ para la zona de GaAs. Ambos valores se han determinado para la temperatura de crecimiento de las muestras analizadas, de acuerdo con los perfiles de SIMS de Muraki [135]. Para el modelo de ajuste sigmoidal se ha considerado $L = 1,5$ MC. Ambos perfiles de segregación se muestran en la Figura IV.35. En esta imagen se observa el perfil decreciente del indio debido a su segregación a lo largo del GaAs depositado sobre la capa de mojado. Para las muestras analizadas en este epígrafe (capa intermedia de GaAs) sobre la capa de InAs, se han depositado 3, 6 y 12 MC de GaAs (5, 8 y 15 MC según la gráfica). Considerando los modelos de segregación, en el caso de la muestra con 12 MC de capa intermedia, la concentración de indio presente es muy baja, prácticamente nula mientras que para 6 MC los resultados son diferentes según los distintos modelos utilizados.

Si comparamos estos modelos de segregación con los perfiles de composición pertenecientes a las muestras estudiadas, por ejemplo las muestras B6 y B12 (Figura IV.21 y IV.26, respectivamente), éstos quedan mejor representados por el modelo de Muraki. Es posible conseguir un mejor ajuste entre los datos teóricos deducidos del modelo de Muraki y los experimentales, mediante el ajuste del coeficiente R a los perfiles de composición observados a partir de los datos obtenidos tras la aplicación de técnicas analíticas. Por ejemplo, para el caso de la muestra B6 y refiriéndonos a la segregación de indio de la capa de mojado depositado, el coeficiente R que hace que el perfil de Muraki se ajuste al obtenido experimentalmente es $R = 0,8$ (línea roja de la gráfica). Esto implica que el grado de segregación es bajo, lo cual no es coherente con los datos observados. Teniendo en

cuenta este coeficiente de ajuste, podemos decir que aunque el indio parece segregarse siguiendo la tendencia del modelo propuesto por Muraki, no se puede afirmar que se cumple este modelo ya que el coeficiente R que permite un buen ajuste no representa el grado de segregación observado por otros autores en los sistemas estudiados.

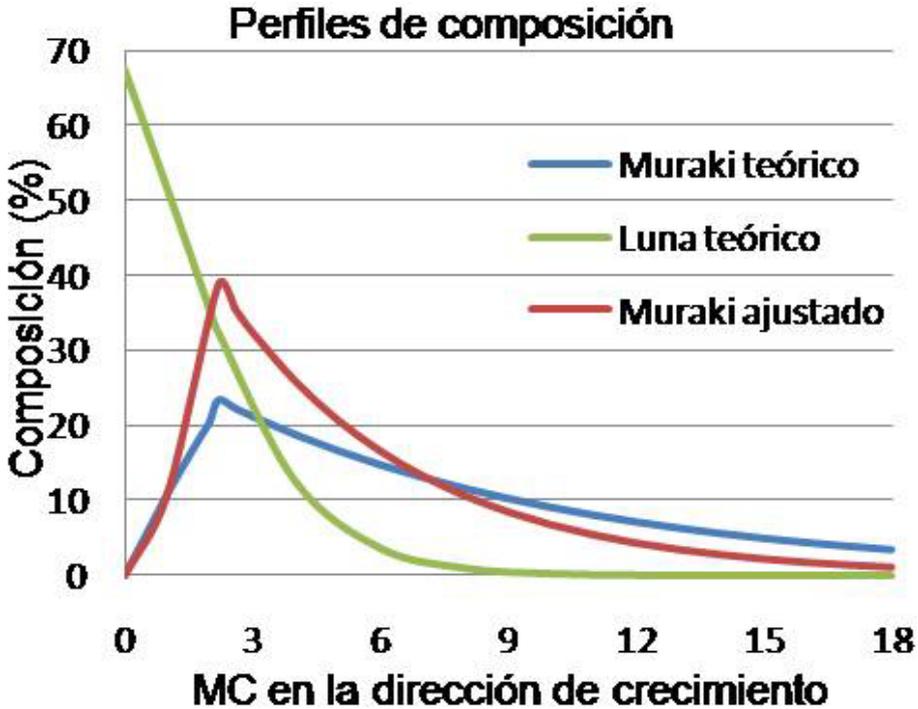


Figura IV.35: Modelos de segregación de indio siguiendo los parámetros de ajuste indicados para las muestras de la serie B.

Este mismo modelo de segregación puede ser aplicado a la segunda capa de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ detectada tras la deposición de la capa de GaSb en el caso de la muestra B3 y B6. En este caso, la composición de partida sería la máxima detectada en la citada capa y se calcularía el coeficiente de segregación que mejor ajusta.

Respecto a la segregación de antimonio, Schowalter y colaboradores [32] afirman que también se puede ajustar al modelo de Muraki, aunque hay que tener en cuenta que la concentración de antimonio en la capa de deposición no supera el 20%, debido a la alta segregación de este elemento, demostrando la alta volatilidad del mismo, en condiciones similares de crecimiento a las de las muestras

estudiadas. En la Figura IV.36 se representa la curva de ajuste de segregación del antimonio al modelo de Muraki, tanto para una concentración de partida del 100% como para el 20% teórico máximo citado. De acuerdo con los perfiles de composición (Figura IV.21 y IV.26, correspondientes a las muestras B6 y B12, respectivamente) se puede observar que la variación de composición del antimonio sigue una tendencia similar a la descrita de acuerdo a Muraki (20% máximo), que podría servir para estimar la composición resultante.

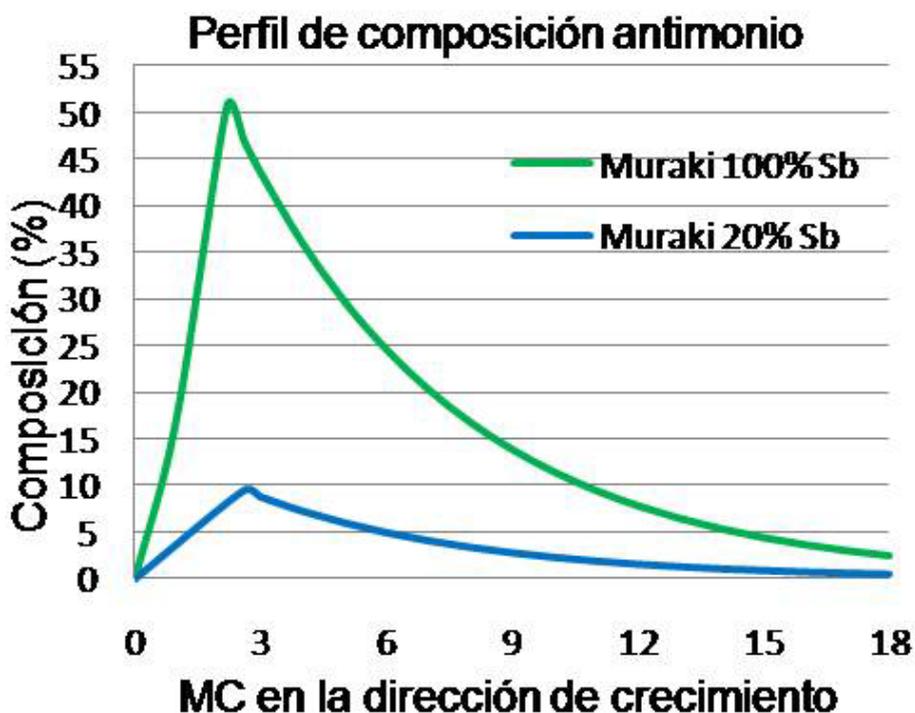


Figura IV.36: Modelo de segregación para el antimonio.

En cuanto al intercambio de átomos arsénico-antimonio observado durante el crecimiento de la capa de GaSb y de GaAs, hay dos posibles razones que lo justifican. Por un lado, la alta tasa de crecimiento V/III, que hace que un remanente de antimonio quede en la cámara de crecimiento cuando se empieza a depositar arsénico. Esta fracción de antimonio se quimiabsorbe junto con el GaAs siguiendo el conocido *efecto memoria*. Por otro lado, el fenómeno de segregación de ternarios III-V, creándose la llamada capa flotante.

Los cambios que se producen en la forma y composición de los puntos cuánticos de InAs durante la deposición de la capa de recubrimiento de GaAs están relacionados con la cinética de crecimiento de esta capa, que implica la difusión del indio y las reacciones de intercambio superficial indio-galio, procesos inherentes al crecimiento por MBE. Una vez que éstos están completamente cubiertos, cesan los fenómenos de intercambio. Este espesor de recubrimiento permite la observación de fotoluminiscencia, indicando que los puntos cuánticos son insensibles a los efectos de recombinación superficiales [130]. En el caso de la muestra B12, que es la de mayor espesor de capa intermedia, ésta tan sólo alcanza 3,39 nm, por lo que los nanomotivos están inmersos en continuos procesos de intercambio atómico que afectan directamente a la morfología y composición de los mismos.

Comparando la muestra A con las muestras de la serie B, se observa cómo la inserción de la capa intermedia de GaAs conduce a un truncamiento de la altura de los puntos cuánticos. No obstante, para espesores de la capa intermedia suficientemente grandes, éstos parecen recuperar altura. Con esta observación podemos afirmar que los puntos cuánticos han sufrido un efecto adicional durante el recubrimiento. Aunque es un hecho que la capa de GaAs produce una alteración en la morfología de los puntos con respecto a la de GaSb, para el caso de las muestras B3 y B6, la parte superior de los puntos cuánticos no está totalmente cubierta, facilitándose la difusión de indio por la parte superior de éste y su mezcla con la capa de GaAs y la capa de GaSb. Cuando el espesor de la capa de recubrimiento alcanza 12 MC, se reduce el contacto de los puntos cuánticos con la capa de GaSb (mayor protección de la capa intermedia de GaAs), de forma que se dificulta el intercambio con los átomos de indio del punto cuántico, contribuyendo al cambio de la morfología al mismo tiempo que se consigue aumentar la altura. La capa de GaSb, a pesar de no haberse depositado directamente sobre los puntos cuánticos, contribuye en gran medida a la morfología final, sobre todo por los fenómenos de difusión asociados al alto carácter segregante del antimonio.

En resumen, la combinación de diversas técnicas de análisis ha permitido conocer la distribución de composición en esta serie de muestras. Las medidas obtenidas a partir de espectros EEL junto con

la información derivada de los perfiles de composición corroboran los datos de composición estimados a partir de las diversas técnicas aplicadas, en las que se observaba la formación de una aleación cuaternaria de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ debido a la deposición de GaSb cuando aún hay indio segregándose. Además, se ha comprobado que la capa intermedia de GaAs no impide la formación de la aleación citada, aunque sí contribuye a que una cantidad muy elevada de indio se segregue a lo largo de dicha capa cuando ésta tiene un espesor de 12 MC de GaAs, de forma que no se detecta indio tras la deposición de la capa de GaSb.

IV.2.2.2. Efecto de la presencia de la capa intermedia de GaAs sobre la calidad cristalina de las muestras de la serie B

Conocida la composición de las muestras de la serie B, se puede analizar la calidad cristalina de estos sistemas y relacionar el origen de las imperfecciones con la distribución de composición observada, que difiere de la nominal.

Las imágenes en vista superficial han revelado la presencia de defectos que se han caracterizado de acuerdo con el criterio de invisibilidad. La diferencia de estructura entre la muestra A y las de la serie B hace que las imperfecciones cristalinas halladas sea distintas. Al introducir la capa intermedia de GaAs no se han detectado la presencia de defectos ovales ni las franjas de moiré, presentes en la muestra A. La presencia de la capa intermedia de GaAs parece evitar el crecimiento incontrolado de los puntos cuánticos, origen de gran parte de los defectos hallados en la muestra A. Principalmente, se han encontrado dos tipos de imperfecciones en la red cristalina de esta serie de muestras: lazos de dislocación y fallos de apilamiento.

Lazos de dislocación

Los lazos de dislocación se generan cuando la energía de deformación alcanza un valor crítico en sistemas tensionados [184] o por coalescencia de defectos puntuales, vacantes o intersticiales [97]. Básicamente, consisten en una dislocación cuya línea se cierra sobre sí misma, frecuentemente en forma circular, aunque también pueden ser observados en forma triangular [236].

Los lazos se clasifican en perfectos e imperfectos. En los primeros, los átomos quedan en posiciones equivalentes a las originales tras haberse producido el deslizamiento de los mismos debido a la dislocación. En este caso el vector de Burgers que los caracteriza es el mismo que en las dislocaciones perfectas, $\mathbf{b} = 1/2 \langle 110 \rangle$. En los lazos imperfectos o de Frank se produce una modificación en la secuencia regular de apilamiento de la estructura del material. Dentro de éstos se puede distinguir entre los denominados extrínsecos, que están formados por la inserción de un plano extra en el material, y los intrínsecos, formados por planos vacantes. El vector de Burgers de los lazos imperfectos, tanto extrínsecos como intrínsecos, es del tipo $\mathbf{b} = 1/3 \langle 111 \rangle$. Este vector de Burgers es perpendicular al plano del lazo y, por tanto, a la línea de dislocación.

Para la caracterización de los lazos de dislocación, se ha recogido una serie de imágenes en condiciones de haces débiles, por la mayor resolución que ofrecen, y en diferentes reflexiones, permitiendo apreciar la existencia de lazos de dislocación que se anulan bajo la reflexión $\bar{2}20$ (Figura IV.37c), donde sólo es posible ver algunos indicios de contraste que marcan la existencia de un lazo. Aplicando el criterio de invisibilidad a esta serie de imágenes, para las distintas reflexiones y los vectores característicos de los lazos, observamos que el criterio se cumple para los vectores $\mathbf{b} = 1/3 [111]$ ó $\mathbf{b} = 1/3 [11\bar{1}]$ (Tabla IV.6). Por tanto, se trata de lazos imperfectos de Frank cuya formación se asocia a la presencia de fallos de apilamiento en el material. Estos lazos suelen ser perpendiculares al plano en el que se encuentran y son típicos de estructuras FCC, en la que los lazos de dislocación se ubican en los planos $\{111\}$ y se mueven por deslizamiento a lo largo de éstos, que son los de menor energía. Por ello presentan forma triangular al observarlos en PVTEM, como se muestra en la Figura IV.37.

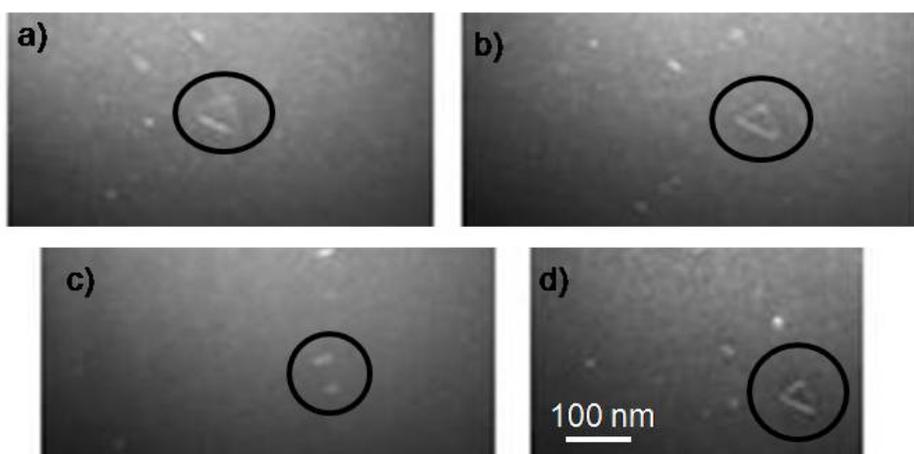


Figura IV.37: Imágenes PVTEM WB a) $g\ 200$, b) $g\ 020$, c) $g\ 220$ y d) $g\ 220$ en la muestra B3. La escala es común a todas las imágenes.

Tabla IV.6: Criterio de invisibilidad de los lazos de dislocación.

$\mathbf{b} \backslash \mathbf{g}$	$\mathbf{g}\ 200$	$\mathbf{g}020$	$\mathbf{g}\ 220$	$\mathbf{g}\ 2\bar{2}0$
$1/3[111]$	$-2/3$	$2/3$	0	$-4/3$
$1/3[\bar{1}11]$	$2/3$	$2/3$	$4/3$	0
$1/3[1\bar{1}1]$	$-2/3$	$-2/3$	$-4/3$	0
$1/3[11\bar{1}]$	$-2/3$	$2/3$	0	$-4/3$

Estos mismos lazos de dislocación se han observado en las muestras B6 y B12 produciéndose la extinción en la misma reflexión, $g\ 220$, lo que satisface el criterio de invisibilidad para el mismo vector de Burgers que la muestra B3 ($\mathbf{b} = 1/3 [111]$ ó $\mathbf{b} = 1/3 [11\bar{1}]$). Dado que el mismo tipo de defectos se ha hallado en las tres muestras de esta serie podemos decir que la variación del espesor de la capa intermedia de GaAs no afecta al tipo de defecto que se origina aunque sí a la densidad de los mismos, observándose una reducción de la densidad en la muestra B12 (Tabla IV.7). La menor presencia de defectos a medida que aumenta el espesor de la capa intermedia de GaAs puede ser asociada a la menor tensión generada en la heteroestructura por la introducción de esta capa intermedia. El sistema constituido por puntos cuánticos de InAs/capa de GaAs/capa de GaSb genera tensión en la estructura que originará defectos

durante el proceso de relajación. A medida que el punto cuántico comienza a cubrirse por la capa intermedia de GaAs la tensión es menor y, por tanto, durante la relajación del sistema hay menos posibilidades de generación de defectos dada la menor necesidad de liberar tensión.

Tabla IV.7: Densidad de defectos en las muestras de la serie B.

MUESTRA	Valor promedio de densidad de defectos (cm ⁻²)	Dispersión (cm ⁻²)
B3	$3,2 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^8$
B6	$4,2 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^7$
B12	$1,0 \cdot 10^6$	$0,8 \cdot 10^6$

Fallos de apilamiento

En sistemas con puntos cuánticos los fallos de apilamiento suelen aparecer en las zonas cercanas o sobre los extremos de los mismos, para relajar parte de la tensión a la que se ven sometidas esas zonas por efecto del desajuste reticular. Estos defectos suelen estar asociados a dislocaciones parciales denominadas de medio lazo [180]. En los sistemas en estudio, el desajuste reticular que se genera al crecer diferentes aleaciones epitaxialmente, como son GaAs, InAs y GaSb, en esta serie de muestras, puede originar fallos de apilamiento. En muchos casos, la generación de este tipo de imperfección cristalina puede asociarse a un desajuste térmico entre los diversos compuestos binarios.

Los fallos de apilamiento observados se encuentran ubicados cercanos a la capa de mojado de InAs o en la capa de recubrimiento de los puntos cuánticos, en un área próxima al GaAs de recubrimiento. En la micrografía de la Figura IV.38, se observa una imagen de la muestra B12, en la que se distinguen dos fallos de apilamiento. En la parte inferior de dicha imagen se observa cómo el defecto está ubicado en la capa de mojado de InAs y se extiende a lo largo de la capa intermedia de GaAs que, de acuerdo con los análisis realizados, se trata de una aleación de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ de contenido decreciente en indio. Los fallos conectados a esta intercara parecen quedar limitados a esta capa, propagándose a lo largo de las direcciones $[0\bar{1}\bar{1}]$ y $[0\bar{1}1]$ [208].

En la zona superior de la imagen, se observa otro fallo de apilamiento, que se propaga hasta la capa de GaAs de recubrimiento.

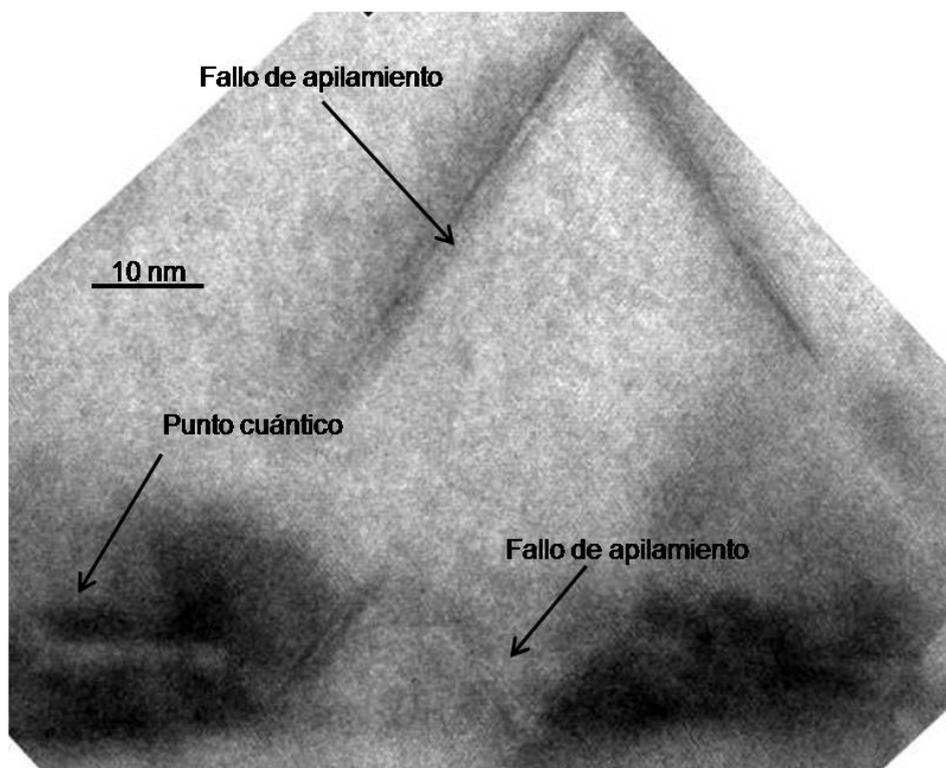


Figura IV.38: Imagen en eje de zona [110] de la muestra B12.

