

Universidad Autónoma de Madrid (UAM)

Facultad de ciencias

Departamento de Física de la Materia Condensada

“Control de la forma, tamaño y composición
de nanoestructuras de semiconductores
III-V: anillos y puntos cuánticos”

Memoria presentada por:

Alfonso González Taboada

Para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Dirigida por los doctores:

José María Ripalda

y

Jorge M. García

*Instituto de microelectrónica de Madrid
Consejo superior de Investigaciones Científicas*

ÍNDICE

Capítulo 1: Introducción

1.1 Heteroestructuras semiconductoras.....	7
1.1.1 Modelo del oscilador armónico. Potencial Parabólico bidimensional.....	9
1.2. Fabricación de Puntos Cuánticos.....	12
1.2.1 Fabricación de Puntos Cuánticos a partir de Pozos Cuánticos.....	12
1.2.2 Puntos Cuánticos a partir de nanohilos, ataque in situ y epitaxia droplet.....	13
1.2.3 Puntos Cuánticos auto-organizados de In(Ga)As/GaAs.....	15
1.3. Recubrimiento de puntos cuánticos de InAs/GaAs.....	16
1.3.1. Modificaciones inducidas a los Puntos Cuánticos durante el recubrimiento.....	18
1.4. Motivación del trabajo y estructura de la memoria.....	21

Capítulo 2: Técnicas experimentales

2.1 Crecimiento epitaxial por MBE.....	28
2.1.1 Cinética de crecimiento.....	30
2.1.2 Reconstrucciones superficiales del GaAs y GaSb. Irradiación de Sb sobre superficies III-V.....	31
2.1.3 MBE en el Instituto de Microelectrónica de Madrid. La célula de Sb.....	36
2.2 Caracterización in situ del crecimiento epitaxial por MBE.....	39
2.2.1 Difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED).....	39
2.2.2 Medida de la acumulación de tensión in situ ($\Sigma\sigma$).....	42
2.3 Caracterización morfológica y estructural.....	45
2.3.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	45
2.3.2 Microscopía túnel en sección transversal (X-STM).....	47
2.3.3 Microscopía por transmisión de electrones en sección transversal (X-TEM).....	48
2.4 Caracterización óptica.....	50
2.4.1 Sistema de detección de la Fotoluminiscencia (PL) en el IMM.....	51
2.4.2 PL en función de la excitación.....	52
2.4.3 PL en alto campo magnético.....	53
2.4.4 Micro-fotoluminiscencia en alto campo magnético: Microscopía confocal.....	55

Capítulo 3: Puntos Cuánticos de InAsSb/GaAs

3.1 Puntos cuánticos de InAsSb/GaAs: Estado del arte y motivación.....	61
3.1.1 Desplazamiento hacia el rojo de la longitud de onda de emisión de los Puntos Cuánticos de InAs/GaAs.....	61
3.1.2 Introducción de Sb en heteroestructuras semiconductoras.....	63
3.1.2.1 Segregación de Sb: Anillos Cuánticos de GaSb.....	63
3.1.2.2 Introducción de Sb en QDs de InAs.....	66
3.1.3 Exposición de las nanoestructuras a flujo de Sb.....	70
3.2 Caracterización previa: fotoluminiscencia, topografía, RHEED.....	72
3.3 Caracterización estructural de Puntos cuánticos de InAs/GaAs expuestos a Sb.....	77
3.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM): Contraste composicional.....	77
3.3.2 Microscopía de efecto túnel (STM). Parámetro de red local.....	80
3.3.3 Acumulación de tensión ($\Sigma\sigma$) debida a incorporación de Sb.....	82
3.3.4 Discusión y conclusiones.....	85
3.4 Caracterización óptica de Puntos cuánticos de InAs/GaAs expuestos a Sb.....	88
3.4.1 Fotoluminiscencia (PL) de QDs expuestos a Sb.....	88
3.4.1.1 PL en función de la temperatura: Energía de activación.....	88
3.4.1.2 PL en función de la potencia de excitación: Energía de excitación.....	91
3.4.2. PL de QDs de InAsSb bajo la acción de campo magnético.....	95
3.4.2.1. Descripción teórica del comportamiento de una partícula bajo la acción de un campo magnético.....	95
3.4.2.2. Evolución del espectro de PL de Puntos Cuánticos de InAsSb/GaAs bajo la acción de un campo magnético.....	98
3.4.3. Discusión y conclusiones.....	103

Capítulo 4: Anillos Cuánticos auto-ensamblados de In(Ga)As/GaAs

4.1. Anillos Cuánticos de In(Ga)As/GaAs: estado del arte.....	110
4.1.1 Crecimiento de Anillos Cuánticos de In(Ga)As/GaAs por MBE.....	110
4.1.2 Caracterización estructural de Anillos Cuánticos.....	115
4.2 Caracterización Óptica de Anillos Cuánticos de In(Ga)As/GaAs.....	119
4.2.1 Fotoluminiscencia de Anillos Cuánticos auto-ensamblados. Estados excitados. Fotoluminiscencia en función de la energía de excitación.....	119
4.2.2 Dependencia de la fotoluminiscencia de Anillos Cuánticos auto-ensamblados con la temperatura.....	121
4.2.3 Diodos Schottky. Crecimiento y procesado.....	124
4.2.4 Caracterización Óptica de Anillos Cuánticos en la zona activa de dispositivos Schottky.....	125
4.2.5 Resumen.....	129

4.3 Anillos Cuánticos de In(Ga)As/GaAs bajo la acción de altos campos Magnéticos.....	130
4.3.1 Efecto Aharonov- Bohm.....	130
4.3.2 Magnetización en QRs. Corrientes permanentes.....	132
4.3.2.1 Crecimiento y caracterización. Sistema experimental.....	133
4.3.2.2 Experimentos de magneto-torsión.....	135
4.3.3 Caracterización magneto-óptica de QRs. Excitones bajo la acción de campo magnético.....	138
4.3.3.1 Introducción.....	138
4.3.3.2 PL de QRs bajo la acción de campo magnético.....	139
4.3.3.3 Resultados de micro-fotoluminiscencia. Desdoblamiento energético anómalo en QRs bajo la acción de campo magnético.....	143
4.3.4 Resumen.....	150
Capítulo 5: Conclusiones generales.....	155

Capítulo 1:

Introducción

1.1 Heteroestructuras semiconductoras

1.1.1 Modelo del oscilador armónico. Potencial parabólico bidimensional.

1.2 Fabricación de Puntos Cuánticos.

1.2.1 Fabricación de Puntos Cuánticos a partir de Pozos Cuánticos.

1.2.2 Puntos Cuánticos auto-organizados de In(Ga)As/GaAs.

1.3 Recubrimiento de puntos cuánticos de InAs/GaAs.

1.3.1 Modificaciones inducidas a los Puntos Cuánticos durante el recubrimiento.

1.4 Motivación del trabajo y estructura de la memoria.

La irrupción de la mecánica cuántica a principios del siglo pasado permitió el establecimiento de las bases para el conocimiento de la estructura electrónica de los materiales, entre ellos los semiconductores. El conocimiento en profundidad del comportamiento de los portadores a nivel atómico permitió el aprovechamiento tecnológico de sus propiedades colectivas en dispositivos. Dos de los dispositivos que más influencia han tenido en los ámbitos científico, social y económico son los transistores (*J. Bardeen, W. Brattain y W. B. Shockley*) y los diodos laser.¹

El avance de las técnicas de crecimiento y síntesis de materiales en la década de los 70 supuso un salto cualitativo en las líneas de investigación de numerosos grupos. A la posibilidad de buscar aplicaciones tecnológicas a las propiedades de los materiales existentes en la naturaleza se unía la capacidad de diseñar estructuras en busca de nuevas propiedades ópticas y electrónicas. Así, en 1969, L. Esaki *et al.* propusieron la fabricación de heteroestructuras de capas delgadas de distintos materiales, dando origen a la llamada *ingeniería de bandas*.²