De acuerdo con los defectos observados, se podría decir que la inserción de la capa intermedia de GaAs, previa a la deposición de la capa de GaSb, influye sobre la calidad cristalina de la muestra, ya que su presencia reduce la densidad de defectos observados. Además, el aumento del tamaño de los puntos cuánticos permite acercarse más a la emisión requerida para la fabricación de dispositivos a partir de heteroestructuras como las estudiadas.

IV.2.3. Irradiación de puntos cuánticos de InAs con antimonio

Continuando con el estudio de la inserción de antimonio sobre puntos cuánticos de InAs, se ha evaluado el efecto de irradiación posterior al crecimiento de las nanoestructuras, para distintas condiciones de presión y temperatura en las que este flujo es

depositado. Concretamente, la muestra C1 ha sido sometida a un flujo de antimonio a una presión de $3,3 \cdot 10^{-6}$ mbar y una temperatura de 520 °C y la muestra C2 a $4 \cdot 10^{-7}$ mbar y 460 °C, en ambos casos durante 10 segundos. Además, para disponer de un sistema de referencia, se ha estudiado otra muestra con estructura análoga a las anteriores, pero habiéndose introducido un flujo de arsénico en lugar de antimonio, también durante 10 segundos sobre los puntos cuánticos de InAs antes del recubrimiento final con GaAs (muestra C0) (ver esquema de referencia en la Figura IV.1). Estas muestras nos han permitido estudiar las diferencias existentes entre la inserción del antimonio en forma de capa de GaSb (muestras serie B) o como flujo irradiado.

Las imágenes XTEM DF g002 adquiridas en las muestras C0, C1 y C2 (Figura IV.39) presentan, entre el sustrato y el recubrimiento de GaAs, una capa simple de puntos cuánticos de InAs que se caracterizan por su núcleo brillante, rodeado de una zona más oscura.

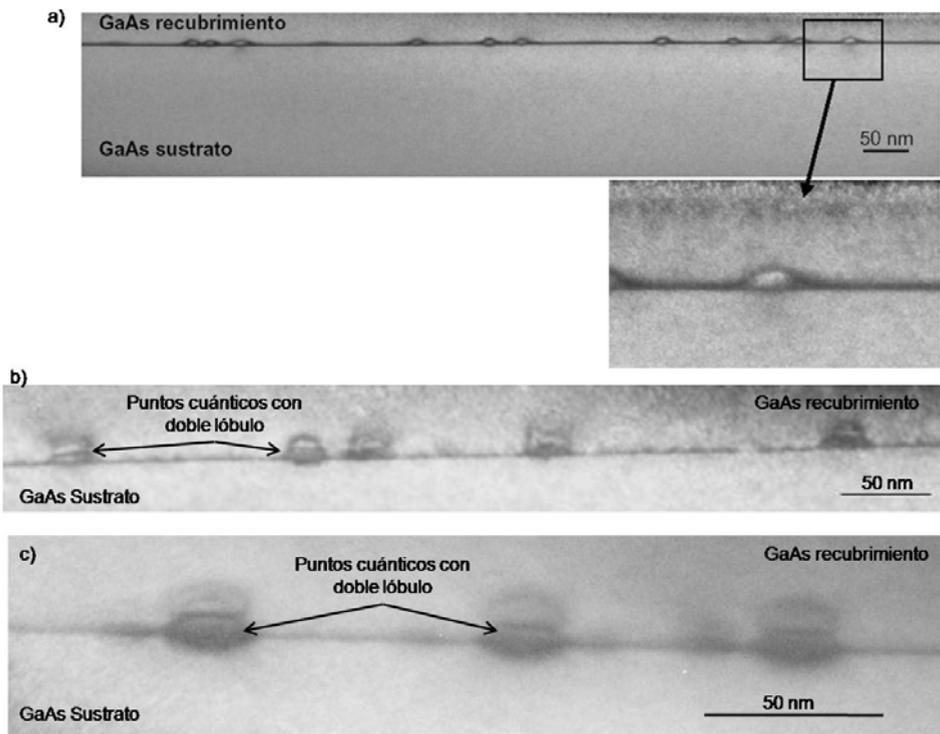


Figura IV.39: Imágenes XTEM DF g002 de las muestras a) C0, b) C1 y c) C2.

Al igual que la muestra A, en las muestras C1 y C2 hay una zona claramente definida sobre el punto cuántico y que puede asemejarse a un lóbulo. El estudio de estos dobles lóbulos se ha completado mediante imágenes adquiridas con detector anular de alto ángulo en campo oscuro. Dado que esta técnica se caracteriza porque la intensidad de las imágenes depende directamente del número atómico de la zona analizada, las imágenes HAADF serán más brillantes en el núcleo de los puntos cuánticos, asociándose a la presencia de indio y/o antimonio, que son los elementos más pesados. Estos dobles lóbulos sólo se han observado en los puntos cuánticos directamente en contacto con antimonio, bien en forma de capa de GaSb o irradiados con este elemento.

A partir de las imágenes de HAADF se han trazados perfiles que permiten observar la variación de la intensidad al atravesar los puntos cuánticos. Estos cambios pueden ser relacionados con la variación de composición. El análisis de los mismos (Figura IV.40) permite estimar la variación en el contenido de antimonio en la muestra, además de distinguirse el doble lóbulo de los puntos cuánticos. El perfil muestra una disminución de intensidad justo en medio del punto cuántico, donde se observa el cambio de contraste. La mayor intensidad en la zona superior se asocia a una mayor riqueza en antimonio y/o indio, aunque no sería posible diferenciarlos con exactitud debido a la similitud de número atómico. Conforme a la estructura de las muestras cabe esperar que el núcleo del punto cuántico sea más rico en indio y el segundo lóbulo en antimonio. Este mismo tipo de perfil se ha obtenido para la muestra C2.

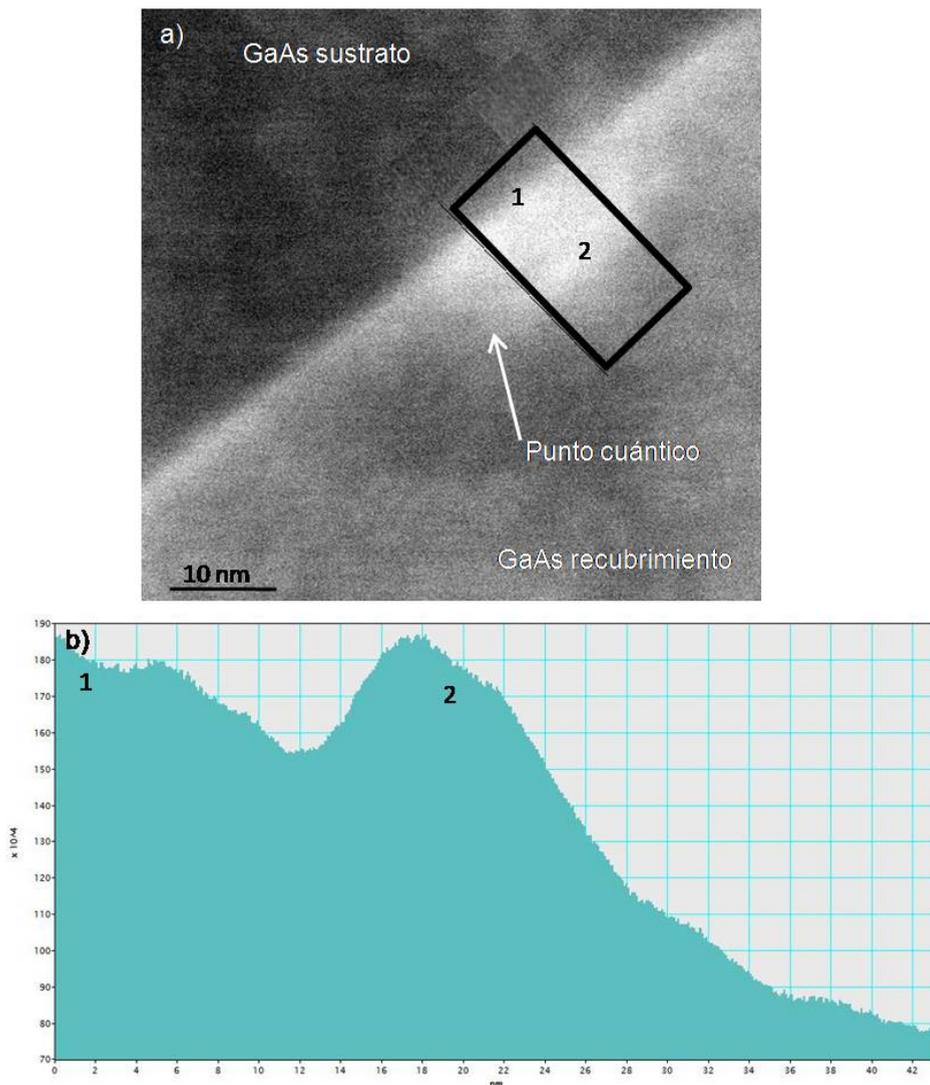


Figura IV.40: a) Imagen HAADF de la muestra C1 y b) perfil de intensidad a lo largo del eje mayor del rectángulo representado en a).

El tamaño de los puntos cuánticos se ha medido a partir de imágenes en vista superficial y sección transversal, resumiéndose las medidas en la Tabla IV.8. Teniendo en cuenta el doble lóbulo de los puntos cuánticos, se ha definido h_1 como la altura total promedio del punto cuántico y h_2 como la altura promedio del citado lóbulo. La presencia del flujo de antimonio sobre la capa de mojado de InAs y los puntos cuánticos implica un aumento de la altura éstos, al mismo tiempo que aparece este segundo lóbulo, no observado cuando la

muestra ha sido sometida a flujo de arsénico. La muestra crecida a mayor temperatura y presión de flujo de antimonio presenta puntos cuánticos de mayor altura. Esta diferencia de tamaños está directamente relacionada con el intercambio atómico. La presencia de un mayor contenido en antimonio disminuye la tendencia del indio a difundirse hacia el exterior del punto cuántico.

Así mismo, un mayor flujo hace más probable la inserción de antimonio en el nanomotivo, lo cual también contribuye al aumento de la altura de los mismos. Resultados similares han sido observados por Rihani y colaboradores [237], quienes han observado un aumento de tamaño de puntos cuánticos de InAs al aumentar el contenido en antimonio por irradiación de los nanomotivos con este elemento.

Tabla IV.8: Dimensiones de puntos cuánticos de las muestras de la serie C.

MUESTRA	Altura puntos cuánticos (h_1) (nm)	Dispersión altura (nm)	Altura puntos cuánticos (h_2) (nm)	Dispersión altura (nm)	Ancho base puntos cuántico (nm)	Dispersión anchura (nm)
C0	8,5	2,0	--	--	26,5	3,0
C1	13,9	2,0	6,8	1,0	21,1	2,0
C2	11,5	2,0	5,7	1,0	21,5	2,0

Esta diferente morfología entre las muestras irradiadas con flujo de arsénico o antimonio se ha observado con claridad al formar la imagen a partir de la posición del máximo de la señal del plasmón, siguiendo la metodología descrita en el capítulo III de la presente memoria de tesis doctoral (Figura IV.41). Además de la influencia en la composición de los puntos cuánticos, los fenómenos relacionados con la tensión/deformación en los mismos contribuyen a un cambio en la forma de los nanomotivos. La influencia de estos fenómenos en la morfología de los puntos cuánticos es detallada en el apartado IV.3 del presente capítulo.

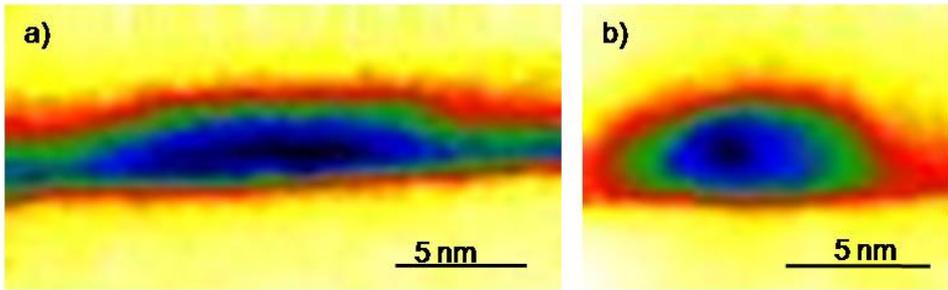


Figura IV.41: Imagen de la morfología de un punto cuántico extraído de la señal del plasmón de las muestras a) C0 y b) C1.

Comparando estos resultados con los obtenidos en la muestra A, en la que el antimonio también está directamente en contacto con los puntos cuánticos, aunque en forma de capa de GaSb, observamos que la altura es algo mayor en esta serie de muestras, mientras que el ancho de la base es del mismo orden. La acumulación del antimonio en la zona superior del punto cuántico contribuye al incremento de la altura de los mismos, aumentando la tendencia a difundirse hacia el interior del mismo. Este efecto se ve disminuido en el caso de la presencia de una capa intermedia de GaAs como hemos observado en las muestras de la serie B, ya que dicha capa comienza a proteger al nanomotivo, al mismo tiempo que la difusión de indio hace que decrezcan.

En el caso de la muestra sometida a flujo de arsénico (muestra C0), la longitud de la base es similar a la medida en las muestras en que la capa de mojado está cubierta de una capa intermedia de GaAs (muestras de la serie B). En cuanto a la altura de los puntos cuánticos, éstos son del orden de 2 nm más altos, por término medio. En sistemas similares recogidos en la bibliografía [174], puntos de InAs(Sb) sometidos a distintos flujos de antimonio, también se detecta una disminución de la altura y ancho de los puntos cuánticos al aumentar el flujo de antimonio. Esta variación de tamaño se atribuye al efecto surfactante que afecta al crecimiento de los mismos, como se ha comentado durante el análisis de la muestra A y las de la serie B.

Durante la caracterización estructural de estas muestras no se han observado imperfecciones cristalinas destacables, tan sólo algunos defectos aislados como el fallo de apilamiento que se muestra en la micrografía de la Figura IV.42a, correspondiente a la muestra C0,

y la dislocación observada en la muestra C1 (Figura IV.42b). Dada la baja densidad en la que son observados estos defectos, del orden de 10^7 cm^{-2} , se consideran poco significativos.

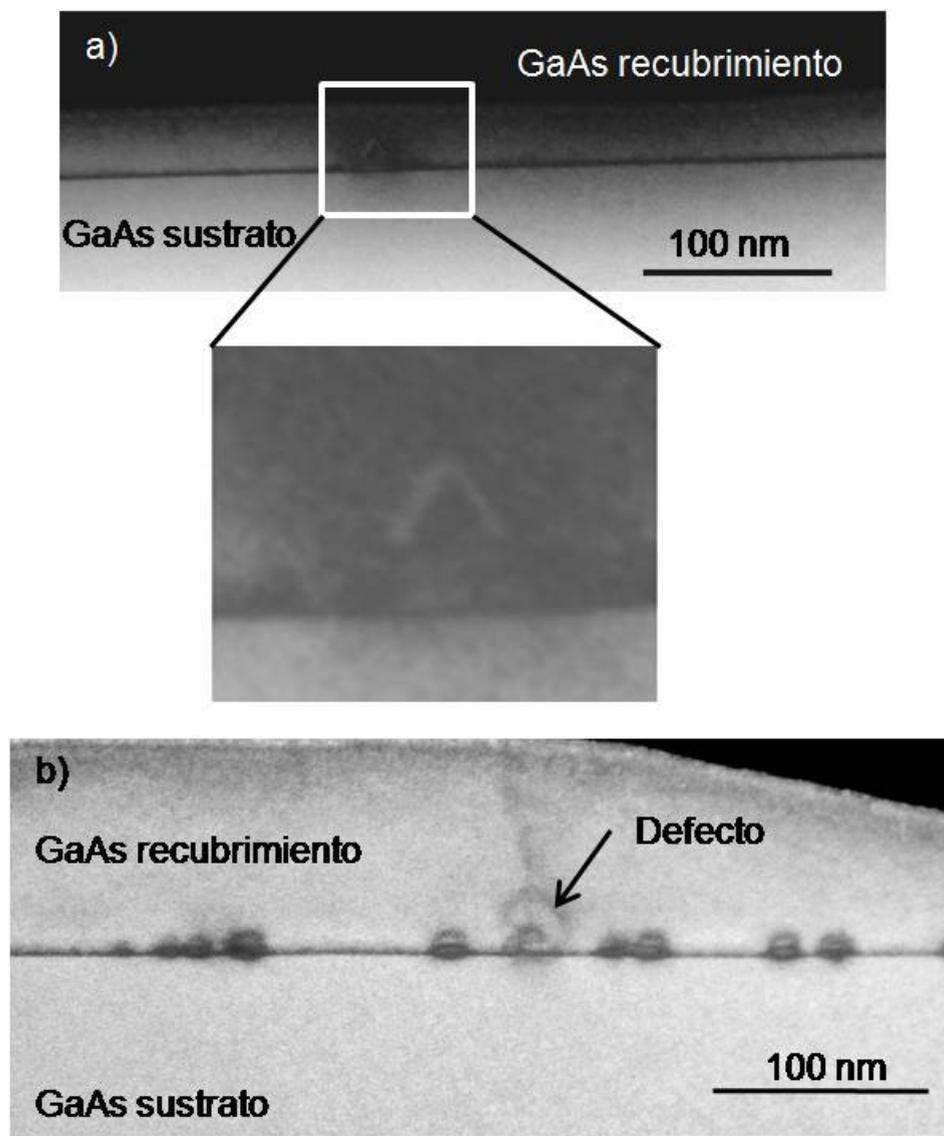


Figura IV.42: Imágenes XTEM DF g002 de las muestras a) C0 y b) C1.

La ausencia de defectos en las muestras irradiadas con flujo de antimonio es un avance importante para la fabricación de dispositivos de alta calidad, ya que la presencia de los mismos deteriora las propiedades opto-electrónicas de la heteroestructura. Esta mejora de

la calidad de los sistemas en los que se ha introducido antimonio ha sido observada por otros autores [238].

IV.2.4. Introducción de una capa de GaSb y flujo de antimonio sobre puntos cuánticos de InAs

Para completar el estudio de las posibles formas de inserción de antimonio sobre puntos cuánticos de InAs, con el objetivo de mejorar las propiedades opto-electrónicas de las nanoestructuras, en la muestra D se han combinado ambas formas de introducción de antimonio: capa de GaSb e irradiación de los puntos cuánticos con antimonio (muestra descrita en el apartado IV.1.1 del presente capítulo).

Los resultados de fotoluminiscencia de esta muestra han resultado ser los más prometedores de acuerdo con las medidas realizadas. Se ha conseguido expandir la longitud de onda de emisión hasta 1,3 μm incluso a temperatura ambiente, obteniéndose un valor inusualmente alto de intensidad [176]. La fotoluminiscencia de esta muestra es 50 veces más intensa que en la muestra A. El aumento de la barrera energética debido a la incorporación de antimonio sugiere que la fotoluminiscencia está controlada por el escape térmico de los huecos. Las recombinaciones deberían producirse en la capa de InAs donde puede darse confinamiento tanto para electrones como para huecos, ya que la existencia de un incremento de temperatura aumentaría la probabilidad de que los huecos, crucen la barrera de GaAs y lleguen a los puntos cuánticos de InAs donde serán confinados.

La imagen XTEM adquirida en condiciones de DF g002 de la Figura IV.43 muestra que, a pesar de ser similares las estructuras nominales de las muestras D y B3 (capa intermedia de GaAs de 3 MC de espesor), existen diferencias relativas tanto a la morfología de los puntos cuánticos como a los contrastes de intensidad que se observan. En el caso de la muestra D, sobre la capa de mojado de InAs destacamos la presencia de un contraste más intenso que podríamos asociar al flujo de antimonio, al igual que se ha detectado en las imágenes de las muestras únicamente irradiadas con este elemento. De acuerdo con la estructura nominal habría que distinguir tres capas correspondientes al InAs, capa intermedia de GaAs y capa de GaSb.

Sin embargo, sobre la capa de mojado de InAs, de menor contraste, sólo observamos un contraste más brillante que asociaremos a la formación de una aleación tipo $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ de alto contenido en antimonio. Esta capa pierde intensidad cuando recubre al punto cuántico, por lo que probablemente esté disminuyendo su contenido en antimonio, que se habrá difundido hacia el interior del nanomotivo. Este resultado refuerza el papel protector de la capa intermedia de GaAs sobre el punto cuántico; ésta no logra cubrirlo completamente por lo que el intercambio de materia InAs-GaSb es altamente probable en la zona superior del mismo.