La implementación de estos nuevos materiales en dispositivos optoelectrónicos no se hizo esperar. La heteroestructura más básica, el pozo cuántico (QW), consiste en una capa delgada de un determinado semiconductor ($\sim 100 \text{ \AA}$), confinada entre dos capas de otro material semiconductor caracterizado por un mayor intervalo de energía prohibida ("*bandgap*"). Debido al perfil del potencial asociado a esta estructura, los portadores ven restringido su movimiento a un plano perpendicular a la dirección de crecimiento. Los diodos laser con pozos cuánticos (QW) en la zona activa presentaban grandes ventajas, como la capacidad de seleccionar la longitud de onda de emisión en función de la anchura del pozo o la disminución de la corriente umbral relacionada con la densidad de estados propia del confinamiento en un plano.^{3,4} Seguramente fuera el éxito obtenido en estas estructuras de baja dimensionalidad lo que estimuló a Y. Arakawa y H. Sakaki a plantear la inclusión de nanoestructuras en la zona activa de dispositivos laser.⁵ De esta forma se obtendrían dispositivos trabajando con corriente umbral más baja y una menor dependencia de la misma con la temperatura.

Todos estos avances e impresionantes desarrollos aplicados continuaron de manera natural con el estudio de los sistemas con confinamiento en tres dimensiones, es decir puntos cuánticos (QDs). Podemos definir QDs como sistemas donde los portadores se encuentran confinados en las tres dimensiones en una región del espacio más pequeña que su longitud de onda de de Broglie,

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{3m^*k_B T}} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

donde m^* representa la masa efectiva del portador, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. En los semiconductores más comunes m^* es menor que la masa del electrón libre m_0 . A modo de ejemplo, en el caso del GaAs $m_{e,\text{GaAs}}^* = 0.067m_0$ y $m_{h,\text{GaAs}}^* = 0.5m_0$. Esto nos permite estimar longitudes de onda de de Broglie de aproximadamente 10 – 100 nm a baja temperatura.

El primer trabajo reportando luz laser de un dispositivo con QDs en la zona activa fue presentado por Kirstaedter *et al.* en 1994.⁶ El dispositivo, con QDs de InGaAs/GaAs en la zona activa no presentaba unas características óptimas (corriente umbral alta: 120 Acm^{-2} a $T= 77 \text{ K}$, 950 Acm^{-2} a $T= 300 \text{ K}$). Sin embargo, en trabajos más recientes se han obtenido resultados prometedores ($\sim 25 \text{ Acm}^{-2}$ a 300 K),⁷ mejorando incluso los valores de corriente umbral en el estado del arte para QWs ($\sim 50 \text{ Acm}^{-2}$).⁸

Las aplicaciones de los QDs han traspasado el ámbito de los diodos laser. Distintos grupos trabajan en su incorporación en la zona activa de detectores⁹ de infrarrojo,^{10,11} diodos LED,¹² incluso células solares de banda intermedia.¹³

Los avances en las técnicas de caracterización permiten hoy en día abordar el estudio de las nanoestructuras individualmente, ampliando el rango de aplicaciones de los QDs al campo de

la información y criptografía cuántica. Su característico espectro discreto de energías combinado con la viabilidad de inserción en dispositivos electrónicos convierte a los QDs en candidatos ideales para implementación física de bits cuánticos. En los últimos años se han desarrollado en este campo aplicaciones potenciales de los QDs tales como sistemas de memoria óptica, basados en el almacenamiento controlado de portadores en QDs,^{14,15} detectores y fuentes de fotones individuales.^{16,17}

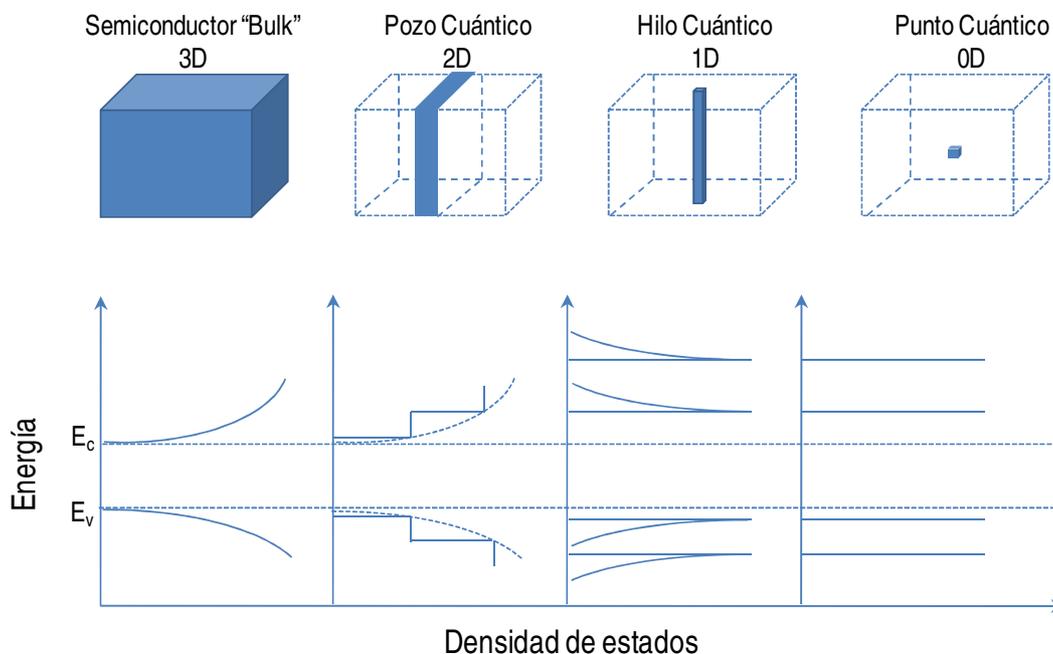


Figura 1.1: Densidad de estados en función de la energía en sistemas con diferente grado de confinamiento.

El procesamiento de la información cuántica requiere del acoplamiento coherente de diferentes estados cuánticos, para lo que ha de suprimirse cualquier interacción del sistema con el medio. La fabricación de resonadores ópticos rodeando al QD permite estudiar el acoplamiento entre los modos de la cavidad y los estados excitónicos permitido en la nanoestructura, pudiéndose dar este acoplamiento en los regímenes débil o fuerte.^{18,19} Trabajar en el régimen de acoplamiento fuerte permite a los estados cuánticos intercambiar energía sin que produzcan diferencias de fase entre sus funciones de onda.²⁰ Diferentes grupos han reportado la sintonización de los modos de cavidad fotónica y estados excitónicos en regímenes de acoplamiento luz-materia débil y fuerte mediante aplicación de campo eléctrico,²¹ o sintonización de la temperatura.²²

Para facilitar la inserción de estos dispositivos en la tecnología actual resultaría de interés obtener estructuras cuyas transiciones energéticas coincidieran con el mínimo de dispersión y el máximo de absorción de la fibra óptica, situados respectivamente en $1.31 \mu\text{m}$ y $1.55 \mu\text{m}$. La sintonización de las energías de emisión de los QDs en estas ventanas de interés tecnológico, así como la optimización de las propiedades optoelectrónicas de los QDs a temperatura ambiente son dos de los retos planteados a los diferentes grupos que trabajan en el campo actualmente.

1.1. Heteroestructuras semiconductoras

Los materiales semiconductores en volumen (*“bulk”*), entre los que se encuentran los compuestos III-V, se han caracterizado profundamente en el pasado. Dos de las propiedades más importantes a tener en cuenta al trabajar con los distintos materiales semiconductores son

su intervalo de energía prohibida y su parámetro de red. La figura 1.1 muestra la relación entre ambas propiedades. Esta relación cobra especial importancia tras el trabajo de Esaki citado en el apartado anterior.² Combinar materiales de distinto *bandgap* permite, entre otras posibilidades, controlar el confinamiento de los portadores o diseñar guías de onda variando el índice de refracción. Sin embargo, la elección de materiales a combinar está modulada por el parámetro de red de los mismos.