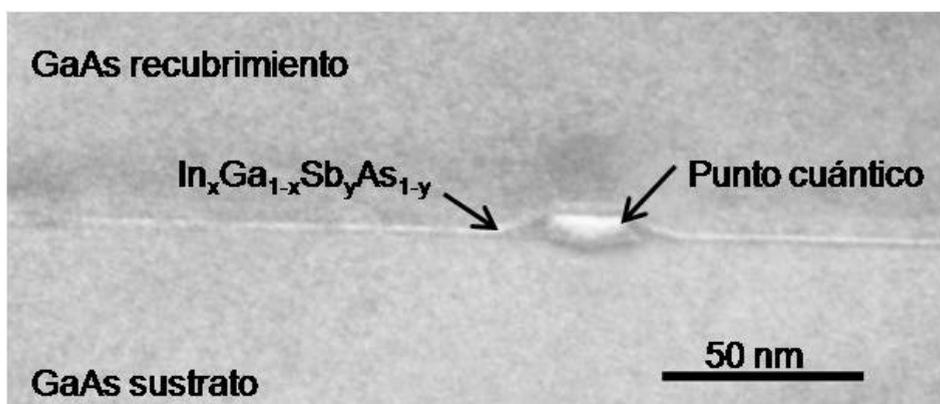


Figura IV.43: Imagen XTEM DF g002 de la muestra D.

La altura media de los puntos cuánticos de la muestra D es $6,0 \pm 1,2$ nm y la longitud media de la base es $28,7 \pm 1,4$ nm. La densidad de puntos cuánticos es del orden de 10^9 cm^{-2} , algo inferior al resto de las series de muestras analizadas. Las medidas relativas a los puntos cuánticos son muy similares a los hallados en la muestra A, aunque la densidad es algo inferior. Estas diferencias se asocian a la inclusión del flujo de antimonio que preserva la morfología, impidiendo la difusión de indio fuera del punto cuántico, al estar recubierto por 3 MC de GaAs.

Al igual que el resto de muestras estudiadas a lo largo de este capítulo, son muy escasas las referencias existentes a sistemas similares. Sin embargo, Jiang y colaboradores [239] analizan heteroestructuras muy parecidas, en las que puntos cuánticos de InAs han sido sometidos a un flujo de antimonio antes de ser recubiertos por 3 MC de GaAs y entre 0 y 3 MC de GaSb. Se ha observado que

aunque el cubrimiento con capas de GaAs conduce a un truncamiento en la altura de los puntos cuánticos, la combinación de GaAs y GaSb los preserva mejor, alcanzando éstos mayor altura.

En esta muestra no se han hallado imperfecciones durante la caracterización de la heteroestructura, por lo que la densidad de defectos se estima que es menor de 10^7 cm^{-2} . Se podría decir que la presencia de un flujo de antimonio posterior al crecimiento de los puntos cuánticos no crea tensión en la estructura, de forma que se minimiza la generación de defectos. Esta mejor calidad cristalina contribuye a la obtención de una mayor intensidad fotoluminiscente.

Para completar el análisis de composición de esta muestra se han adquirido imágenes de HAADF, como la que se presenta en la Figura IV.44. En las imágenes adquiridas se ha integrado la intensidad correspondiente a cada columna atómica. En la Figura IV.44b se muestra un mapa de las intensidades integradas. Este estudio se ha llevado a cabo en las instalaciones de ORNL (EE.UU.) descritas en el apartado II.7 de la presente memoria de tesis doctoral, y se ha realizado de forma análoga al presentado en el epígrafe de análisis de composición de la muestra A en el apartado IV.2.1, aunque en este caso en un equipo con menor resolución espacial.

Este mapa muestra una señal que depende directamente del número atómico medio de las columnas atómicas constituyentes del material analizado. Se puede observar que la intensidad se hace máxima en el centro del punto cuántico analizado y desciende a medida que nos alejamos hacia la zona exterior del mismo, hasta llegar a adquirir intensidades características de GaAs. Dado que los elementos de mayor número atómico son indio y antimonio, las zonas de mayor intensidad se asocian a la presencia de estos elementos. Por tanto, aunque en este caso no se tienen medidas paralelas realizada por espectroscopía EEL, como se presentó en caso de la muestra A, para confirmar la presencia tanto de indio como de antimonio en el interior del punto cuántico, este resultado apunta a la existencia de una aleación cuaternaria en el núcleo del punto, ya que los máximos de la señal fotoluminiscente son próximos en ambas muestras (A y D), al igual que se concluyó en la muestra A.

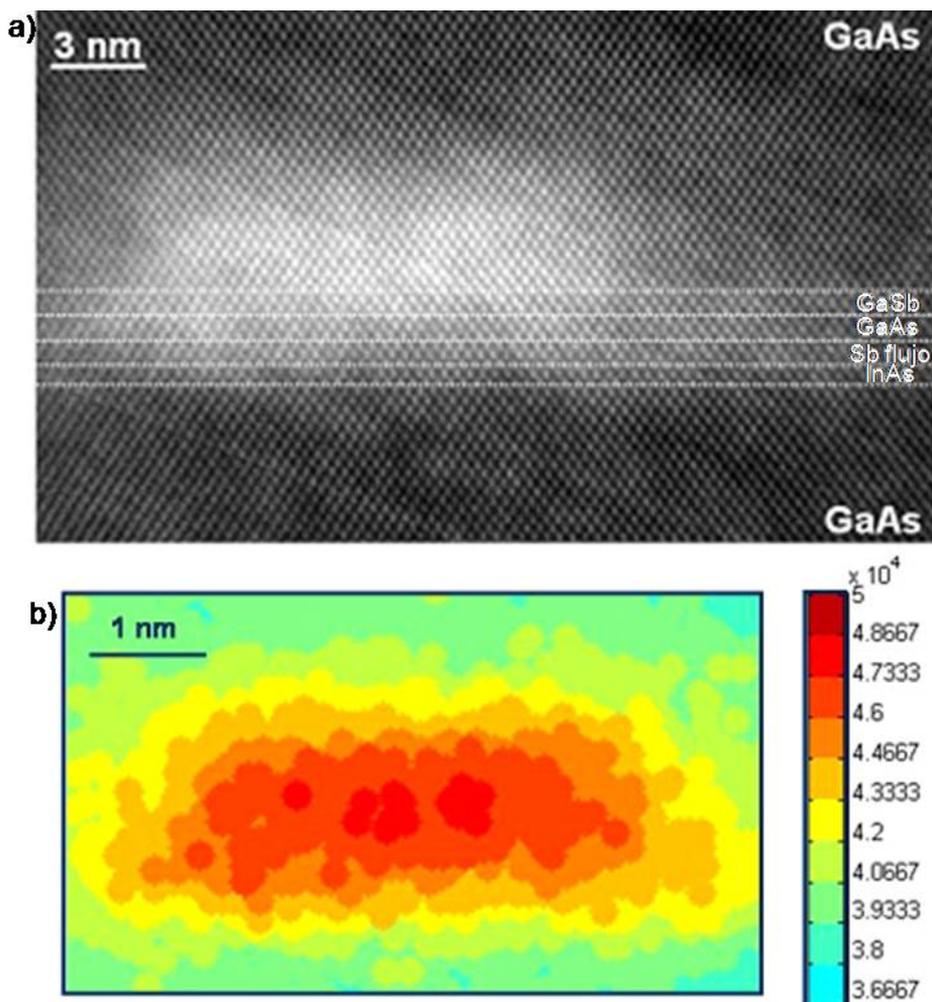


Figura IV.44: a) Imagen de alta resolución HAADF-STEM de un punto cuántico y b) mapa de intensidades integradas correspondiente al punto cuántico de la imagen a).

En resumen, la inserción de un flujo de antimonio posterior al crecimiento de los puntos cuánticos de InAs se presenta como una propuesta interesante para el diseño de nanoestructuras semiconductoras basadas en puntos cuánticos auto-ensamblados de InAs sobre GaAs. La combinación de irradiación con flujo de antimonio y recubrimiento con GaAs y GaSb del punto cuánticos permite conservar el tamaño del punto cuántico, así como la calidad cristalina de la heteroestructura. Además, este sistema presenta los mejores valores de fotoluminiscencia registrados.

IV.3. Resumen del efecto de la introducción de antimonio en puntos cuánticos de InAs/GaAs

A lo largo de este capítulo se han estudiado las diferencias existentes en la morfología y composición de heteroestructuras formadas por puntos cuánticos de InAs recubiertos por GaAs y/o GaSb o sometidos a irradiación de un flujo de antimonio. En este apartado se resume el efecto que la introducción de antimonio causa sobre la nanoestructura de los puntos cuánticos a los que este elemento se incorpora o bien recubre, basándonos en los cambios morfológicos observados en las distintas heteroestructuras estudiadas.

Es ampliamente conocida la influencia de la capa de recubrimiento sobre los puntos cuánticos, especialmente en lo relativo a fenómenos de segregación, como se ha observado. Diversos autores han tratado de explicar este efecto [130,213,240,241] pero sin considerar la influencia sobre la composición y morfología de la estructura resultante que, además, afecta a las propiedades opto-electrónicas. La reducción de la deformación en las nanoestructuras en las que se ha introducido una capa intermedia de GaAs, respecto a las que no están recubiertas por GaAs, se traduce en un desplazamiento hasta la zona del infrarrojo de las medidas de fotoluminiscencia [242].

El proceso de crecimiento epitaxial en nanoestructuras semiconductoras, como las estudiadas en la presente memoria de tesis doctoral, se puede explicar en términos de un balance energético. Las energías de las que depende el proceso son la elástica, consecuencia del desajuste reticular entre el sustrato y el material depositado, así como la energía de la superficie e intercaras formadas tras producirse el crecimiento. Basándonos en el balance energético que guía el proceso, éste se puede expresar en función del potencial químico, μ , [243,244,245] asociado a cada lugar de la superficie en el que pueden enlazarse nuevos átomos. El movimiento de los átomos se dirige hacia las regiones de menor potencial para disminuir la energía libre total del sistema.

De forma simplificada, el potencial químico se puede expresar como un sumatorio de varias contribuciones, según se describe en la Ecuación IV.8:

$$\mu = \mu_0 + \mu_E + \mu_S + \mu_M$$

Ecuación IV.8

donde μ_0 es el potencial químico de una superficie plana y sin tensión, μ_E incluye la contribución de la energía elástica, μ_S considera la influencia de la energía de superficie y, por tanto, dependerá de la curvatura de la misma, y μ_M es el potencial químico asociado a la entropía de la mezcla de los diversos elementos para formar una aleación y dependerá de la composición resultante.

La distribución ideal de elementos es aquella que minimiza la energía libre de la aleación que se forma. Muchos autores han concluido que en el caso de las nanoestructuras semiconductoras heteroepitaxiales, el término relativo a la energía de deformación local es el más importante y, por tanto, la fuerza conductora del proceso [246].

En el sistema InAs/GaAs, inicialmente, antes de comenzar a crecer InAs, no hay tensión ni deformación sobre el sustrato de GaAs. Durante la formación del punto cuántico, los enlaces galio-arsénico son reemplazados por enlaces indio-arsénico, comenzando la deformación del sistema debido al desajuste reticular generado por la diferencia en la longitud de enlace entre estos elementos. Por ello, la deformación del material y variación de su morfología dependerá en gran medida de la composición del sistema [247].

Durante la deposición de InAs sólo una fracción de indio se incorpora; el resto se acumula en la superficie sin reaccionar en la llamada capa flotante y se va incorporando progresivamente durante la deposición posterior de GaAs, creando una aleación de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ con perfil de segregación decreciente hasta que todo el indio se ha incorporado. Cuando se recubre con GaAs, los átomos de galio tienden a moverse de la parte superior del punto cuántico, debido al gradiente de potencial químico de los átomos de galio adsorbidos en la superficie por la deformación y curvatura de ésta. Esto contribuye a la modificación de la morfología del punto cuántico volviéndose más planos (Figura IV.45).



Figura IV.45: Flujo de átomos de indio.

Según Songmuang y colaboradores [213], el efecto de la deformación de los puntos cuánticos depende del contenido en indio de la capa de recubrimiento, porque el transporte de materia desde el punto cuántico al exterior es provocado por el gradiente del potencial químico, el cual conduce los movimientos migratorios de los átomos adheridos a la superficie, proponiendo que la deposición de GaAs para cubrir puntos cuánticos de InAs y la capa de mojado no afecta a la energía elástica de los nanomotivos pero sí a la energía superficial de los alrededores de éstos, que es baja para InAs comparada con la mayoría de las superficies de GaAs [248]. Esto crea una mayor tendencia del InAs a cubrir la superficie del GaAs.

Si se trata de reducir el desajuste reticular, al crecer una capa de recubrimiento de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ éste disminuirá tanto más cuanto mayor sea el contenido en indio de esta capa. De hecho, son varios los autores que defienden el crecimiento de este tipo de recubrimiento, denominándolo capa reductora de deformación (SRL) [38,39,171,173]. Esta capa reduce la energía elástica del sistema, además de disminuir la tendencia del indio a desorberse y migrar fuera del punto cuántico conservándose, por tanto, la altura de los mismos.

Durante el recubrimiento se produce una modificación de la morfología que reduce el desajuste reticular a, aproximadamente, un tercio del presente en el sistema InAs-GaAs; de esta forma disminuye la energía total del sistema. El espesor de la capa flotante de indio y la composición de la misma dependen del proceso de nivelación de energía en el punto cuántico. A su vez, este proceso varía en función de las condiciones de crecimiento. La temperatura del sustrato es una condición importante; el proceso mencionado se suprime para temperaturas de crecimiento muy bajas pues, en estas condiciones, es más difícil romper los enlaces indio-arsénico [230].

De acuerdo con los movimientos de átomos descritos, en las primeras monocapas de GaAs que se depositan (muestras B3 y B6), el punto cuántico aún no está totalmente recubierto y se facilita que los átomos de indio de la parte superior del mismo se desplacen hacia los laterales en búsqueda del equilibrio energético. A medida que más capas de GaAs son depositadas sobre el punto cuántico (muestra B12), se dificulta la movilidad de los átomos de indio, conservándose la altura original de los mismos. Tanto el proceso de recubrimiento del

punto cuántico como el de segregación de indio ocurren al mismo tiempo, a la vez que se está depositando la capa de GaAs, de ahí la fuerte dependencia de las condiciones de crecimiento (temperatura y velocidad de esta capa).

Conocido el comportamiento de los puntos cuánticos de InAs recubiertos por GaAs, ampliamente estudiados en la bibliografía [62,212,249,250,251] y la influencia de la capa de recubrimiento, podemos analizar el comportamiento de las heteroestructuras estudiadas en la presente memoria de tesis doctoral, en la que el antimonio ha sido introducido en las mismas en forma de capa de GaSb o directamente, mediante irradiación del mismo.

Todos los sistemas estudiados están formados por puntos cuánticos de InAs crecidos sobre GaAs (001) y con un recubrimiento final de GaAs. Dependiendo de la forma en la que el antimonio ha sido incorporado, la morfología final de los puntos cuánticos es diferente. Centrándonos en la morfología del punto cuántico, si tomamos como referencia puntos cuánticos de InAs crecidos sobre GaAs en similares condiciones a las de las muestras estudiadas, según las medidas recogidas en la bibliografía [201], éstos presentan una altura media de 5 nm. Cuando son irradiados con un flujo de arsénico (muestra C0), los puntos cuánticos son entre 2 y 3 nm más altos y de mayor ancho de base.

Al introducir la capa de GaSb directamente sobre los puntos cuánticos (muestra A), la altura es similar a la de los puntos cuánticos de referencia, a pesar de la incorporación de antimonio que se produce. En un gran número de estos puntos cuánticos se ha observado la formación de un doble lóbulo, que se ha atribuido a un mayor contenido en antimonio junto con la deformación asociada a la presencia de este elemento.

Cuando existe una capa de GaAs intermedia entre la capa de mojado de InAs y la capa de GaSb, la situación varía en función del espesor de esta capa. Para 3 y 6 MC (muestras B3 y B6, respectivamente), los puntos cuánticos están parcialmente protegidos y, aunque con la deposición de las primeras monocapas la altura disminuye respecto a los puntos cuánticos de referencia debido a la desorción de indio, a medida que aumenta el espesor de la capa espaciadora, éstos están más protegidos y son más altos. Cuando la

capa intermedia de GaAs tiene un espesor de 12 MC, dado que el punto cuántico se encuentra cubierto casi en su totalidad, la dificultad del indio para ser desorbido es aún mayor y permite conservar su tamaño e incluso aumentar su altura.

La situación difiere bastante en el caso de la irradiación con flujo de antimonio (muestras C1 y C2), en el que se han observado puntos cuánticos más altos y de menor ancho de base. El antimonio causa la segregación del indio hacia la superficie, lo cual impide la difusión del indio dentro de los puntos cuánticos. Al igual que en la muestra A, se han observado dobles lóbulos en los puntos cuánticos.

El proceso de recubrimiento de puntos cuánticos es esencial para la producción de dispositivos opto-electrónicos ya que influye notablemente en las propiedades finales del nanomotivo. Conociendo el movimiento preferencial de los átomos implicados en una heteroestructura es posible predecir la morfología final en función de la tendencia de éstos a ser difundidos y la influencia de la capa de recubrimiento. Para los sistemas estudiados se ha observado la notable variación de la morfología con la composición de las capas depositadas, variando considerablemente tanto la altura como el ancho de la base según el contenido en indio y/o antimonio.

Capítulo V:
Caracterización de nanoestructuras
constituidas por GaSb

Capítulo V: Caracterización de nanoestructuras constituidas por GaSb 209

V.1. Introducción.....213

 V.1.1. Descripción de la nanoestructura214

 V.1.2. Equipos y técnicas utilizadas216

V.2. Caracterización estructural mediante CTEM.....216

V.3. Análisis de composición225

V.1. Introducción

En los últimos años ha aumentado el interés por crecer estructuras multicapas de puntos cuánticos debido a la potencial aplicación de las mismas para la fabricación y mejora de dispositivos electrónicos y opto-electrónicos. La ventaja más importante de éstas radica en la mayor densidad de puntos cuánticos en la región activa, sin que se llegue a producir un colapso de puntos cuánticos en una única capa.

En este tipo de estructuras, los puntos cuánticos de una capa pueden influir en la nucleación de nuevos puntos cuánticos en las capas superiores, como consecuencia de la transmisión del campo de deformación a través de la capa espaciadora. Son muchos los resultados que han demostrado que la calidad de la alineación vertical de los puntos cuánticos depende del número de capas apiladas, así como del espesor de la capa intermedia, observándose mejor verticalidad cuando ésta es delgada [252]. El espesor de las capas intermedias que separan las capas puede hacerse suficientemente grande para aumentar la densidad de puntos pero de forma que éstos crezcan aleatoriamente en cada capa, sin estar influenciados por el campo de deformación de las capas de puntos previamente crecidas. Esta opción es la que se ha seguido en la nanoestructura analizada en el presente capítulo.

Continuando con el análisis del efecto del antimonio en nanoestructuras constituidas por semiconductores III-V, este capítulo se centra en el estudio de puntos cuánticos de GaSb crecidos sobre un sustrato de GaAs (001). El auge del interés por este sistema se debe a su consideración como una alternativa al sistema In(Ga)As, además de poder ampliar el rango de la longitud de onda de emisión de los dispositivos fabricados a partir de estos puntos cuánticos [66]. La dificultad de controlar su crecimiento hace que sea escasa la bibliografía relativa a esta heteroestructura, aunque existen algunas referencias relativas al crecimiento por MBE, siguiendo el modelo de Stranski-Krastanov, por el que se han conseguido crecer sistemas de alta calidad [253].

Tradicionalmente, el estudio de puntos cuánticos se ha centrado en aquellos que presentaban un alineamiento tipo I. No obstante, el alineamiento de bandas tipo II [42] permite transiciones de bandas indirectas que influye en las propiedades ópticas y eléctricas. Este tipo de alineamiento es el que se pretende conseguir con estructuras InAs/GaSb. Su consecución es complicada debido a los fenómenos de segregación de indio y antimonio. Para que se produzca el alineamiento tipo II, el contenido en antimonio debe ser superior al 14% [40]. Sin embargo, las nanoestructuras basadas en GaSb/GaAs logran alcanzar esta estructura de bandas [64,65], convirtiéndolas en sistemas muy prometedores para almacenamiento de cargas [42,64], dispositivos opto-electrónicos que operen en el rango del infrarrojo o aplicaciones de memoria [67]. Una novedosa aplicación potencial de estas heteroestructuras son las células solares fotovoltaicas de alta eficiencia [86,254].

Durante el crecimiento de capas apiladas de puntos cuánticos de GaSb sobre GaAs los procesos de intercambio de elementos del grupo V (antimonio/arsénico) en la etapa de deposición de la capa espaciadora de GaAs pueden provocar alteraciones en la morfología de los puntos cuánticos y, como consecuencia, pérdida de control sobre el crecimiento ordenado de los mismos. Estos fenómenos dependen de la temperatura de crecimiento, la velocidad de deposición y las presiones parciales de los elementos III-V.

V.1.1. Descripción de la nanoestructura

En este capítulo se ha estudiado una muestra crecida mediante epitaxia de haces moleculares en el Instituto de Microelectrónica de Madrid, perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CNM-CSIC). El sustrato utilizado es GaAs (001) dopado tipo n con silicio ($1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$). Para el crecimiento de los puntos cuánticos se han depositado 2 MC (espesor nominal) de GaSb a 480 °C sobre el citado sustrato. Esta capa de GaSb se mantuvo bajo flujo de antimonio durante 20 s. Sobre la capa de mojado de GaSb se ha crecido una capa de GaAs de 50 nm de espesor en dos etapas, primero 10 nm a la temperatura de nucleación de los puntos cuánticos y los 40 nm restantes a 570 °C a una velocidad de 0,4 MC/s. Durante

el crecimiento, las presiones de arsénico y antimonio han sido de $1,9 \cdot 10^{-6}$ y $7,0 \cdot 10^{-7}$ mbar, respectivamente. Estos pasos se han repetido para las seis capas y, finalmente, la muestra se ha recubierto por 300 nm de GaAs dopado tipo p con berilio. La separación entre capas es suficientemente grande para que puedan ser consideradas seis capas independientes, de forma que no influyen unas sobre otras. La estructura de la muestra se esquematiza en la Figura V.1.