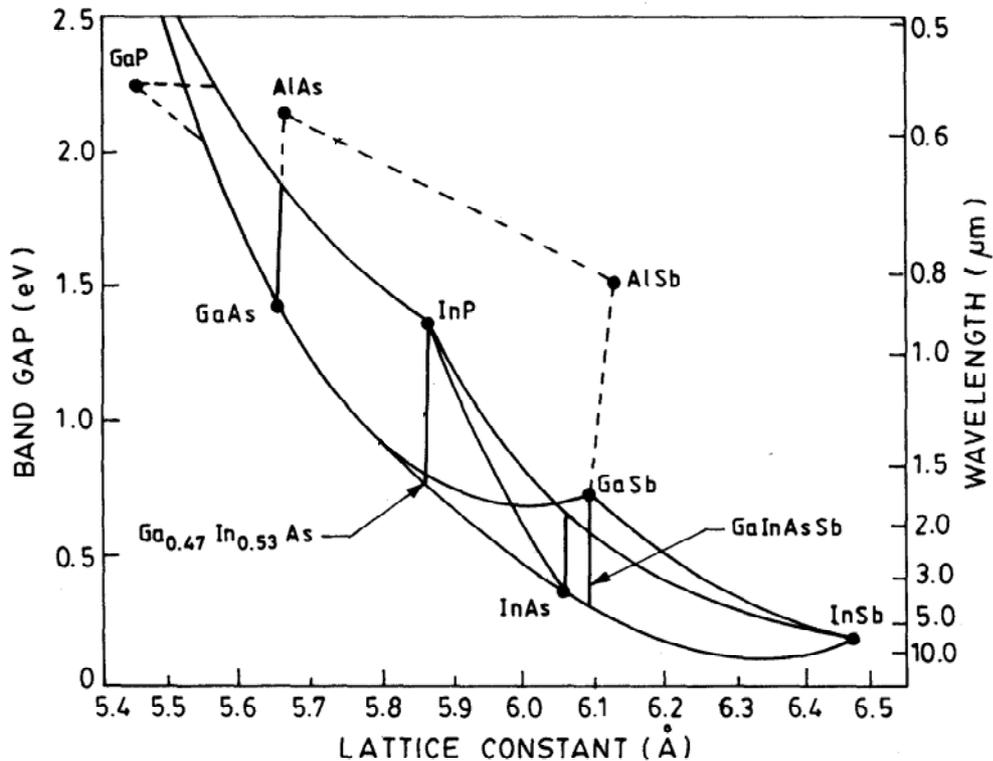


Figura 1.2: Intervalo de energía prohibida en función del parámetro de red de semiconductores III-V. Las líneas conectando los compuestos binarios indican la dependencia para compuestos ternarios.

Podemos dividir los sistemas heteroepitaxiales en aquellos formados por componentes de parámetro de red similar o aquellos formados por materiales de parámetro de red diferente. Los primeros han sido los más utilizados, al no incorporar los inconvenientes relacionados con las tensiones generadas en las intercaras de materiales con diferente parámetro de red. Sin embargo, el crecimiento de heteroestructuras se realiza sobre substratos, y los substratos comerciales de alta calidad están limitados a determinados materiales (GaAs, GaSb, InP, Si,...), por lo que se comenzó a trabajar con heteroestructuras formadas por componentes de diferente parámetro de red.

El modo en el que crece una heteroestructura está determinado por el balance entre la energía superficial de la capa depositada, la intercara y el substrato así como por la diferencia entre los parámetros de red de substrato y material depositado. Si la suma de la energía superficial de la capa depositada y la de la intercara es menor que la energía superficial del substrato, obtendremos un crecimiento bidimensional capa a capa (crecimiento de Frank van der Merwe).²³ Si por el contrario, la energía superficial del substrato es mayor el crecimiento se producirá en base a la formación de islas tridimensionales (crecimiento tipo Volmer-Weber).²⁴ Al crecer una heteroepitaxia de materiales con distinto parámetro de red se produce un caso intermedio, en el que el crecimiento es inicialmente bidimensional, finalizando en la formación de islas tridimensionales. En este tipo de crecimiento, conocido como crecimiento Stranski-Krastanow,²⁵ la relajación de la tensión acumulada debido a la diferencia de parámetro de red es la causante del crecimiento tridimensional.

Durante el crecimiento Stranski-Krastanow, la capa epitaxial amolda su parámetro de red al del sustrato, incrementando la energía elástica del sistema hasta un espesor crítico en el que se produce la relajación. Si esta relajación es plástica dará lugar a la formación de dislocaciones a lo largo de la intercara. Sin embargo, si esta relajación se produce de forma elástica dará lugar a la formación de núcleos tridimensionales coherentes (es decir, libres de defectos). Cuando el tamaño de estos núcleos es de unos cuantos nanómetros reciben el nombre de nanoestructuras auto-ensambladas.

Cuando estas nanoestructuras estén rodeadas de un material semiconductor de mayor bandgap y tengan un tamaño menor que la longitud de onda de de Broglie de los portadores en el medio (Ec. 1.1), recibirán el nombre de QDs auto-ensamblados (o crecidos por el método Stranski-Krastanow).²⁶ A lo largo del siguiente apartado citaré varios métodos de fabricación de QDs, detallando los obtenidos por este método.

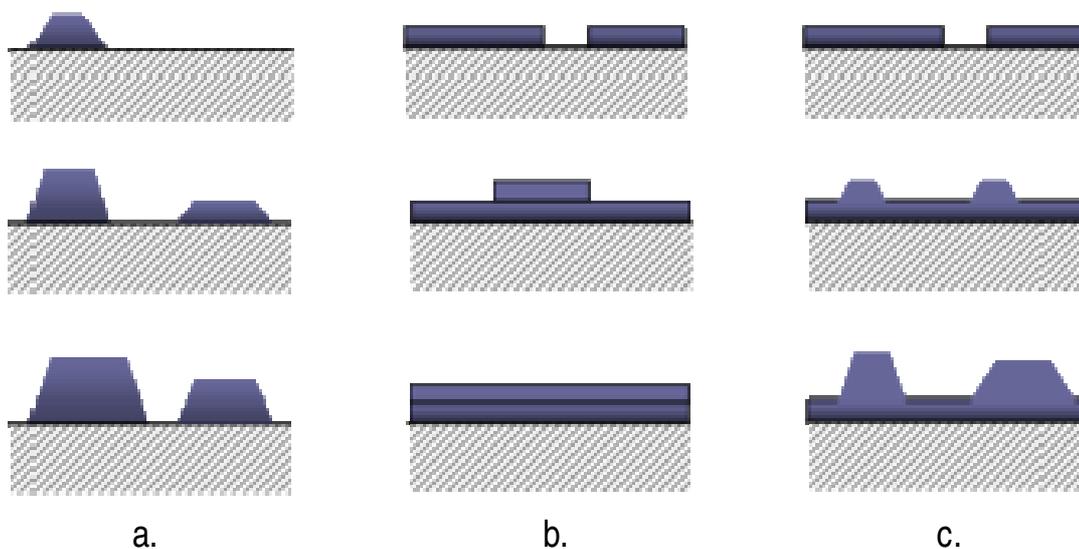


Figura 1.3: Representación esquemática de los distintos modos de crecimiento epitaxial de heteroestructuras: a. Volmer-Weber; b. Frank van der Merwe y c. Stranski-Krastanow.

1.1.1 Modelo del oscilador armónico. Potencial parabólico bidimensional.

En la actualidad existen distintos tipos de modelos teóricos aplicados a las nanoestructuras cuánticas que tienen en cuenta aspectos tan importantes para el confinamiento como el tamaño de los QDs, su estequiometría o la presión hidrostática a la que están sometidas por la red circundante.^{27,28,29} Sin embargo, las propiedades básicas de los QDs de InAs/GaAs se pueden discutir de forma sencilla a partir un modelo mucho menos sofisticado, como el obtenido a partir de considerar un potencial tipo oscilador armónico:

$$V_{QD} = \frac{1}{2} m^* \sum_{i=x,y,z} \omega_i^2 i^2, \quad (Ec.1.2)$$

donde m^* es la masa efectiva del electrón o el hueco pesado, y ω_i es la frecuencia del oscilador en cada una de las direcciones del espacio (podemos asignar x e y a las direcciones cristalográficas [110] y [1-10] y z a la dirección de crecimiento [001]). Al resolver el hamiltoniano de un sistema formado por un portador confinado en un potencial como el descrito en la (Ec. 1.2)

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m^*} + V_{QD}, \quad (Ec. 1.3)$$

se obtienen energías de la forma:

$$E(n_i) = \sum_{i=x,y,z} \left(\frac{1}{2} + n_i \right) \omega_i^2, \text{ (Ec. 1.4)}$$