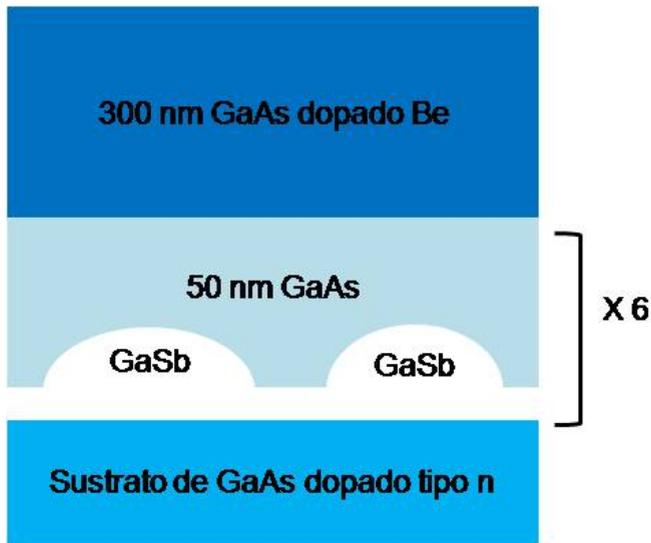


Figura V.1: Esquema de la muestra.

Los estudios de los espectros de fotoluminiscencia de esta muestra, realizados en el CNM-CSIC (Madrid), han evidenciado la existencia de alineamiento tipo II, estando los huecos fuertemente confinados (501 meV) y los electrones débilmente confinados (46 meV) en el potencial electrostático creado por la acumulación de huecos dentro de cada punto cuántico. La fotoluminiscencia alcanzada por éstos llega a 1057 meV cuando se incrementa el potencial de excitación. A temperatura ambiente se ha detectado una emisión y absorción superior a $1,3 \mu\text{m}$, convirtiéndola en una interesante estructura para fotodetectores en el rango del infrarrojo y celdas solares [255].

V.1.2. Equipos y técnicas utilizadas

Para el estudio de esta heteroestructura, se han adquirido imágenes preferentemente en sección transversal (XTEM) mediante microscopía electrónica de transmisión convencional (CTEM). De esta forma se ha caracterizado el alineamiento de los nanomotivos en las diferentes capas y se ha evaluado la calidad cristalina del sistema. Estas imágenes se han adquirido en los equipos de microscopía electrónica de transmisión ubicados en el Servicio Central de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz. Además, se han realizado análisis de composición mediante HAADF utilizando los microscopios STEM dedicados de las instalaciones de *Oak Ridge National Laboratory* (EE.UU.), concretamente el VG HB 603U a 300 kV, dotado de sistema de aberración corregida con un tamaño de sonda menor de 0,08 nm [256] y una profundidad de campo de 3-4 nm [257].

V.2. Caracterización estructural mediante CTEM

En las imágenes adquiridas en condiciones de DF g002 se distinguen con claridad la presencia de las seis capas que conforman este sistema (Figura V.2), aunque difícilmente se pueden observar los puntos cuánticos debido a su reducido tamaño. En estas imágenes, además de las capas de mojado es claramente distinguible una región de contraste algo menos brillante sobre las mismas, que puede ser asociado a una capa de GaAs con cierto contenido en antimonio dada la alta tendencia de este elemento a segregarse.

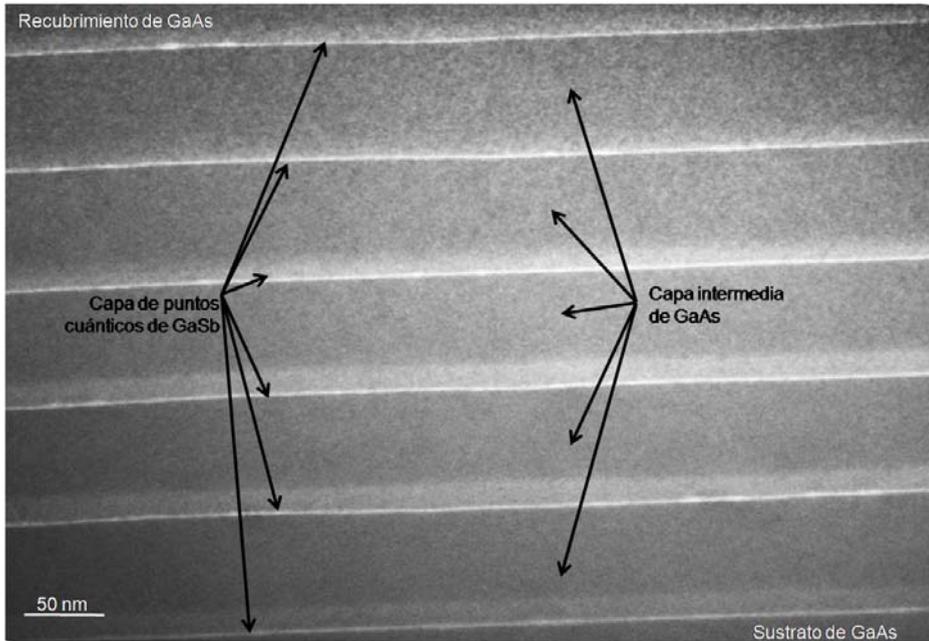


Figura V.2: Micrografía XTEM adquirida en condiciones de DF g002.

El reducido tamaño de los puntos cuánticos dificulta su observación mediante microscopía electrónica de transmisión convencional, en modo de contraste de difracción, aunque llegan a distinguirse por esta técnica, como se muestra en la Figura V.3. Este reducido tamaño ha sido también detectado en muestras similares estudiadas mediante la llamada técnica de microscopía de efecto túnel de barrido en sección transversal (XSTM) [258]. Para la muestra estudiada, los nanomotivos observados presentan una altura media entre 1 y 2 nm.

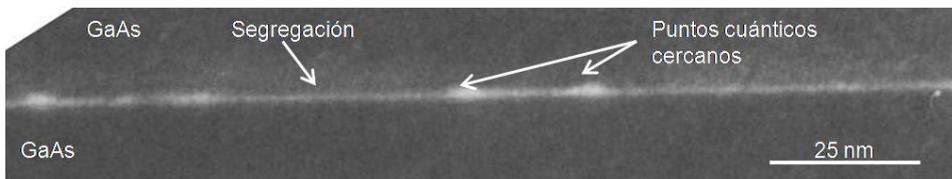


Figura V.3: Micrografía adquirida en condiciones de DF g002.

Para determinar si la morfología final de estos puntos se ha definido durante el crecimiento o tras el recubrimiento de los mismos con GaAs, se han analizado diagramas de RHEED (medidas

realizadas en el CNM-CSIC, Madrid) recogidos *in situ* durante el proceso de crecimiento de los puntos cuánticos de GaSb. Estos diagramas muestran la señal típica asociada a la formación de nanoestructuras 3D, que aparece después de 18 segundos tras comenzar la deposición del GaSb (Figura V.4) [259]. Esta señal corresponde a la transición 2D-3D según un modo de crecimiento Stranski-Krastanov, en la que tiene lugar la nucleación de los puntos cuánticos tras la deposición de 1,8 MC de GaSb.

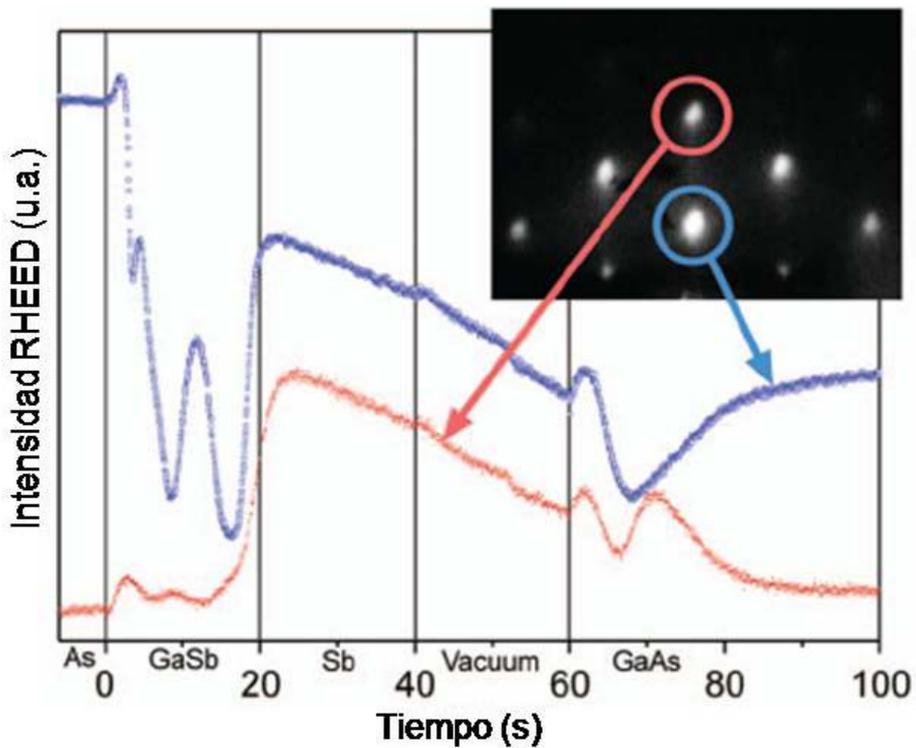


Figura V.4: Diagrama RHEED.

Cuando los puntos cuánticos de GaSb se crecen sin recubrir, las imágenes adquiridas mediante la técnica de AFM en el CNM-CSIC, revelan un tamaño muy superior al que finalmente es observado, con una altura del orden de $11,2 \pm 2,0$ nm y una longitud lateral de 30 ± 10 nm, es decir, aproximadamente seis veces más altos que cuando están recubiertos por GaAs (Figura V.5). Esto permite concluir que durante el proceso de crecimiento de la capa intermedia

de GaAs una importante fracción de los puntos cuánticos se transforman, probablemente debido al intercambio atómico entre los átomos de antimonio, que se encuentran en la superficie, y los átomos más superficiales de la capa de GaAs [260]. Se confirma así la alta tendencia del antimonio a segregarse, además de la influencia de la capa de recubrimiento. Debido a que los enlaces de GaSb son más débiles que los de GaAs, la presencia de esta capa fomentará la disociación de enlaces galio-antimonio para formar enlaces galio-arsénico. Al igual que ocurre en los puntos cuánticos de InAs recubiertos por GaAs [212], la presencia de esta capa supone una reducción considerable de la altura de los puntos cuánticos de GaSb.

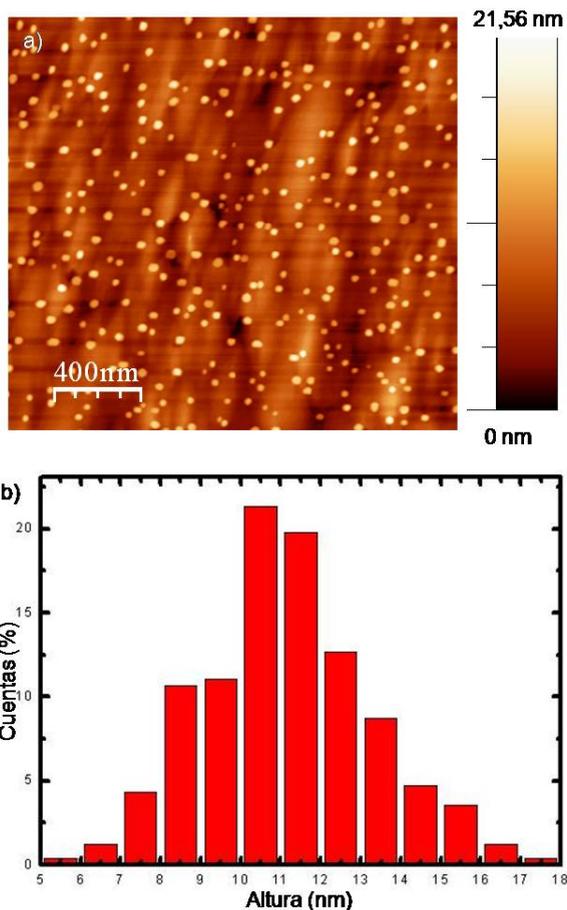


Figura V.5: a) Imagen de AFM de los puntos cuánticos sin cubrir y b) histograma de distribución de la altura de los puntos.

En la imagen de la Figura V.2 se observa un contraste en forma de capa, con un espesor de 10 nm situado encima de la capa de mojado. Este contraste se hace menor a medida que nos alejamos de la capa de mojado. Considerando las simulaciones cinemáticas y dinámicas de la reflexión 002 en estos sistemas realizadas en el capítulo anterior, las aleaciones con antimonio ($\text{GaSb}_y\text{As}_{1-y}$) presentan una mayor intensidad que el GaAs. Este hecho se pone de manifiesto en esta heteroestructura puesto que la capa de mojado, cuyo contenido en antimonio se presupone alto, presenta una intensidad mayor que la capa intermedia de GaAs. Conocida la facilidad del antimonio para segregarse, se puede predecir que esta capa de contraste decreciente corresponde a la formación de una capa de $\text{GaSb}_y\text{As}_{1-y}$ debido a la segregación del antimonio procedente del GaSb depositado hacia la capa intermedia de GaAs. Según Schowalter y colaboradores [32], el antimonio se segrega siguiendo un perfil tipo Muraki [135], formándose una aleación de $\text{GaSb}_y\text{As}_{1-y}$ de composición decreciente, como se ha mostrado en el epígrafe *Perfiles de composición* del apartado IV.2.2 en el capítulo anterior (Figura IV.36).

Los perfiles trazados sobre la zona indicada en el párrafo previo, como el que se recoge en la Figura V.6, muestran con claridad la variación de intensidad comentada. Estos perfiles de composición están estrechamente relacionados con la baja difusividad del antimonio en GaAs que hace que la reacción de intercambio de átomos de antimonio por arsénico no ocurra significativamente, creándose una superficie de segregación similar a la capa flotante de indio presente en sistemas constituidos por InGaAs [70,261], como se ha observado en otros sistemas estudiados en la presente memoria de tesis doctoral. Además del antimonio, el arsénico residual que permanece en la cámara de crecimiento también contribuye a este fenómeno. En este sistema, estos procesos se producen preferentemente en la intercara GaSb-GaAs después de la formación de los puntos cuánticos. Estos cambios de composición se han visto también reflejados en los datos de fotoluminiscencia, mostrando además un espectro típico del alineamiento tipo II, peculiaridad de esta nanoestructura [70].

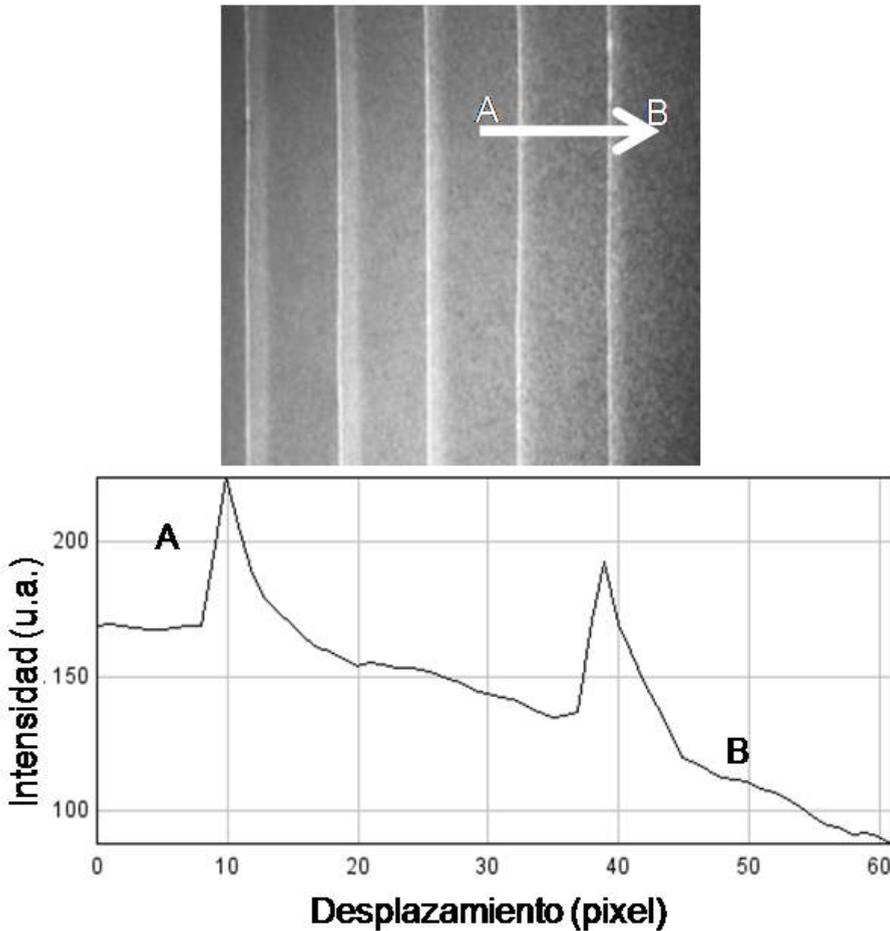


Figura V.6: Perfil de intensidad en las dos capas superiores.

En la Figura V.7 se presenta el perfil de segregación de antimonio, determinado de acuerdo con el modelo de Muraki definido en el capítulo anterior. Aunque este modelo en principio fue definido para sistemas de InAs-GaAs, Schowalter y colaboradores [32] afirman que se puede aplicar sobre sistemas de GaSb-GaAs. Para ajustar al citado modelo el perfil de segregación obtenido a partir de los datos experimentales (Figura V.6), es necesario modificar el coeficiente de segregación R . Si partimos de una concentración inicial de 100% en antimonio, R debe ser 0,94 para lograr un buen ajuste. En cambio, si suponemos que la concentración inicial es del 20%, como afirman

otros autores [32], $R \approx 0,9$ permite un buen ajuste de los datos experimentales con los teóricos.

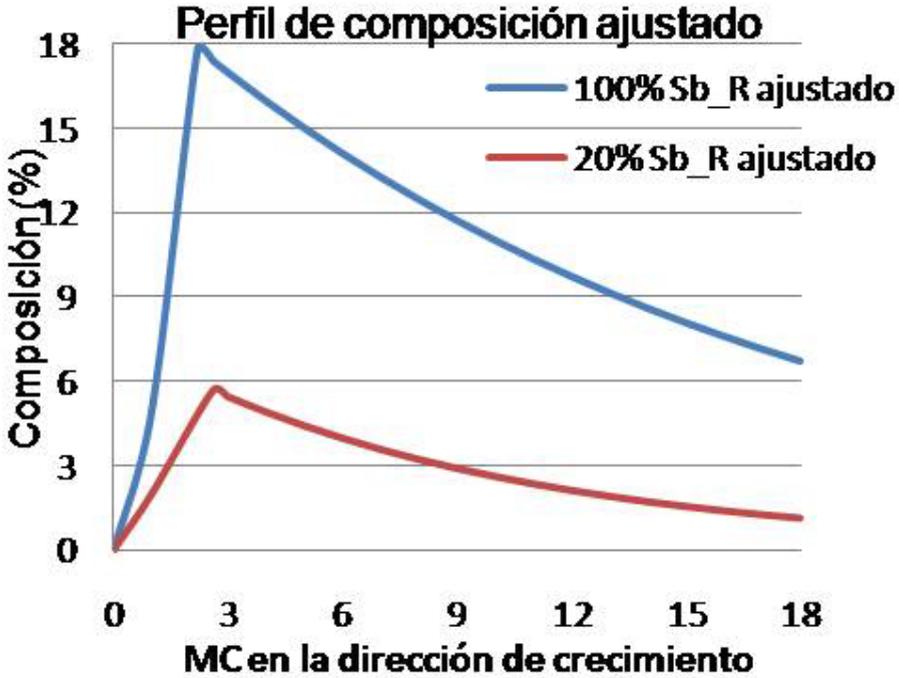


Figura V.7: Modelo de segregación de antimonio.

En cuanto a la calidad cristalina de la heteroestructura, las imperfecciones cristalinas halladas son poco significativas, teniendo en cuenta que tan sólo se han observado algunos fallos de apilamiento. La densidad de defectos estimada es del orden de 10^7 cm^{-2} .

Para la correcta caracterización de los fallos de apilamiento observados, se han tomado imágenes en vista superficial y con diferentes reflexiones, para aplicar el criterio de invisibilidad. Los contrastes (Figura V.8) corresponden a fallos de apilamiento que se propagan a través de la capa de GaAs que los recubre [208], hasta llegar a la superficie u otra de las capas de GaSb, siguiendo las direcciones de propagación $[0\bar{1}\bar{1}]$ y $[0\bar{1}1]$.