Los niveles energéticos obtenidos a partir de la (Ec 1.4) pueden describir perfectamente el espectro obtenido a partir de QDs coloidales,* caracterizados generalmente por una simetría esférica. Sin embargo, los obtenidos en QDs crecidos mediante el método de crecimiento Stranski-Krastanow requieren una pequeña modificación. En la literatura se pueden encontrar QDs crecidos por este método con geometrías similares a pirámides truncadas,³⁰ discos^{31,32} o lentes.^{33,34} Todas estas estructuras tiene en común el hecho de que el tamaño de la nanoestructura en la dirección de crecimiento es sensiblemente menor que las dimensiones de la misma en el plano perpendicular. La relación entre la dimensión vertical y las dimensiones en el plano de un QD de InAs/GaAs (h:d) se aproximan generalmente a un factor 1:3. Podemos entonces separar los efectos del confinamiento cuántico en la dirección de crecimiento y el plano perpendicular.

La energía de confinamiento en la dirección de crecimiento es un orden de magnitud superior al producido en este plano, por lo que será la dimensión de la nanoestructura en la dirección de crecimiento la que determine la energía de localización del estado fundamental. En general, los QDs de menor tamaño llevarán asociadas frecuencias de oscilador más altas y por tanto energías de confinamiento mayores.

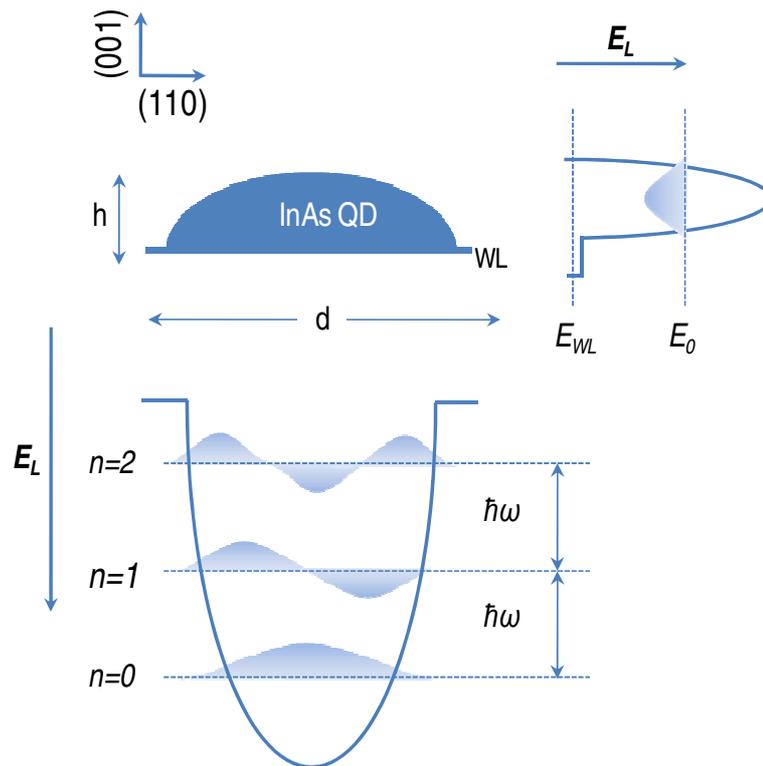


Figura 1.4: Esquema del confinamiento cuántico en la banda de conducción basado en un potencial parabólico bidimensional. El esquema se puede extender al confinamiento en la banda de valencia.

En la figura 1.4 se representa esquemáticamente el modelo de confinamiento obtenido a partir del modelo del oscilador armónico. En la dirección de crecimiento [001] encontramos un único nivel de energía E_0 dependiente de la altura de la nanoestructura h y la profundidad del