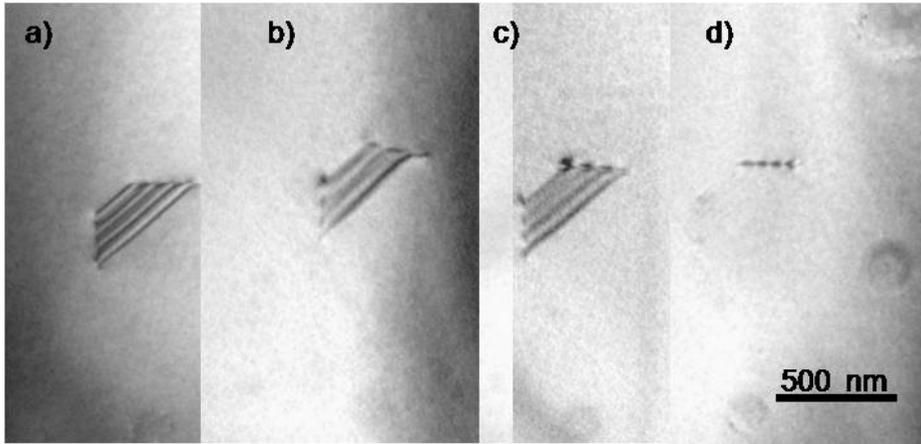


Figura V.8: Imágenes PVTEM adquiridas en BF a) $g\bar{2}00$ b) $g220$, c) $g2\bar{2}0$ y d) $g020$.

Analizando los puntos cuánticos, se ha observado en muchos casos la presencia de dos de ellos muy cercanos, con una configuración semejante a la que muestran los nano-anillos en sección transversal [262,263] (Figura V.3). En imágenes de alta resolución de las zonas del material correspondientes a estos contrastes se llegan a distinguir dos lóbulos y el espacio libre del interior del mismo (Figura V.9). A partir de estas imágenes se ha analizado el campo de deformación siguiendo las técnicas descritas en el apartado II.5.2, que ha permitido determinar la componente de deformación de la epicapa respecto al sustrato en la dirección de crecimiento. La zona de alta deformación, alrededor del 7%, se asocia a un mayor contenido en antimonio (Figura V.10).

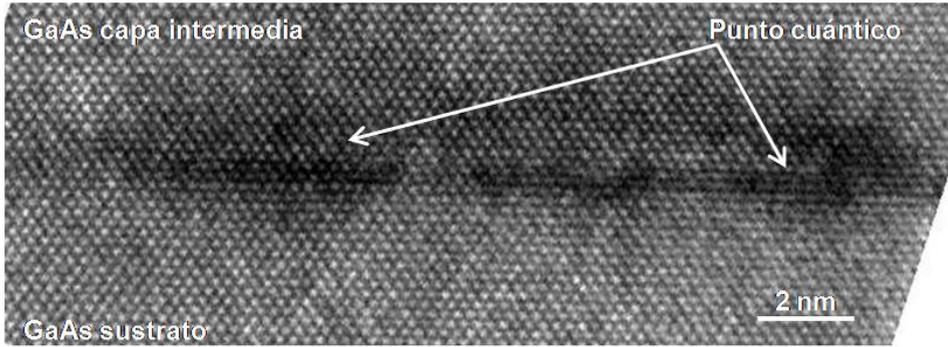


Figura V.9: Imagen HRTEM en sección transversal adquirida en eje de zona.

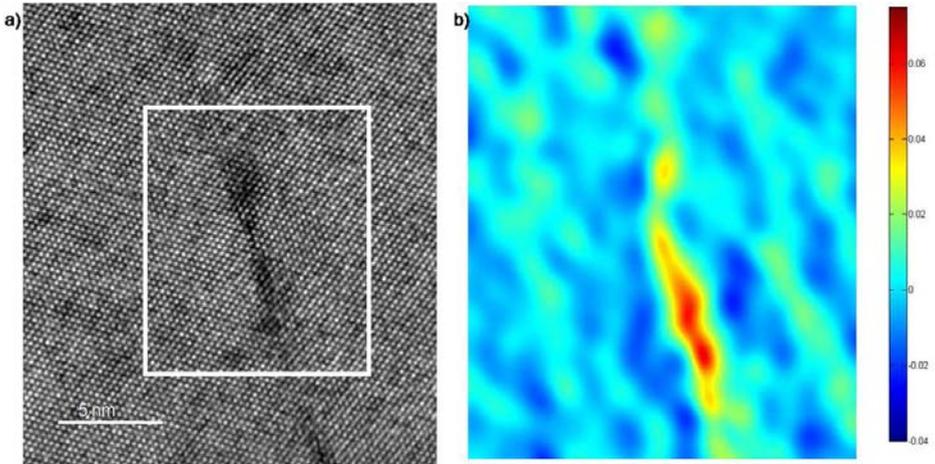


Figura V.10: a) Imagen XTEM HRTEM adquirida en el eje de zona [110] y b) mapa de la componente Z (dirección de crecimiento) de la deformación obtenido a partir de la imagen a).

Las imágenes DF g002 y HRTEM de las nanoestructuras analizadas muestran algunos contrastes que podrían corresponder a anillos cuánticos, que se habrían formado durante el recubrimiento de los puntos cuánticos. Las imágenes en vista superficial no permiten concluir si esta posibilidad es correcta, ya que la superposición de las capas impide observar con claridad la formación de los mismos, más aún cuando este tipo de contraste sólo se observa para algunos “pares de puntos cuánticos”. Únicamente un estudio mediante alguna técnica de caracterización tridimensional, como es la tomografía o la conocida

como 3D-STEM, permitiría determinar definitivamente la formación de anillos cuánticos en este sistema. Recientes estudios mediante tomografía de sonda atómica (en inglés, atom probe tomography), llevados a cabo en esta muestra en colaboración con la Universidad de Oxford (Reino Unido), han confirmado la formación de algunos anillos cuánticos en la muestra investigada.

La transformación de puntos a anillos cuánticos se ha observado en determinados sistemas de InAs, crecidos sobre GaAs (001) al ser recubiertos por GaAs, manteniéndolos sometidos a un flujo de arsénico a determinada temperatura durante la fase de recubrimiento [191,251,264]. En estos casos, el indio del interior del punto cuántico se difunde hacia el exterior del mismo, como se esquematiza en la Figura V.11. Análogamente, al recubrir los puntos cuánticos de GaSb con GaAs, el antimonio puede migrar hacia el exterior del mismo generando dos lóbulos asociados a un anillo cuántico.

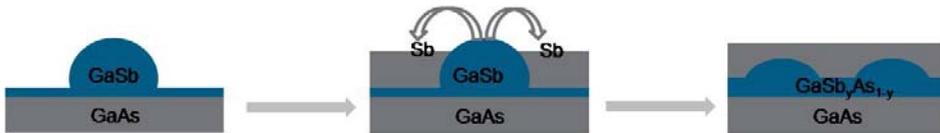


Figura V.11: Esquema de la transformación de puntos a anillos cuánticos.

Con la caracterización estructural realizada se ha podido comprobar el correcto crecimiento de los nanomotivos, observándose que, a pesar de su pequeño tamaño, se han nucleado en todas las capas de forma similar, no habiéndose detectado diferencias entre ellas en cuanto a estructura se refiere. Esto confirma que las capas están suficientemente separadas como para que no influyan unas sobre otras, pudiéndose definir como un sistema multicapas formado por capas independientes.

V.3. Análisis de composición

Durante el crecimiento de capas de puntos cuánticos de GaSb sobre GaAs, en la etapa de deposición de la capa espaciadora de GaAs, los procesos de intercambio de elementos del grupo V, arsénico y antimonio, pueden provocar alteraciones en la morfología de los

nanomotivos. Esto da lugar a la creación de una intercara GaSb-GaAs no homogénea, a causa de la segregación de antimonio. Los cambios así generados hacen necesario el análisis de la posible influencia del desajuste entre las capas y de los factores cinéticos de crecimiento sobre la correcta distribución de composición en puntos cuánticos enterrados bajo GaAs dentro de la estructura de interés.

En este caso, se ha recurrido al análisis de composición adquiriendo y analizando imágenes HAADF. Las imágenes recogidas usando esta técnica para el sistema ternario GaAsSb son de gran utilidad para analizar el contenido de antimonio, debido a la marcada dependencia de la intensidad con el número atómico de los elementos constituyentes del material analizado. Dado que el antimonio es el elemento más pesado presente en esta heteroestructura ($Z=49$, frente al galio, $Z=31$, y arsénico, $Z=33$), una mayor intensidad de las imágenes corresponderá con un mayor contenido en antimonio. Estas zonas más intensas se han detectado en el interior del punto cuántico y, además, fuera del mismo, en los alrededores de la capa de mojado en intensidad decreciente de acuerdo con los perfiles típicos de segregación descritos en el capítulo IV. Estos perfiles se asemejan mucho al modelo descrito por Muraki para sistemas $\text{In}(\text{Ga})\text{As}$, como se ha mencionado anteriormente.

Para la aplicación de esta técnica de análisis, las imágenes han sido adquiridas en el equipo descrito en el apartado V.1.2 con un ángulo interior de colección de los electrones dispersados de 57 mrad y usando una apertura con un semi-ángulo de 22 mrad para la formación de la sonda de electrones incidente. Un procedimiento detallado de aplicación de esta técnica se puede encontrar en la referencia [265]. De esta forma, se han recogido imágenes en las que se resuelven claramente las columnas atómicas de galio y las de arsénico-antimonio, debido al tamaño del haz de electrones utilizado, inferior a 0,1 nm y, por tanto, menor que la distancia entre las columnas atómicas del GaAs $\langle 110 \rangle$ que, en proyección, es 0,14 nm (Figura V.12). La intensidad de las columnas aniónicas será mayor que en las de galio, debido a que las primeras son de mayor número atómico; por tanto, una mayor intensidad corresponderá con una mayor riqueza en GaSb.

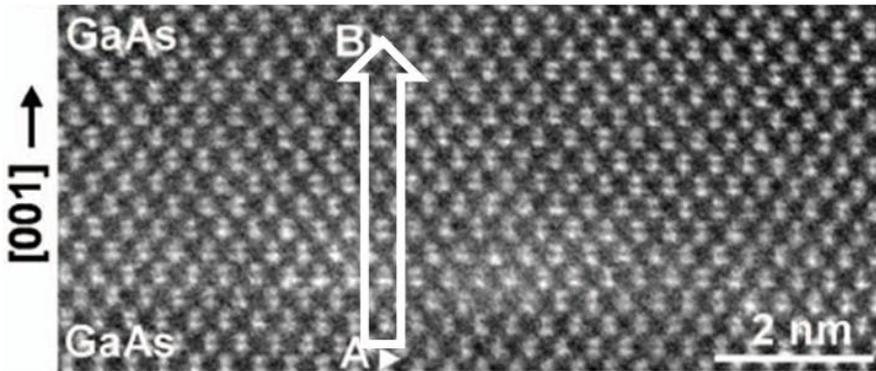


Figura V.12: Imagen HAADF adquirida en las condiciones mencionadas.

La presencia de una concentración significativa de antimonio en la columna aniónica puede ser detectada trazando un perfil a lo largo de la dirección [001], como se indica en la Figura V.12. El citado perfil se muestra en la Figura V.13. Los dobles picos que se observan se corresponden con las dobles columnas atómicas (*dumbbells*⁵) de galio, por un parte, y de arsénico y antimonio, por otra, a la derecha e izquierda respectivamente. Una mayor intensidad en la columna de la izquierda corresponde a una mayor riqueza en antimonio ($Z_{Sb}=51$).

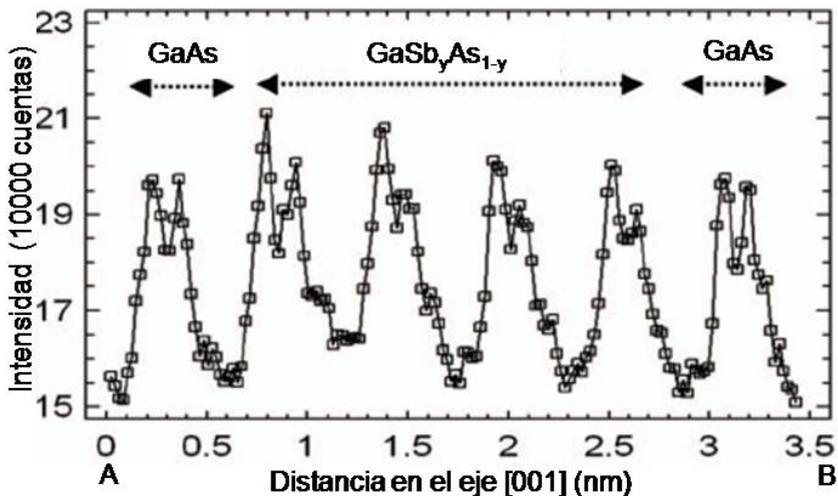


Figura V.13: Perfil de intensidad trazado sobre la Figura V.12 de A a B siguiendo la dirección [001].

⁵ El término *dumbbells* hace referencia al par de columnas atómicas anión-catión.

Es posible analizar detalladamente la distribución de antimonio en las imágenes de HAADF. Para ello, es suficiente con obtener el mapa de intensidad integrada en cada celda unidad, siguiendo el procedimiento descrito en las referencias [133,266] de forma que se pueda conocer la distribución de los elementos (Figura V.14). Este método consiste en integrar la intensidad de un área determinada alrededor de cada columna atómica o de un *dumbbell* completo. En este caso, se ha integrado el área correspondiente a una celda unidad proyectada. Para el caso del GaAs, las medidas se han realizado de forma análoga, utilizando las celdas unidad del sustrato próximas a la zona analizada que contiene antimonio. La media de esta medida de intensidad para las celdas unidad de GaAs es $I_{\text{GaAs}}=6,17 \cdot 10^7$ cuentas, con una desviación estándar $\sigma_{\text{GaAs}}=0,19 \cdot 10^7$ cuentas [259]. Las columnas azules se asocian a las celdas unidad de intensidad inferior a $I_{\text{GaAs}}+\sigma_{\text{GaAs}}$, es decir, GaAs puro o $\text{GaSb}_y\text{As}_{1-y}$, con un contenido en antimonio por debajo del límite de detección de este método. Cuanto mayor sea la riqueza en antimonio, mayor intensidad presentarán las columnas atómicas asociadas, de acuerdo con la escala que se representa en la Figura V.14.

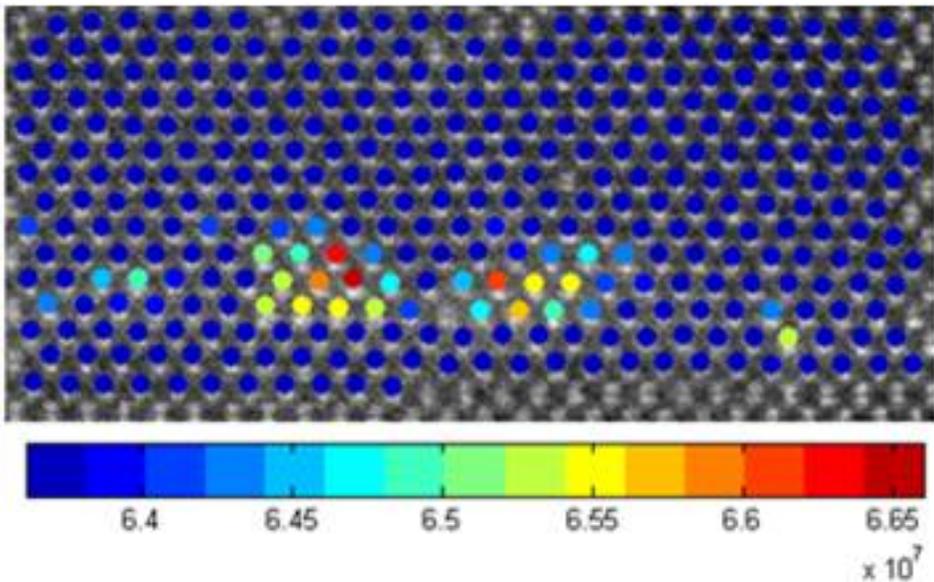


Figura V.14: Mapa de distribución de la intensidad integrada correspondiente a la imagen de la Figura V.12.

Para estimar la composición atómica de cada celda unidad, se puede utilizar una relación lineal de la composición con la intensidad, que según indican simulaciones HAADF previas realizadas para el equipo utilizado en aleaciones ternarias semiconductoras, es una buena aproximación. Por tanto, el mapa de intensidad presentado en la Figura V.14 puede interpretarse directamente en términos de composición en cada celda unidad analizada.

En general, la determinación cuantitativa de la composición a partir de este tipo de imágenes no es fácil, más aún en el caso del antimonio ya que se encuentra en baja cantidad y, además, los puntos cuánticos son de un reducido tamaño, como se ha observado en las imágenes TEM. Esto hace que estén completamente rodeados de GaAs. El recorrido preferencial de los electrones a lo largo de las columnas atómicas, cuando el haz de electrones se enfoca en el material orientado en el eje de zona $\langle 110 \rangle$ [267], hace que dichos electrones se dispersen y sean detectados por el detector de HAADF, tanto para las zonas de $\text{GaSb}_y\text{As}_{1-y}$ analizado como para el GaAs que le rodea.

Como se mencionó anteriormente, considerando los contrastes observados en las imágenes de campo oscuro de la muestra analizada, también existen átomos de antimonio en una capa de 10 nm de espesor situado encima de la intercara entre los puntos cuánticos y las capas inferiores de GaAs. Estos átomos no se detectan en el análisis realizado en las imágenes de HAADF.

A partir de imágenes HAADF también es posible determinar la altura y la anchura de los nanomotivos, que tienen valores en los intervalos de 0,6-1,2 nm y 1-10 nm respectivamente, que son compatibles con las extraídas de la caracterización estructural por CTEM de esta muestra.

Del análisis de composición, se concluye que la deposición de 2 MC de GaSb sobre GaAs y el posterior recubrimiento del GaSb con GaAs, conduce a la formación de capas discontinuas de nanoestructuras de $\text{GaSb}_y\text{As}_{1-y}$, es decir, distribución no uniforme de nanomotivos, con alturas del orden de 1 nm. Comparando los volúmenes de los puntos cuánticos estimados a partir de las medidas

de AFM y HAADF, en puntos descubiertos y cubiertos por GaAs, respectivamente, se concluye que el recubrimiento con GaAs reduce en tres órdenes de magnitud el volumen de las nanoestructuras de GaSb. Esto evidencia que la segregación de antimonio debe ocurrir durante el proceso de recubrimiento, con la consiguiente formación de una capa flotante de GaAs con un contenido de antimonio inferior al 15%.

Capítulo VI: Conclusiones

<i>Capítulo VI: Conclusiones</i>	231
VI.1. Metodología de análisis de espectros de pérdidas de energía en el rango de bajas pérdidas	235
VI.2. Efecto de la incorporación de antimonio sobre puntos cuánticos de InAs crecidos sobre GaAs (001)	2356
VI.3. Caracterización de nanoestructuras constituidas por GaSb	238

En este capítulo se resumen las conclusiones derivadas del análisis y discusión de resultados de la presente memoria de tesis doctoral.

VI.1. Metodología de análisis de espectros de pérdidas de energía en el rango de bajas pérdidas

El análisis de espectros EEL en el rango de bajas energías ha permitido estimar la composición de aleaciones cuaternarias semiconductoras III-V constituidas por elementos difíciles de analizar mediante las técnicas convencionales de microscopía electrónica de transmisión.

Análisis de espectros EEL en el rango de bajas energías

A partir de estos análisis se ha podido comprobar la existencia de un intercambio atómico superficial indio-galio en las heteroestructuras analizadas, constituidas por capas y nanoestructuras depositadas epitaxialmente por MBE de los semiconductores InAs, GaAs y GaSb. Concretamente, se ha detectado la formación de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$, por segregación del indio en heteroestructuras de GaAs-GaSb-GaAs-InAs-GaAs. Esto ha permitido demostrar el papel del antimonio sobre la segregación superficial de indio, que vuelve a ocurrir una vez que el antimonio superficial se agota.

En los procesos de intercambio atómico que tienen lugar durante el crecimiento de las heteroestructuras analizadas es altamente probable que la segregación también ocurra hacia el interior del punto cuántico, especialmente en las capas más cercanas a la cúspide del mismo.

Contribución del análisis del plasmón

El detallado estudio de la señal del plasmón aporta información muy valiosa para el análisis de composición de las heteroestructuras. Su relación con la composición, a través de la variación del volumen,

permite obtener datos de composición que concuerdan con los extraídos mediante otras técnicas. De esta forma también se ha detectado la segregación de indio y antimonio.

Además, se ha observado la variación morfológica del punto cuántico a partir del mapa energético del plasmón.

VI.2. Efecto de la incorporación de antimonio sobre puntos cuánticos de InAs crecidos sobre GaAs (001)

Conocidas las ventajas que la inclusión de antimonio aporta respecto a los valores de emisión de puntos cuánticos de InAs crecidos sobre GaAs (001), a lo largo de este capítulo se han discutido dos formas de inserción del antimonio, en forma de capas de GaSb y por irradiación con flujo de antimonio.

Efecto de la presencia de antimonio en nanoestructuras III-V

La introducción de una capa de GaSb directamente sobre los puntos cuánticos de InAs conduce a un aumento de tamaño de los puntos, al mismo tiempo que se ha observado un deterioro de la calidad cristalina. Esto ha permitido concluir que el antimonio se introduce en el interior de los puntos cuánticos. Por otra parte, cuando el antimonio es irradiado sobre los puntos cuánticos, la calidad cristalina mejora considerablemente.

Efecto de la capa intermedia de GaAs

La inserción de una capa intermedia de GaAs consigue mejorar la protección del punto cuántico, especialmente para un espesor superior a 6MC, que prácticamente recubre al nanomotivo. La presencia de esta capa reduce la densidad de defectos en tres órdenes de magnitud y, aunque no evita los fenómenos de segregación, permite que para 12 MC de espesor todo el indio se segregue a lo largo de ella sin quedar indio restante cuando la capa de GaSb es depositada. Además, al introducir una capa de GaAs intermedia se originan puntos cuánticos de mayor tamaño.

Teniendo en cuenta las ventajas estructurales que aporta la presencia de una capa intermedia de GaAs, es necesario determinar el espesor óptimo que logra aumentar la calidad cristalina de la muestra y mejorar los valores de emisión, debido al mejor control sobre la segregación del indio y antimonio.

La heteroestructura que combina la presencia de un flujo de antimonio tras el crecimiento de los puntos cuánticos de InAs y capa intermedia de GaAs previa a la deposición de la capa de GaSb es el sistema más prometedor ya que su calidad estructural y resultados de fotoluminiscencia son los mejores, en cuanto a longitud de onda de emisión e intensidad de la misma.

Estimación y distribución de la composición

Se ha llevado a cabo el análisis de composición de las heteroestructuras investigadas mediante una estrategia que combina el uso de varias técnicas analíticas (CTEM-DF, HAADF, EELS). Cabe destacar el análisis de los espectros EEL con el método ICA, que ha permitido identificar la presencia de elementos cuyas señales se encuentran solapadas. Los datos así obtenidos han permitido obtener las siguientes conclusiones:

- La segregación superficial de antimonio compite fuertemente con el indio, bloqueando la incorporación de éste a la heteroestructura.
- La desorción de antimonio es mucho más rápida que la de indio.

Trabajos futuros permitirán completar los datos de composición y determinar con exactitud el valor umbral de antimonio que bloquea al indio, así como la forma de protección del punto cuántico de InAs que permita conseguir las mejores condiciones para aumentar los valores de emisión.

Sería muy interesante conocer la ruta más eficiente de crecimiento para el control y la forma de los puntos cuánticos enterrados, que son los de interés para las emisiones luminiscentes.

Además, se propone la determinación de las condiciones óptimas de introducción de antimonio sobre las nanoestructuras citadas, mediante irradiación superficial de este elemento o en forma

de capa aleada con otro elemento, así como el espesor óptimo de la capa intermedia de GaAs que permita proteger al punto cuántico.

VI.3. Caracterización de nanoestructuras constituidas por GaSb

Las nanoestructuras de GaSb crecidas sobre un sustrato de GaAs (001) mediante epitaxia de haces moleculares constituyen candidatos prometedores para conseguir alineamiento de bandas electrónicas de tipo II.

La deposición de 2 MC de GaSb sobre GaAs y el posterior recubrimiento del GaSb con GaAs, conduce a la formación de una capa discontinua de nanoestructuras de $\text{GaSb}_y\text{As}_{1-y}$, con alturas del orden de 1 nm.

Durante el proceso de recubrimiento de los puntos con GaAs se produce la segregación de antimonio, formándose una capa de GaAsSb con un contenido de antimonio inferior al 15%, reduciéndose en tres órdenes de magnitud el volumen de las nanoestructuras formadas de GaSb.

Chapter VI: Conclusions

Chapter VI: Conclusions..... 239

**VI.1. Methodology for the analysis of Low-Loss electron energy
loss spectra**..... 243

**VI.2. Effect of the incorporation of antimony in InAs quantum dots
grown on GaAs (001)**.....244

VI.3. Characterization of GaSb nanostructures..... 245

This chapter summarizes the main conclusions of the analysis and discussion of the results presented in this doctoral thesis.

VI.1. Methodology for the analysis of Low-Loss electron energy loss spectra

The analysis of Low-Loss electron energy loss spectra has allowed estimating the composition of III-V semiconductors ternary and quaternary alloys, formed by elements which can not be analysed by conventional TEM techniques.

Low Loss EELS

From this analysis it has been possible to prove the existence of indium-gallium superficial atomic intermixing on the analysed heterostructures, which are constituted by layers, alloys and nanostructures epitaxially deposited by MBE of InAs, GaAs and GaSb semiconductors. Specifically, it has been detected the formation of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ alloys because the existence of indium segregation in the GaAs-GaSb-GaAs-InAs-GaAs heterostructure. The antimony role on the superficial segregation of indium has been proved. Indium segregation starts again to occur once all the superficial antimony has been exhausted.

In the atomic intermixing process, which happens during the growth of the analysed heterostructures, segregation is also likely to occur inward quantum dots, especially on the dots capped by antimony-containing layers.

Contribution of the plasmon analysis

A detailed studied of the plasmon peak gives much information about the compositional analysis of the heterostructures. Its relation with the composition, through the volume changes, allows obtaining compositional data, which agree with the results derived from other TEM techniques. In this way, indium and antimony segregation has been also detected.

Furthermore, a morphological change of the quantum dot has been observed from the energetic mapped plasmon peak.

VI.2. Effect of the incorporation of antimony in InAs quantum dots grown on GaAs (001)

It is well-known that antimony incorporation on InAs quantum dots grown on GaAs (001) contributes to improve their photoluminescent signal. In Chapter IV two ways to incorporate antimony have been discussed, through the growth of a capping GaSb layer and by antimony flux irradiation on InAs quantum dots.

Effect of the presence of antimony on III-V nanostructures

The growth of a GaSb layer directly on InAs quantum dots leads to an increase of the quantum dots size and to a decrease of their crystalline quality. Antimony is introduced inward the quantum dots. On the other hand, when antimony is irradiated over the quantum dots, crystalline quality considerably improves.

Effect of a GaAs intermediate layer

The insertion of a GaAs intermediate layer improves the protection of the quantum dots, especially when it is thicker than 6 ML, so this layer almost covers the whole nanomotive. The presence of this layer also reduces defect density by up to three times and, although it does not avoid segregation processes, when the intermediate layer is as thick as 12 ML, it allows all indium to be segregated along this layer. No indium is present when the GaSb layer is deposited. In addition, an increase of quantum dots size has been detected when the intermediate layer is present.

Considering the advantages of the presence of an intermediate layer on the structural characteristics, it is necessary to determine the optimum thickness which achieves an increase of the crystalline quality as the same time as improves the emission values

The heterostructure which combines antimony flux after the InAs quantum dot growth and a GaAs intermediate layer before the deposition of the GaSb layer is the most promising one as it shows the best structural quality and the most intense photoluminescent signal.

Estimation and compositional distribution

Compositional analyses of the analysed heterostructures have been carried out combining different analytical techniques (CTEM-DF, HAADF, EELS). It is worth mentioning that the analysis of core-loss EEL spectrum with ICA method has allowed identifying the presence of elements which signals are overlapped. Conclusions from these results are:

- Antimony surface-segregation strongly competes with indium, and effectively blocks indium incorporation into the lattice.
- When the antimony concentration falls below a certain threshold, indium incorporation into the lattice resumes.

Future work will need to be done to know the antimony value which blocks indium segregation and the right way to protect InAs quantum dots, in order to achieve the best conditions to improve emission values.

Moreover, it is proposed as future work the determination of most favorable conditions for the introduction of antimony in the mentioned nanostructures, by irradiation or as a layer in combination with another element, and the optimum thickness of the GaAs intermediate layer for a good protection of the quantum dot.

VI.3. Characterization of nanostructure constituted by GaSb

GaSb nanostructures grown on a GaAs (001) substrate by molecular beam epitaxy are very promising candidates for achieving type II-band alignment.

The deposition of 2 ML of GaAs capped GaSb on GaAs leads to the formation of a discontinued layer of $\text{GaSb}_y\text{As}_{1-y}$ nanostructures with a height of the order of 1 nm.

During the GaAs capping process of the quantum dots, antimony segregation has been observed to occur and it leads to the formation of a GaAs floating layer with less than 15% of antimony. It

reduces volume of the nanostructure by up to three times when compared with uncapped GaSb quantum dots.

Referencias

-
- 1-Cameron N. (2007), *Nanoscale: issues and perspective for the Nano-century*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (EE.UU.).
 - 2-Wolf E.L. (2006), *Nanophysics and nanotechnology: an introduction to modern concepts in nanoscience*, Wiley-VCH, 2ª Ed. Weinheim (Alemania).
 - 3-Roco M.C. y Bainbridge W.S. (2007), *Nanotechnology: societal implications II: individual perspectives*, Springer, (EE.UU.).
 - 4-Meindl J.D., Chen Q. y Davis J.A. (2001), *Limits on silicon nanoelectronics for terascale integration*, *Science* **293** 2044-2049.
 - 5-Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española, 3ª Ed (2009).
 - 6-Grandin K. (1965), *Les Prix Nobel*, Nobel Foundation, Estocolmo (Suecia), <http://nobelprize.org>.
 - 7-Feynman R. (1961), *There's a plenty of room at the bottom*, Miniturization, H.D. Gilbert, Reinhold New York (EE.UU.).
<http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>
 - 8-Taniguchi N. (1974), *On the basic concept of nano-technology*, Proc. Int. Conf. Prod. Eng Tokyo Part II, Japan Society of Precision Engineering.
<http://www.shvoong.com/exact-sciences/1737060-history-nanotechnology>
 - 9-Huff H. (2009), *Into the Nano-Era: Moore's law, beyond planar silicon CMOS*, Springer series in materials science **106**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
 - 10-Drexler K.E. (1986), *Engines of creation: The coming era of nanotechnology and nanosystem: molecular machinery, manufacturing and computation*, Anchor books Editions, (EE.UU.).
 - 11-Edwards S.A. (2006), *The nanotech pioneers, where are they taking us?*, Wiley VCH, Weinheim (Alemania).
 - 12-<http://web.mit.edu/president/communications/guildhall.html>.
 - 13-Cahn. R.W. (2000), *The coming of Materials Science*, Vol. **5**, Pergamon Materials Science, Londres (Reino Unido).
 - 14-Henini M. y Bugajski M. (2005), *Advances in self-assembled semiconductor quantum dot lasers*, *Microelectr. J.* **36** 950-956.

- 15-Cherng M.J., Jen H.R., Larsen C.A., Stringfellow G.B., Lundt H. y Taylor P.C. (1986), *MOVPE growth of GaInAsSb*, J.Cryst. Growth **77**(1-3) 408-417.
- 16-Kisin M.V. (2007), *Modeling of the quantum well and cascades semiconductor lasers using 8-band Schrödinger and Poisson equation system*, Proceedings of the COMSOL conference, Boston (EE.UU.).
- 17-Bennett B.R., Magno R., Boos J.B., Kruppa W. y Ancona M.G. (2005), *Antimonide-based compound semiconductors for electronic devices: a review*, Solid. St. Electr. **49** 1875-1895.
- 18-Dvorak M.W., Bolognesi C.R., Pitt O.J. y Watkins S.P. (2001), *300 GHz InP/GaAsSb/InP double HBTs with high current capability*, IEEE Electron Dev. Lett. **22**(8) 361-363.
- 19-Shaw M.J., Corbin E.A., Kitchin M.R. y Jaros M. (2001), *Structural parameters governing properties of GaInSb/InAs infra-red detectors*, Microelectr. J. **32** 593-598.
- 20-Zhang Y.H. (1995), *Continuous wave operation of InAs/InAs_xSb_{1-x} midinfrared lasers*, Appl. Phys. Lett. **66**(2) 118-120.
- 21-Wilk A., El Gazouli M., EL Skouri M., Christol P., Grech P., Baranov A.N. y Joullie A. (2000), *Type II InAsSb/InAs strained quantum-well laser diodes emitting at 3.5 μm*, Appl. Phys. Lett. **77**(15) 2298-2300.
- 22-Sun G, Lu Y. y Khurgin J.B., (1998), *Valence intersubband lasers with inverted light hole effective mass*, Appl. Phys. Lett. **72**(12) 1481-1483.
- 23-Timm R., Eisele H., Lenz A., Becker S.K., Grabowski J., Kim T-Y, Müller - Kirsch L., Pötschke K., Pohl U.W., Bimberg D. y Dähne M. (2004), *Structure and intermixing of GaSb/GaAs quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **85**(24) 5890-5892.
- 24-Yoffe A.D. (2001), *Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems*, Adv, Phys. **50**(1) 1-208.
- 25-Akahane K., Yamamoto N. y Ohtani N. (2004), *Long-wavelength light emission from InAs quantum dots covered by GaAsSb grown on GaAs substrates*, Phys. E **21**(2-4) 295-299.
- 26-Harmand J.C., Li L.H., Patriarche G. y Travers L. (2004), *GaInAs/GaAs quantum-well growth assisted by Sb surfactant: Toward 1.3 μm emission*, Appl. Phys. Lett. **84**(20) 3981-3983.

-
- 27-Chow D.H., Miles R.H., Nieh C.W. y McGill T.C. (1991), *Growth of InAs/Ga_{1-x}In_xSb infrared superlattices*, J. Cryst. Growth **111**(1-4) 683-687.
- 28-Moison J.M., Guille C., Houzay F., Barthe F. y Van Rompay M. (1989), *Surface segregation of third column atoms in group III-V arsenides compounds: ternary alloys and heterostructures*, Phys. Rev. B **40**(9) 6149-6162.
- 29-Kawai T., Yonezu H., Ogasawara Y., Saito D. y Pak K. (1993), *Segregation and interdiffusion of In atoms in GaAs/InAs/GaAs heterostructures*, J. Appl. Phys. **74**(3) 1770-1775.
- 30-Guille C., Houzay F., Moison J.M. y Barthe F. (1987), *Intermixing at InAs/GaAs and GaAs/InAs interfaces*, Surface Science **189/190** 1041-1046.
- 31-Dorin C., Millunchick J.M. y Wauchope C. (2003), *Intermixing and lateral composition modulation in GaAs/GaSb short period superlattices*, J. Appl. Phys. **94**(3) 1667-1675.
- 32-Schowalter M., Rosenauer A., Gerthsen D., Grau M. y Amann M-C. (2003), *Quantitative investigation of Sb distribution in GaSb/GaAs heterostructure*, Inst. Phys. Conf. Ser. **180** 147-150.
- 33-Timm R., Eisele H., Lenz A., Kim T-Y., Streicher F., Pötschke K., Pohl U.W., Bimberg D. y Dähne M. (2006), *Structure of InAs/GaAs quantum dots grown with Sb surfactant*, Phys. E **32**(1-2) 25-28.
- 34-Kudo M., Nakaoka T., Iwamoto S. y Arakawa Y. (2005), *InAsSb quantum dots grown on GaAs substrates by molecular beam epitaxy*, Jap. J. Appl. Phys. **44**(1) L45-L47.
- 35-<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>.
- 36-Li N.Y., Chang P.C, Baca A.G., Xie X.M., Sharps P.R. y Hov H.Q (2000), *DC characteristics of MOVPE-grown Npn InGaP/InGaAsN DHBTs*, Electron. Lett. **36**(1) 81-83.
- 37-Monier C., Baca A.G., Chang P.C., Li N.Y., Hov H.Q., Ren F. y Pearton S.J. (2001), *Pnp InGaAsN-based HBT with graded base doping*, Electron. Lett. **37**(3) 198-199.
- 38-Ripalda J.M., Granados D., González Y., Sánchez A.M., Molina S.I., y García J.M. (2005), *Room temperature emission at 1.6 μm from InGaAs*
-

- quantum dots capped with GaAsSb*, Appl. Phys. Lett. **87**(20) 202108,1-3.
- 39-Liu H.Y., Steer M.J., Badcock T.J., Mowbray D.J., Skolnick S., Suarez F., Ng J.S., Hopkinson M. y David J.P.R. (2006), *Room-temperature 1.6 μ m light emission from InAs/GaAs quantum dots with a thin GaAsSb cap layer*, J. Appl. Phys. **99**(4) 046104,1-3.
- 40-Liu H.Y., Steer M.J., Badcock T.J., Mowbray D.J., Skolnick S., Navaretti P., Groom K.M., Hopkinson M. y How R.A. (2005), *Long-wavelength light emission and lasing from InAs/GaAs quantum dots covered by a GaAsSb strain-reducing layer*, Appl. Phys. Lett. **86**(14) 143108,1-3.
- 41-Akahane K., Yamamoto N., Gozu S., Ueta A. y Ohtani N. (2006), *1.5 μ m emission from InAs quantum dots with InGaAsSb strain-reducing layer grown on GaAs substrates*, Phys. E **32**(1-2) 81-84.
- 42-Geller M., Kapteyn C., Müller-Kirsch L., Heitz R. y Bimberg D. (2003), *450 meV hole localization in GaSb/GaAs quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **82**(16) 2706-2708.
- 43-Timm R., Grabowski J., Eisele H., Lenz A., Becker S.K., Müller-Kirsch L., Pötschke K., Pohl U.W., Bimberg D. y Dähne M. (2005), *Formation and atomic structure of GaSb nanostructures in GaAs studied by cross-sectional scanning, tunneling microscopy*, Phys. E **26**(1-4) 231-235.
- 44-Poole C.H. Jr. y Owens F.J. (2003), *Introduction to nanotechnology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (EE.UU.).
- 45-Bandyopadhyay S. y Nalga H.S. (2003), *Quantum dots and nanowires*, American Scientific publishers, California (EE.UU.).
- 46-Franchi S., Trevisi G., Seravalli L. y Frigeri P. (2003), *Quantum dot nanostructures and molecular beam epitaxy*, Prog. Cryst. Growth and Charact. of Materials **47** 166-195.
- 47-Pehlke E., Moll N., Kley A. y Scheffler M. (1997), *Shape and stability of quantum dots*, Appl. Phys. A **65**(6) 525-534.
- 48-Bauer E. y Poppa H. (1972), *Recent advances in epitaxy*, Thin Sol. Films **12**(1) 167-185.
- 49-Pashley D.W. (1999), *Epitaxy growth mechanisms*, Mater. Sci. Techn. **15** 2-8.
- 50-Frank F.C. y van der Merwe J.H. (1949), *One-dimensional dislocation. I. Static theory*, Proc. R.Soc. Lon. A **198**(1053) 205-216.

-
- 51-Frank F.C. y van der Merwe J.H. (1949), *One-dimensional dislocation. II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth*, Proc. R.Soc. Lon. A **198**(1053) 216-225.
- 52-Volmer m. y Weber A. (1926), *Keimbildung in übersättigten Gebilden*, Z. Physik Chem **119**(3-4) 277-301.
- 53-Stranski I.N. y Krastanov L. (1938), *Zur teorie der orientierten ausscheidung von ionenkristallen aufeinander*, Sitzungsbericht Akademie der Wissenschaft. in Wien, Math.-Naturwiss. Kl. IIb **146** 797.
- 54-Heyn C. (2001), *Critical coverage for strain-induced formation of InAs quantum dots*, Phy. Rev. B **64**(16) 165306,1-7.
- 55-Yang Y., Jo B., Kim J., Lee W.J., Ko M., Lee C.R., Kim J.S., Oh D.K., Kim J.S y Leem J.Y. (2009), *Effects of group-III elements on the growth kinetics of shape-engineered InAs/InAlGaAs quantum dots*, Thin Sol. Films **517**(17) 3979-3982.
- 56-Goldstein L., Glas F., Marzin J.Y., Charasse M.N y Le Roux G. (1985), *Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices*, Appl. Phys. Lett. **47**(10) 1099-1101.
- 57-Sales D.L., Sánchez A.M., Beanland R., Henini M. y Molina S.I. (2007), *A TEM study of the evolution of InAs/GaAs self-assembled dots on (311)B GaAs with growth interruption*, Semicond. Sci. Technol. **22** 168-170.
- 58-Ibanez J., Kudrawiec R., Misiewicz J., Schmidbauer M., Henini M. y Hopkinson M. (2006), *Nitrogen incorporation on (100), (511), (411), (311) and (111) GaAs substrates studied by photorefectance spectroscopy and high-resolution X-ray diffraction*, J. Appl. Phys. **100**(9) 093522,1-9.
- 59-García J.M., Silveira J.P. y Briones F. (2000), *Strain relaxation and segregation effects during self-assembled InAs quantum dots formation on GaAs (001)*, Appl. Phys. Lett. **77**(3) 409-411.
- 60-Patella F., Arciprete F., Fanfoni M., Balzarotti A. y Placidi E. (2006), *Apparent critical thickness versus temperature for InAs quantum dot growth on GaAs (001)*, Appl. Phys. Lett. **88**(16) 161903,1-3.
- 61-Atkinson P., Schmidt O.G., Bremner S.P. y Ritchie D.A. (2008), *Formation and ordering of epitaxial quantum dots*, C.R. Physique **9** 788-803.
-

- 62-Lian G.D., Yuan J., Brown L.M., Kim G.H. y Ritchie D.A. (1998), *Modification of InAs quantum dot structure by the growth of the capping layer*, Appl. Phys. Lett. **73**(1) 49-51.
- 63-Madhukar A., Xie Q., Chen P. y Konkar A. (1994), *Nature of strained InAs three-dimensional island formation and distribution on GaAs(100)*, Appl. Phys. Lett. **64**(20) 2727-2729.
- 64-Hatami F., Grundmann M., Ledentsov N.N., Heinrichsdorff F., Heitx R., Bohrer J., Bimberg D., Ruvinov S.S., Werner P., Ustinov V.M., Kop'ev P.S. y Alferov Z.I. (1998), *Carrier dynamics in type II GaSb/GaAs quantum dots*, Phys. Rev. B **57**(8) 4635-4641.
- 65-Suzuki K., Hogg R.A. y Arakawa Y. (1999), *Structural and optical properties of type II GaSb/GaAs self assembled quantum dots by molecular beam epitaxy*, J. Appl. Phys. **85**(12) 8349-8352.
- 66-Balakrishnan G., Tatebayashi J., Khoshakhlagh A., Huang S.H., Jallipalli A., Dawson L.R. y Huffaker D.L. (2006), *III/V ratio based selectivity between strained Stranski-Krastanov and strain-free GaSb quantum dots on GaAs*, Appl. Phys. Lett. **89**(16) 161104,1-3.
- 67-Nakai T., Iwasaki S. y Yamaguchi K. (2004), *Control of GaSb/GaAs quantum nanostructures by molecular beam epitaxy*, Jpn. J. Appl. Phys. **43**(4B) 2122-2124.
- 68-Silveira J.P., García J.M. y Briones F. (2001), *Surface stress effects during MBE growth of III-V semiconductors nanostructures*, J. Cryst. Growth **227-228** 995-999.
- 69-Müller-Kirsch L., Heitz R., Pohl U.W., Bimberg D., Häusler I., Kirmse H. y Neumann W. (2001), *Temporal evolution of GaSb/GaAs quantum dots formation*, Appl. Phys. Lett. **79**(7) 1027-1029.
- 70-Pitts O.J., Watkins S.P., Wang C.X., Stotz J.A.H., Meyer T.A. y Thewalt M.L.W. (2004), *Ultrathin type II GaSb/GaAs quantum wells grown by OMVPE*, J. Cryst. Growth **269**(2-4) 187-194.
- 71-Welch D.F. (2000), *A brief history of high power semiconductor lasers*, IEEE J. Quantum Electron. (Selected Topics) **6**(6) 1470-1477.
- 72-Suematsu Y. e Iga K. (2008), *Semiconductor lasers in photonics*, J. Lightwave Technol. **26**(9) 1132-1144.

-
- 73-Arakawa Y. y Sakaki H. (1982), *Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current*, Appl. Phys. Lett. **40**(11) 939-941.
- 74-Bimberg D., Grundmann M. y Ledentsov N.N. (1999), *Quantum Dot Heterostructures* (New York, Wiley).
- 75-Huffaker D.L., Park G., Zou Z., Shchekin O.B. y Deppe D.G. (1998), *1.3 μm room-temperature GaAs-based quantum-dot laser*, Appl. Phys. Lett. **73**(18) 2564-2566.
- 76-Bimberg D. y Ledentsov N. (2003), *Quantum dots: lasers and amplifiers*, J. Phys.: Condens. Matter **15** R1063-R1076.
- 77-Pan D., Towe E. y Kennerly S. (1998), *Normal-incidence intersubband (In,Ga)As/GaAs quantum dot infrared photodetectors*, Appl. Phys. Lett. **73**(14) 1937-1939.
- 78-Phillips J., Kamath K. y Bhattacharya P. (1998), *Far-infrared photoconductivity in self-organized InAs quantum dot*, Appl. Phys. Lett. **72**(16) 2020-2022.
- 79-Xu S.J., Chua S.J., Mei T., Wang X.C., Zhang X.H., Karunasiri G., Fan W.J., Wang C.H., Jiang J., Wang S. y Xie X.G. (1998), *Characteristics of InGaAs quantum dots infrared detectors*, Appl. Phys. Lett. **73**(21) 3153-3155.
- 80-Reithmaier J.P. y Forchel A. (2003), *Semiconductors quantum dots*, IEEE Circuits Devices Mag. **19** 24-29.
- 81-Bennett C.H. y DiVincenzo D.P. (2000), *Quantum information and computation*, Nature **404** 247-255.
- 82-Knill E., Laflamme R. y Milburn G.J. (2001), *A scheme for efficient quantum computation with linear optics*, Nature **409** 46-52.
- 83-Pettersson H., Baath L., Carlsson N., Seifert W. y Samuelson L. (2001), *Case study of an InAs quantum dot memory: optical storing and deletion of charge*, Appl. Phys. Lett. **79**(1) 78-80.
- 84-Yusa G. y Sakaki H. (1999), *InAs quantum dot field effect transistors*, Superlattices Microstruct. **25**(1-2) 247-250.
- 85-Geller M.P. (2007), *Investigations of carrier dynamics in self-organized quantum dots for memory devices*, Tesis Doctoral, Technische Universität Berlin (Berlín, Alemania).
-

- 86-Cuadra L., Marti A. y Luque A. (2002), *Type II broken band heterostructure quantum dot to obtain a material for the intermediate band solar cell*, Phys. E **14**(1-2) 162-165.
- 87-Sugawara M. (1999), *Self Assembled InGaAs/GaAs*, Semiconductors and semimetals, Vol. **60** Academic Press, New York (EE.UU.).
- 88-Akahane K., Yamamoto N. y Ohtani N. (2004), *Long-wavelength light emission from InAs quantum dots covered by GaAsSb grown on GaAs substrates*, Phys. E **21**(2-4) 295-299.
- 89-Stringfellow G.B. (1982), *Miscibility gaps in quaternary III/V alloys*, J. Cryst. Growth **58**(1) 194-202.
- 90-Chang J.R., Su Y.K., Lin C.L., Wu K.M., Huang W.C., Lu Y.T., Jaw D.H., Li W.L. y Chen S.M. (1999), *Measurement of AllnAsSb/GalnAsSb heterojunction band offset by photoluminescence spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **75**(2) 238-240.
- 91-Wang N.W., Collins D.A., McGill T.C., Grant R.W. y Feenstra R.M. (1995), *Effect of interface composition and growth order on the mixed anion InAs/GaSb valence band offset*, Appl. Phys. Lett. **66**(22) 2981-2983.
- 92-Matthews J.W. (1975), *Epitaxial Growth*, Academic Press, New York (EE.UU.).
- 93-Cho A.Y. (1971), *Film deposition of molecular beam techniques*, J. Vac. Sci. Technol. **8**(5) S31-S38.
- 94-Beanland R. (2003), *Rapid cross-section TEM specimen preparation of III-V materials*, Microscopy Today, **11**(1) 29-31.
- 95-Pacheco F.J., (1996), *Influencia del desajuste reticular sobre el estado de relajación en heteroepitaxias semiconductoras*, Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz.
- 96-Isabell T.C., Fishione P.E., O'Keefe C., Guruz M.U. y Dravid V.P, (1999), *Plasma cleaner and its applications for electron microscopy*, Microsc. Microanal. **5** 126-135.
- 97-Williams D.B. y Carter C.B. (1996), *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, Nueva York (EE.UU.).
- 98-Bithell E.G. y Stobbs W.H. (1991), III-V ternary semiconductor heterostructures, the choice of an appropriate compositional analysis techniques, *J. Appl. Phys.* **69**(4) 2149-2155.

-
- 99-Cerva H. (1991), Transmission electron microscopy of heteroepitaxial layer structures, *Appl. Surf. Science* **50** 19-27.
- 100-von Ardenne M. (1938), *Das elektronen-rastermikroskop. Theoretische grundlagen*, Z Phys. **109** 553-572.
- 101-von Ardenne M. (1938), *Das elektronen-rastermikroskop. Praktische ausführung*, Z Tech.Phys. **19** 407-416.
- 102-Crewe A.V., Isaacson M. y Johnson D. (1969), *A Simple Scanning Electron Microscope*, Rev. Sci. Inst. **40** 241-246.
- 103-Yao Y. y Zhong L.W (2005), *Handbook of microscopy for nanotechnology*, Kluwer Academic Publishers (EE.UU.).
- 104-Pennycook S.J. y McMullan D. (1983), *A new high-angle annular detector for STEM*, Ultramicroscopy **11**(4) 315-320.
- 105-Nellist P. y Pennycook S.J. (2000), *Advanced in imaging and electron physics*, Ed. Academic Press.
- 106-Pennycook S.J. y Nellist P.D., (1999), *Impact of Electron Microscopy on Materials Research*, Ed. Kluwer Academic, Dordrecht.
- 107-Kirkland E.J., Loane R.F. y Silcox J. (1987), *Simulation of annular dark field STEM images using a modified multislice method*, Ultramicroscopy **23**(1) 77-96.
- 108-Nellist P.D. y Pennycook S.J. (1999), *Incoherent imaging using dynamically scattered coherent electrons*, Ultramicroscopy **78**(1-4) 111-124.
- 109-Egerton R.F., (1996), *Electron Energy Loss Spectroscopy in the electron microscope*, Ed. Plenum Press, New York (EE.UU.).
- 110-Egerton R.F. (2009), *Electron energy-loss spectroscopy in the TEM*, Rep. Prog. Phys. **72** 016502,1-25.
- 111-Goldstein J., Newbury D.E., Joy D.C., Lyman C.E., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L.C. y Michael J.R. (2003), *Scanning Electron Microscopy and X-Ray microanalysis*, Ed. Kluwer Academic/Plenum Press, New York.
- 112-Fuster D. (2005), *Crecimiento y caracterización de hilos cuánticos de arseniuro de indio sobre substratos de fosfuros de indio (InAs/InP)*, Tesis Doctoral, Universidad de Valencia.
- 113-Cowley J.M., (1992), *Electron Diffraction Techniques*, Vol.1, Oxford University Press.
-

- 114-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.
- 115-Marks L.D., (1996), *Wiener filter enhancement of noisy HREM images*, *Ultramicroscopy* **62** 43-52.
- 116-Takeda M. y Suzuki J. (1996), *Crystallographic heterodyne phase detection for highly sensitive lattice-distortion measurement*, *J. Opt. Soc. Am. A* **13**(7) 1495-1500.
- 117-Hýtch M. J., Snoeck E. y Kilaas R. (1998), *Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs*, *Ultramicroscopy* **74**(3) 131-146.
- 118-Hýtch M. J y Palman T., (2001), *Imaging conditions for reliable measurement of displacement and strain in high-resolution electron microscopy*, *Ultramicroscopy* **87**(4) 199-212.
- 119-Galindo P., Yáñez A., Pizarro J., Guerrero E., Ben T. y Molina S.I. (2005), *Strain mapping from HRTEM images*, *Microscopy of Semiconducting Materials* (Oxford, Reino Unido,) ed. A.G. Cullis (Bristol, Reino Unido) 191-194.
- 120-Galindo P., Kret S., Sánchez A.M., Laval J-Y., Yáñez A., Pizarro J., Guerrero E., Ben T. y Molina S. I. (2007), *The Peak Pairs algorithm for strain mapping from HRTEM images*, *Ultramicroscopy* **107** 1186-1193.
- 121-Rosenauer A. y Gerthsen D. (1999), *Atomic scale strain and composition evaluation from high-resolution transmission electron microscopy images*, *Adv. Imag. Electron Phys.* **107** 121-230.
- 122-Kret S., Luterana P., Rosenauer A. y Gerthsen D. (2001), *Extracting quantitative information from high resolution electron microscopy*, *Phys. Stat. Sol. B* **227** 247-295.
- 123-Petroff P.M. (1977), *Transmission electron-microscopy of interface III-V compound semiconductors*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**(4) 973-978.
- 124-Beanland R. (2005), *Dark field transmission electron microscope images of III-V quantum dot structures*, *Ultramicroscopy* **102**(2) 115-125.
- 125-Stadelmann P. A. (1987), *EMS- A software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science*, *Ultramicroscopy* **21**(2) 131-146.

-
- 126-Cowley J.M. y Moodie A.F. (1957), *The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A New Theoretical Approach*, Acta Cryst. **10**(10) 609-619.
- 127-Cowley J.M. y Moodie A.F. (1959), *The scattering of electrons by atoms and crystals. II. The effects of finite source size*, Acta Cryst. **12**(5) 353-359.
- 128-Borisevich A.Y., Lupini A.R., Travaglini S. y Pennycook S.J. (2006), *Depth sectioning of aligned crystals with the aberration-corrected scanning transmission electron microscope*, J. Electron Microsc. **55**(1) 7-12.
- 129-Moison J.M., Houzay F., Barthe F., Gérard J.M., Jusserand B., Massies J. y Turco-Sandroff F.S., (1991), *Surface segregation in III-V alloy*, J. Cryst. Growth **111** 141-150.
- 130-García J.M., Medeiros-Ribeiro G., Schmidt K., Ngo T., Feng J.L., Lorke A., Kotthaus J. y Petroff P.M. (1997), *Intermixing and shape changes during the formation of InAs self-assembled quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **71**(14) 2014-2016.
- 131-Ahn C.C. y Krivanex O.L. (1983), *EELS Atlas*, Gatan Inc. California (EE.UU.).
- 132-Loretto M.H. (1984), *Electron beam Analysis of Materials*, Chapman and Hall, Londres (Reino Unido).
- 133-Molina S.I., Sales D.L., Galindo P.L., Fuster D., González Y., Alén B., González L., Varela M. y Pennycook S.J. (2009), *Column-by column compositional mapping by Z-contrast imaging*, Ultramicroscopy **109** 172-176.
- 134-Schowalter M, Rosenauer A., Litvinov D. y Gerthsen D., (2006), *Investigation of segregation by quantitative transmission electron microscopy*, Opt. Applicata **XXXVI**(2-3), 297-309.
- 135-Muraki K., Fukatsu 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) 557-559.
- 136-Muraki K., Fukatsu S., Shiraki Y. y Ito. R. (1993), *Surface segregation of In atoms and its influence on the quantized levels in InGaAs/GaAs quantum wells*, J. Cryst. Growth **127**(1-4) 546-549.

- 137-Gass M.H., Papworth A.J., Bullough T.J. y Chalker P.R. (2004), *Elemental mapping using the Ga 3d and In 4d transitions in the ϵ_2 absorption spectra derived from EELS*, Ultramicroscopy **101** 257-264.
- 138-Sánchez A.M., Beanland R., Gass M.H., Papworth A.J., Goodhew P.J. y Hopkinson M. (2005), *Mapping quantum dot-in well structures on the nanoscale using the Plasmon peak in electron energy loss spectra*, Phys. Rev. B **72**(7) 075339,1-8.
- 139-Ahn C.C. (2004), *Transmission electron energy loss spectrometry in materials science and the EELS atlas*, 2nd Ed. Wiley VCH, California (EE.UU.).
- 140-Schattschneider P.y Jouffrey B. (1995), *Energy-filtering transmission electron microscopy*, Reimer Springer, Berlin (Alemania).
- 141-Kundmann M.K. (1988), *Study of semiconductor valence plasmon line shapes via electron energy-loss spectroscopy in the transmission electron microscope*, Tesis Doctoral, University of California, Berkeley (EE.UU).
- 142-Stiebling J. y Raether H. (1978), *Dispersion of volume plasmon of silicon (16.7 eV) at large wave vectors*, Phys. Rev. Lett. **40**(19) 1293-1295.
- 143-Manzke R. (1980), *Wavevector dependence of the volume plasmon of GaAs and InSb*, J. Phys. C **13**(5) 911-917.
- 144-Sánchez A.M., Gass M.H., Papworth A.J., Goodhew P.J. y Ruterana P. (2004), *Nanoscale EELS analysis of InGaN/GaN heterostructures*, Phys. Rev. B **70**(3) 035325,1-8.
- 145-Drude P. (1900), *On the ionic theory of metals*, Phys. Z **14** 161-165.
- 146-Pines D. (1963), *Elementary excitations in solids*, Benjamin, New York (EE.UU.).
- 147-Raether H. (1980), *Excitation of plasmons and interband transitions by electrons*, Springer-Verlag, Berlin (Alemania).
- 148-Horie C. (1959), *Excitation and plasmon in insulting crystals*, Prog. Theor. Phys. **21**(1) 113-134.
- 149-Frolich H. (1958), *Phenomenological theory of the energy loss of fast particles in solids*, Max Plank Festschrift, Ed. W. Framl, Deutscher Verlag, Berlin (Alemania).
- 150-Kundmann M.K. (1988), *Study of semiconductor valence plasmon line shapes via electron energy-loss spectroscopy in the transmission*

-
- electron microscope*, Tesis Doctoral, University of California, Berkeley (EE.UU).
- 151-Daniels J., Festenberg C.V., Raether H. y Zeppenfeld K. (1970), *Optical constants of solid by electron spectroscopy*, Vol. **54** Springer, Berlin (Alemania).
- 152-Ashcroft N.W. y Mermin N.D. (1976), *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, International Edition.
- 153-Egerton R.F. (1989), *Quantitative analysis of electron-energy-loss spectra*, *Ultramicroscopy* **28** 215-225.
- 154-Johnson D.W. (1975), *A Fourier series method for numerical Kramer-Kronig analysis*, *J.Phys A* **8** 490-495.
- 155-Jeanguillaume C. y Colliex C. (1989), *Spectrum-image: the next step in EELS digital acquisition and processing*, *Ultramicroscopy* **28**(1-4) 252-257.
- 156-Hunt J.A. y Williams D.B. (1991), *Electron energy-loss spectrum-imaging*, *Ultramicroscopy* **38**(1) 47-73.
- 157-Grogger W. (2006), *Chemical mapping (EFTEM and SI mode)*, Libro de resúmenes de TEM UCA Summer Workshop on nanoparticle research, 18-29 Septiembre 2006 (Cádiz).
- 158-Johnson D.W. y Spence J.C.H (1974), *Determination of the single scattering distribution from plural-scattering data*, *J. Phys. D* **7** 771-780.
- 159-Spence J.C.H (1979), *Uniqueness and the inversion problem of incoherent multiple scattering*, *Ultramicroscopy* **4** 9-12.
- 160-Schattschneider P. (1983), *A performance test of the recovery of single energy loss profiles via matrix approach*, *Ultramicroscopy* **11** 321-322.
- 161-Schattschneider P. (1983), *Retrieval of single loss profiles from energy loss spectra: a new approach*, *Phil. Mag. B* **47** 555-560.
- 162-Sánchez A.M., Beanland R., Papworth A.J., Goodhew P.J. y Gass M.H. (2006), *Nanometer scale strain measurements in semiconductors: an innovative approach using the Plasmon peak in electron energy loss spectra*, *Appl. Phys. Lett.* **88**(5) 051917,1-3.
- 163-Phillip H.R. y Enrenreich H. (1963), *Optical properties of semiconductors*, *Phys. Rev.* **129**(4) 1550-1560.
-

- 164-Ehrenreich H. (1966), *The optical properties of solids*, Academic Press, New York (EE.UU.).
- 165-Kumar V., Prasad G.M. y Chandra D. (1997), *Lattice energy and electronic polarizability of binary tetrahedral semiconductors*, J. Phys. Chem. Solids **58**(3) 463-465.
- 166-Yu Y.P. y Cardona M. (2005), *Fundamental of semiconductors: physics and materials properties*, 3ª Ed. Springer-Verlag, Berlín (Alemania).
- 167-Matsuura T., Miyamoto T. y Koyama F., (2006), *Topological characteristics of InAs quantum dot with GaInAs cover using Sb surfactant*, Appl. Phys. Lett. **88**(18) 183109,1-3.
- 168-Maximov M.V., Tsasul'nikov A.F., Volovik B.V., Bedarev D.A., Egorov A.Yu., Zhukov A.E., Kovsh A.R., Bert N.A., Ustinov V.M., Kopév P.S., Alferov Zh.I., Ledentsov N.N., Bimberg D., Soshnikove I.P. y Werner P.(1999), *Optical and structural properties of InAs quantum dots in a GaAs matrix for a spectral range up to 1,7 μm* , Appl. Phys. Lett. **75**(16) 2347-239.
- 169-Xin Y.C., Vaughn L.G., Dawson L.R., Stintz A., Lin Y., Lester L.F. y Huffaker D.L. (2003), *InAs quantum-dot GaAs-based lasers grown on AlGaAsSb metamorphic buffers*, J. Appl. Phys. **94**(3) 2133-2135.
- 170-Jiao Y.H., Wu J., Xu B., Hu L.J., Liang L.Y. y Wang Z.G. (2006), *MBE InAs quantum dots grown on metamorphic InGaAs for long wavelength emitting*, Phys. E **35**(1) 194-198.
- 171-Jin C.Y., Liu H.Y., Zhang S.Y., Jiang Q., Liew S.L., Hopkinson M., Badcock T.J., Nabavi E. y Mowbray D.J. (2007), *Optical transitions in type II InAs/GaAs quantum dots covered by a GaAsSb strain reducing layer*, Appl. Phys. Lett. **91**(2) 021102,1-3.
- 172-Kakuda N. Yoshida T. y Yamaguchi K. (2008), *Sb-mediated growth of high-density InAs quantum dots and GaAsSb embedding growth by MBE*, Appl. Surf. Science **254**(24) 8050-8053.
- 173- Liu H.Y., Steer M.J., Badcock T.J., Mowbray D.J., Skolnick S., Navaretti P., Groom K.M., Hopkinson M. y How R.A. (2005), *Long-wavelength light emission and lasing from InAs/GaAs quantum dots covered by a GaAsSb strain-reducing layer*, Appl. Phys. Lett. **86**(14) 143108,1-3.
- 174-Chen J.F., Chiang C.H., Wu Y.H., Chang L. y Chi J.Y. (2008), *Effect of antimony incorporation on density, shape and luminescence of InAs quantum dots*, J. Appl. Phys. **104**(2) 023509,1-5.

-
- 175-García J.M., Mankad T., Holtz P.O., Wellman P.J. y Petroff P.M. (1998), *Electronic states tuning of InAs self-assembled quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **72**(24) 3172-3714.
- 176-Ripalda J.M., Alonso-Álvarez D., Alén B., Taboada A.G., García J.M., González Y. y González L., (2007), *Enhancement of the room temperature luminescence of InAs quantum dots by GaSb capping*, Appl. Phys. Lett. **91**(1) 012111,1-3.
- 177-Lang C., Ross F.M. y Cockayne D.J.H. (2008), *Morphological transitions during Si capping in Ge/Si nanoislands*, J. Comput. Theor. Nanosci **5**(3) 286-289.
- 178-Liao X.Z., Zou J., Cockayne D.J.H., León R. y Lobo C. (1999), *Indium segregation and enrichment in coherent In_xGa_{1-x}As/GaAs quantum dots*, Phys. Rev. Lett. **82**(25) 548-5151.
- 179-Beckman S.P. y Chrzan D.C. (2006), *Structure and energy of the partial dislocation cores in GaAs*, Phys. Stat. Sol. B **243**(9) 2122-2132.
- 180-Guha S., Madhukar A. y Rajkumar K.C. (1990), *Onset of incoherency and defect introduction in the initial stages of molecular beam epitaxial growth of highly strained In_xGa_{1-x}As on GaAs (001)*, Appl. Phys. Lett. **57**(20) 2110-2112.
- 181-Wang B.Z., Zhao F.H., Peng Y.H., Jin Z., Li Y.D. y Liu S.Y. (1998), *Self-organized InAs quantum dots formation by As/P exchange reaction on (001) InP substrate*, Appl. Phys. Lett. **72**(19) 2433-2435.
- 182-Wang Y.Q., Wang Z.L., Shen J.J. y Brown A. (2003), *Effect of dissimilar anion annealing on structures of InAs/GaAs quantum dots*, J. Cryst. Growth **252**(1-3) 58-67.
- 183-Ueda O. (1993), *Materials-related reliability aspects of III-V devices*, Mat. Sci. Eng. B **20**(1-2) 9-20.
- 184-Mahajan S. (2000), *Defects in semiconductors and their effects on devices*, Acta Mater. **48** 137-149.
- 185-Franzosi P. (1993), *Investigation of crystal defects in III-V heterostructures by X-ray topography and electron microscopy*, J. Cryst. Growth **126**(1) 109-124.
- 186-Hirsch P., Howie A., Nicholson R.B., Pashley D.W. y Whelan M.J. (1977), *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Robert E. Krieger Publishig, Florida (EE.UU.).
-

- 187-Edington J.W. (1975), *Practical Electron Microscopy in Material Science*, Vol. 3, MacMillan Press, Eindhoven (Holanda).
- 188-Pitts O.J., Watkins S.P., Wang C.X. Fin K.V. y Kavanagh K.L. (2003), *Antimony segregation in GaAs-based multiple quantum well structures*, J. Cryst. Growth **254**(1-2) 28-34.
- 189-Steinshnider J., Harper J., Weimer M., Lin C-H., Pei S.S. y Chow D.H. (2000), *Origin of antimony segregation in GaInSb/InAs strained-layer superlattices*, Phy. Rev. Lett. **85**(20) 4562-4565.
- 190-Harrison W.A. (1989), *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bonds*, W.H. Freeman and company, Dover, New York (EE.UU.).
- 191-Granados D. y García J.M. (2003), *Customized nanostructures MBE growth: from quantum dots to quantum rings*, J. Cryst. Growth **251**(1-4) 213-217.
- 192-Zhi D., Davock H., Murray R., Roberts C., Jones T.S., Parshley 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) 2079-2083.
- 193-Scheerschmidt K. y Werner P. (2000), *Analysis of Nanostructures by EM Techniques: Quantum Dots*, EUREM **12** 585-588.
- 194-Bimberg D., Grundmann M., Ledentsov N.N., Ruvimov S.S., Werner P., Kop'ev P.S. y Alferov Z.I. (1995), *Self-organization processes in MBE-grown quantum dot structures*, Thin Sol. Films **267**(1-2) 32-36.
- 195-Werner P., Scheerschmidt K., Zakharov N.D., Hillebrand R., Grundmann M. y Schneider R. (2000), *Quantum dot structure in the InGaAs system investigated by TEM techniques*, Cryst. Res. Technol **35**(6-7) 759-768.
- 196-Jacobi K. (2003), *Atomic structure of InAs quantum dots on GaAs*, Prog. Surf. Science **71**(5-8) 185-215.
- 197-Benabbas T., Francois P., Androussi Y. y Lefebvre A. (1996), *Stress relaxation in highly strained InAs/GaAs structures as studied by finite element analysis and transmission electron microscopy*, J. Appl. Phys. **80**(5) 2763-2767.
- 198-Androussi Y., Benabbas T. y Lefebvre A. (1999), *Transmission electron microscopy analysis of the shape and size of semiconductor quantum dots*, Phy. Mag. Lett. **79**(4) 201-208.

-
- 199-Zou J., Liao X.Z., Cockaine D.J.H. y Leon R. (1999), *Transmission electron microscopy study of $In_xGa_{1-x}As$ quantum dots on a GaAs (001) substrate*, Phys. Rev. B. **59**(19) 12279-12282.
- 200-Costantini G., Rastelli A., Manzano C., Acosta-Diaz P., Songmuang R., Katsaros G., Schimdt O. y Kern K. (2006), *Interplay between thermodynamics and kinetics in the capping of InAs/GaAs (001) quantum dots*, Phys. Rev. Lett. **96**(22) 226106,1-4.
- 201-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**(8) 081707,1-6.
- 202-Ulloa J.M., Drouzas I.W.D., Koenraad P.M., Mowbray D.J., Steer M.J., Liu H.Y. y Hopkinson M. (2007), *Suppression of InAs/GaAs quantum dot decomposition by the incorporation of a GaAsSb capping layer*, Appl. Phys. Lett. **90**(21) 213105,1-3.
- 203-Molina S.I., Sánchez A.M., Beltrán A.M., Sales D.L., Ben T., Chisholm M.F., Varela M., Pennycook S.J., Galindo P.L., Papworth A.J., Goodhew P.J. y Ripalda J.M. (2007), *Incorporation of Sb in InAs/GaAs quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **91**(26) 263105,1-3.
- 204-Fujiwara K., Kanamoto K., Ohta Y.N., Tozuda Y. y Nakayama T. (1987), *Classification and origins of GaAs oval defects grown by molecular beam epitaxy*, J. Cryst. Growth **80**(1) 104-112.
- 205-Klima K., Kaniewska M., Regiński K. y Kaniewski J. (1999), *Oval defects in the MBE grown AlGaAs/InGaAs/GaAs and InGaAs/GaAs structures*, Cryst. Res. Technol. **34** (5-6) 683-687.
- 206-Jin-Phillipp N.Y. y Phillipp F. (1998), *Defect formation in self-assembling quantum dots of InGaAs on GaAs: a case study of direct measurements of local strain from HREM*, J. Microscopy **194**(1) 161-170.
- 207-Shiramine K., Horisaki Y., Suzuki D., Itoh S., Ebiko Y., Muto S., Nakata Y. y Yokoyama N. (1999), *TEM observation of threading dislocations in InAs self-assembled quantum dot structure*, J. Cryst. Growth **205**(4) 461-466.
- 208-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 dots*, J. Appl. Phys. **99**(11) 113503,1-8.
- 209-Tanoto H., Yoon S.F., Ng T.K., Ngo C.Y., Dohrman C., Fitzgerald E.A., Tan L.H. y Tung C.H. (2009), *Origin and suppression of V-shaped defects in the capping of self-assembled InAs quantum dots on graded Si_{1-x}Ge_x/Si substrate*, Appl. Phys. Lett. **95**(5) 052111,1-3.
- 210-Matsuura T., Miyamoto T. y Koyama F. (2006), *Topological characteristics of InAs quantum dot with GaInAs cover using Sb surfactant*, Appl. Phys. Lett. **88**(18) 183109,1-3.
- 211-Pötschke K., Müller-Kirsch L., Heitz R., Sellin R.L., Pohl U.W., Bimberg D., Zakharov N. y Werner P. (2004), *Ripening of self-organized InAs quantum dots*, Phys. E **21**(2-4) 606-610.
- 212-Ferdos F., Wang S., Yongqiang W., Larsson A., Sadeghi M., y Zhao Q. (2002), *Influence of a thin GaAs cap layer on structural and optical properties of InAs quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **81**(7) 1195-1197.
- 213-Songmuang R., Kiravittaya S. y Schmidt O.G. (2003), *Shape evolution of InAs quantum dots during overgrowth*, J. Cryst. Growth **249**(3-4) 416-421.
- 214-Bithell E.G. y Stobbs W.M. (1989), *Composition determination in the GaAs/(Al, Ga) As system using contrast in dark-field transmission electron-microscope images*, Philos. Mag. A **60**(1) 39-62.
- 215-McCaffrey J.P., Wasilewski Z.R., Robertson M.D. y Corbett J.M. (1997), *Measurement of indium segregation in strained In_xGa_{1-x}As/GaAs quantum wells by transmission electron microscopy*, Philos. Mag. A **75**(3) 803-821.
- 216-Doyle P.A. y Turner P.S. (1968), *Relativistic Hartree-Fock X-ray electron scattering factors*, Acta Cryst. A **24**(3) 390-397.
- 217-Rosenauer A., Schowalter M. Glas F. y D. Lamoen (2005), *First-principles calculations of 002 structure factors for electron scattering in strained In_xGa_{1-x}As*, Phys. Rev. B **72**(8) 085326,1-10.
- 218-Leifer K., Buffat P.A., Cagnon J., Kapon E., Rudra A. y Stadelmann P.A. (2002), *Quantitative imaging of InGaAs/GaAs layers using transmission electron microscopy methods: characterization of stresses and chemical composition*, J. Cryst. Growth **237-239** 1471-1475.

-
- 219-Chauveau J.M., Androussi Y., Lebevre A., Di Persio J. y Cordier Y. (2003), *Indium content measurements in metamorphic high electron mobility transistor structures by combination of x-ray reciprocal space mapping and transmission electron microscopy*, J. Appl. Phys. **93**(7) 4219-4225.
- 220-Brandt O., Tournié E., Tapfer L. y Ploog K. (1993), *Determination of the Sb composition profile in MBE-grown GaSb/GaAs structures by High Resolution X-Ray diffractometry*, J. Cryst. Growth **127**(1-4) 503-507.
- 221-Cowley J.M., (1992), *Electron Diffraction Techniques*, Vol. 2, Oxford University Press.
- 222-Schrodinger E. (1926), *Quantization of the eigen value problem*, Annalen der Physik, **80**(13) 437-490.
- 223-Manoubi T., Tence M., Walss M.G. y Colliex C. (1990), *Curve fitting methods for quantitative analysis in electron energy loss spectroscopy*, Microsc. Microanal. Microstruct. **1**(1) 23-29.
- 224-Verbeeck J. y Van aert S. (2004), *Model based quantification of EELS spectra*, Ultramicroscopy **101**(2-4) 207-224.
- 225-<http://eelslab.org/>.
- 226-Bach F.R. y Jordan M.I. (2003), *Kernel independent component analysis*, J. Mach. Learn. Res. **3**(1) 1-48.
- 227-Bonnet N. y Nuzillard D. (2005), *Independent component analysis: a new possibility for analysing series of electron energy loss spectra*, Ultramicroscopy **102**(4) 327-337.
- 228-Sánchez A.M., Beltrán A.M., Beanland R., Ben T., Gass M.H., de la Peña F., Walls M., Taboada A.G., Ripalda J.M. y Molina S.I. (2009), *Blocking of indium incorporation by antimony in III-V quantum dot structures*, enviado a .Adv. Func. Mat.
- 229-Rosenauer A., Gerthesen D., Van Dyck D., Arzberger M., Bohm G. y Abstreiter G. (2001), *Quantification of segregation and mass transport in $In_xGa_{1-x}As/GaAs$ Stranski-Krastanov layers*, Phys. Rev B **64**(24) 245334,1-15.
- 230-Gong Q., Offermans P., Nötzel R., Koenraad P.M. y Wolter J.H. (2004), *Capping process of InAs/GaAs quantum dots studied by cross-sectional scanning tunneling microscopy*, Appl. Phys. Lett. **85**(23) 5697-5699.
-

- 231-Offermans P., Koenraad P.M., Nötzel R., Wolter J.H. y Pierz K. (2005), *Formation of InAs wetting layers studied by cross-sectional scanning tunneling microscopy*, Appl. Phys. Lett. **87**(11) 111903,1-3.
- 232-Toyoshima H., Niwa T., Yamazaki J. y Okamoto A. (1993), *In surface segregation and growth-mode transition during InGaAs growth by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **63**(6) 821-823.
- 233-Dehaese O., Wallart X. y Mollot F. (1995), *Kinetic model of element III segregation during molecular beam epitaxy of III-III'-V semiconductor compounds*, Appl. Phys. Lett. **66**(1) 52-54.
- 234-Heyn Ch., Schramm A., Kipp T. y Hansen W. (2007), *Kinetic model of intermixing during self-assembled InAs quantum dot formation*, J.Cryst. Growth **301-302** 692-696.
- 235-Luna E., Ishikawa F., Batita P.D. y Trampert A. (2008), *Indium distribution at the interfaces of (Ga,In)(N,As)/GaAs quantum Wells*, Appl. Phys. Lett. **92**(14) 141913,1-3.
- 236-Dobrocka E y Gleichmann R. (1991), *The evolution of prismatic dislocation loops in heavily Si-doped GaAs*, Inst. Phys. Conf. Ser. **117**(6) 343-346.
- 237-Rihani J., Sallet V., Christophe H.J., Oueslati C. y Chtourou R. (2008), *Antimony incorporation in InAs quantum dots grown on GaAs substrate by molecular beam epitaxy*, Phys. E **40** 550-555.
- 238-Matsuura T., Miyamoti T., Kageyama T., Ohta M., Matsui Y., Furuhashi T. y Koyama F. (2004), *Elongation of emission wavelength of GaInAsSb-covered (Ga)InAs quantum dots grown by molecular beam epitaxy*, Jpn. J. Appl. Phys. **43**(1A/B) L82-L84.
- 239-Jiang Z.W., Wang W.X, Gao H.C, Li H., Yang C.L., He T., Wu D.Z., Chen H. y Zhou J.M. (2008), *Effect of GaAs/GaSb combination strain-reducing layer on self-assembled InAs quantum dots*, Chin. Phys. Lett. **25**(7) 2649-2652.
- 240-Xie Q., Chen P. y Madhukar A. (1994), *InAs island-induced-strain driven adatom migration during GaAs overlayer growth*, Appl. Phys. Lett. **65**(16) 2051-2053.
- 241-Lin X.W., Wasburn J., Liliental-Weber Z., Weber E.R., Sasaki A., Wakahara A. y Nabetani Y. (1994), *Morphological transition of InAs islands on GaAs (001) upon deposition of a GaAs capping layer*, Appl. Phys. Lett. **65**(13) 1677-1679.

-
- 242-Kong L.M., Feng Z.X., Wu Z.Y. y Lu W. (2008), *Emission dynamics of InAs self-assembled quantum dots with different cap layer structures*, Semicond. Sci. technol. **23**(7) 075044,1-5.
- 243-Molina S.I., Ben T., Sales D.L., Pizarro J., Galindo P.L., 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**(22) 5652-5658.
- 244-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**(2) 025502,1-4.
- 245- Kim K. y Zunger A. (2001), *Spatial correlation in GaInAsN alloys and their effects on band gap enhancement and electron localization*, Phys. Rev. Lett. **86**(12) 2609-2612.
- 246-Shchukin V.A. y Bimberg D. (1999), *Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces*, Rev. Mod. Phys. **71**(4) 1125-1171.
- 247-Chu H.J. y Wang J. (2005), *Strain distribution in arbitrarily shaped quantum dots with nonuniform composition*, J. Appl. Phys. **98**(3) 034315,1-7.
- 248-Wang L.G., Kratzer P. y Scheffler M. (2000), *Energetic of InAs thin films and islands on the GaAs (001)*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **39**(7B) 4298-4301.
- 249-Solomon G.S., Trezza J.A. y Harris J.S. Jr. (1995), *Effects of monolayer coverage, flux ratio and growth rate on the islands density of InAs islands on GaAs*, Appl. Phys. Lett. **85**(23) 3161-3163.
- 250-Joyce P.B., Krzyzewski T.J., Bell G.R. y Jones T.S. (2001), *Surface morphology evolution during the overgrowth of large InAs-GaAs quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **79**(22) 3615-3617.
- 251-Takehana K., Pulizzi F., Patane A., Henini M., Main P.C., Eaves L., Granados D. y García J.M. (2003), *Controlling the shape of InAs self-assembled quantum dots by thin GaAs capping layers*, J. Cryst. Growth **251**(1-4) 155-160.
- 252-Ilahi B., Sfaxi L., Hassen F., Bouzaiene L., Maaref H., Salem B., Bremond G. y Marty O. (2003), *Spacer layer thickness effects on the photoluminescence properties of InAs/GaAs quantum dot superlattices*, Phy. Stat. Sol. (a) **199**(3) 457-463.
-

- 253-Bennett B.R., Magno R. y Shanabrook B.V. (1996), *Molecular beam epitaxial growth of InSb, GaSb and AlSb nanometer-scale dots on GaAs*, Appl. Phys. Lett. **68**(4) 505-507.
- 254-Laghumavarapu R.B., Moscho A., Khoshakhlagh A., El-Emawy M., Lester L.F. y Huffaker D.L. (2007), *GaSb/GaAs type II quantum dot solar cells for enhanced infrared spectral response*, Appl. Phys. Lett. **90**(17) 173125,1-3.
- 255-Alonso-Álvarez D., Alén B., García J.M. y Ripalda J.M. (2007), *Optical investigation of type II GaSb/GaAs self-assembled quantum dots*, Appl. Phys. Lett. **91**(26) 263103,1-3.
- 256-Nellist P.D., Chisholm M.F., Dellby N., Krivanek O.L., Murfitt M.F., Szilagyí Z.S., Lupini A.R., Borisevich A., Sides W.H. Jr. y Pennycook S.J. (2004), *Direct sub-angstrom imaging of a crystal lattice*, Science **305**(5691) 1740-1741.
- 257-van Benthem K, Lupini A.R., Oxley M.P., Findlay S.D., Allen L.J. y Pennycook S.J. (2006), *Three-dimensional ADF imaging of individual atoms by through-focal series scanning transmission electron microscopy*, Ultramicroscopy **106**(11-12) 1062-1068.
- 258-Timm R., Lenz A., Eisele H., Ivanova L., Pötschke K., Pohl U.W., Bimberg D., Balakrishnan G., Huffaker D.L. y Dähne M. (2006), *Onset of GaSb/GaAs quantum dot formation*, Phys. Sta. Sol. (C), **3**(11) 3971-3974.
- 259-Molina S.I., Beltrán A.M., Ben T., Galindo P.L., Guerrero E., Taboada A.G., Ripalda J.M. y Chisholm M.F. (2009), *High resolution electron microscopy of GaAs capped GaSb nanostructures*, Appl. Phys. Lett. **94**(4) 043114,1-3.
- 260-Nakai T. y Yamaguchi K. (2005), *Analysis of Sb-As surface Exchange reaction in molecular beam epitaxy of GaSb/GaAs quantum wells*, Jpn. J. Appl. Phys. **44**(6A) 3803-3807.
- 261-Losurdo M., Capezuto P., Bruno G., Brown A.S., Brown T. y May G. (2006), *Fundamental reactions controlling anion exchange during mixed anion heterojunction formation: Chemistry of As-for-Sb and Sb-for-As exchange reactions*, J. Appl. Phys. **100**(1) 013531,1-9.
- 262-Granados D., García J.M., Ben T. y Molina S.I. (2005), *Vertical order in stacked layers of self-assembled In(Ga)As quantum ring on GaAs (001)*, Appl. Phys. Lett. **86**(7) 071918,1-3.

- 263-Timm R., Lenz A., Eisele H., Ivanova L., Dähne M., Balakrishnan G., Huffaker D.L., Farrer I. y Ritchie D.A. (2008), *Quantum ring formation and antimony segregation in GaSb/GaAs nanostructures*, J. Vac. Sci. Technol. B **26**(4) 1492-1503.
- 264-Lorke A., Blossey R., García J.M., Bichler M. y Abstreiter G. (2002), *Morphological transformation of $In_yGa_{1-y}As$ islands, fabricated by Stranski-Krastanov growth*, Mater. Sci. Eng. B **88**(2-3) 225-229.
- 265-Sales D.L. (2008), *Diseño de la nanoestructura de materiales semiconductores autoensamblados de InAs crecidos mediante epitaxia de haces moleculares*, Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz.
- 266-Molina S.I., Varela M., Ben T., Sales D.L., Pizarro J., Galindo P.L., Fuster D., González Y., González L. y Pennycook S.J. (2008), *A method to determine the strain and nucleation sites of stacked nano-objects*, J. Nanosci. Nanotechnol. **8**(7) 3422-3426.
- 267-Cosgriff E.S. y Nellist P.D. (2007), *A bloch wave analysis of optical sectioning in aberration corrected STEM*, Ultramicroscopy **107**(8) 626-634.