* Ver sección 1.2

pozo de potencial de InAs en la matriz de GaAs. Cuanto mayor sea la altura mayor será la energía de localización (E_L , distancia energética entre el nivel y el borde de la banda de GaAs) del nivel energético. El confinamiento en el plano XY vendrá definido por la acción de un potencial-parabólico-bidimensional. Los estados ligados solución de la (Ec 1.3) para este potencial definirán las posiciones espectrales de los estados excitados de los portadores confinados en el QD. La posición de estos estados dependerá del diámetro d de la nanoestructura (en general a mayor d , menor será $\hbar\omega$). Estos estados, separados una energía constante $\hbar\omega$ tendrán una menor distancia espectral en la banda de conducción que en la banda de valencia, debido a la menor masa efectiva del electrón. Los tres primeros estados poseerán energías $\hbar\omega$, $2\hbar\omega$, y $3\hbar\omega$ y una degeneración (teniendo en cuenta el espín) 2, 4 y 6. Los estados poseen un momento angular bien definido,³⁵ y se pueden expresar en una base de estados $|n, m_l, s_z\rangle$, donde n es el índice del nivel energético y m_l y s_z son los autovalores de la proyección del momento angular y el espín respectivamente. Los niveles energéticos permitidos para los electrones confinados en un QD se resumen en la tabla 1.1. Por comodidad se ha empleado una notación análoga a la empleada en física atómica.*

La función de onda correspondiente a $n=0$ se extenderá en la matriz semiconductor circundante. Para cuantificar la extensión de la función de onda se puede definir la longitud de decaimiento como:

$$l_i = \sqrt{\frac{2\hbar}{m^*\omega_i}}, \quad i = x, y, z. \quad (\text{Ec. 1.5})$$

El potencial asimétrico asociado a la geometría de un QD tiene efecto en las funciones de onda asociadas a las partículas confinadas en el mismo. Una manera sencilla de visualizar el efecto del confinamiento asociado a un QD consiste en evaluar la longitud de decaimiento en las distintas direcciones del espacio. Así, cuando el portador esté muy confinado, y lleve asociada una frecuencia de oscilador alta (como es el caso de ω_z) dará lugar a longitudes de decaimiento más cortas.

Estado	Degeneración	$ n, m_l, s_z\rangle$
s	2	$ 0, 0, \pm 1/2\rangle$
p	4	$ 1, -1, \pm 1/2\rangle$ $ 1, 1, \pm 1/2\rangle$
d	6	$ 1, -2, \pm 1/2\rangle$ $ 2, 0, \pm 1/2\rangle$ $ 2, 2, \pm 1/2\rangle$

Tabla 1: Estados solución del modelo parabólico bidimensional aplicado la banda de valencia de un QD.

Valores de la energía de localización de electrones (huecos) con respecto a la banda de conducción (valencia) en QDs de InAs/GaAs crecidos por MBE han sido obtenidos recientemente por Lei *et al.* mediante espectroscopía de capacitancia-voltaje.³⁶ Los valores obtenidos reflejan un confinamiento más profundo para los electrones (259 meV) que para los huecos (185 meV). En este trabajo han encontrado hasta tres estados ligados para huecos y

* Si bien existen multitud de similitudes entre los QDs y los átomos ha de tenerse en cuenta que una de las principales diferencias es la naturaleza del confinamiento característico de cada sistema: *Coulombiano* en los átomos y con raíz en la diferencia entre las estructuras electrónicas de los distintos materiales semiconductores en los QDs. Estas diferencias se reflejan en la estructura de los niveles energéticos permitidos en los dos sistemas, por lo que, aunque la analogía átomo-QD sea comúnmente empleada no ha de extrapolarse en muchos aspectos.

electrones confinados en las nanoestructuras. La separación entre los estados permitidos medida ha sido $\hbar\omega=8\text{ meV}$ en la banda de valencia y $\hbar\omega=48\text{ meV}$ en la banda de conducción.

1.2 Fabricación de Puntos Cuánticos.

Existen distintas aproximaciones para la obtención de nanoestructuras semiconductoras con confinamiento cuántico. Podemos dividir las en dos aproximaciones: coloidales y epitaxiales. En este apartado trataremos en mayor profundidad la segunda, si bien no podemos dejar de comentar la obtención de QDs en disoluciones coloidales, dado su gran impacto en el ámbito científico, industrial y económico.³⁷

Los QDs coloidales se obtienen a partir de un proceso de disolución de un material precursor. Se han empleado materiales de naturaleza diversa para la formación de QDs coloidales, predominando los semiconductores binarios II-VI tales como: CdSe, CdS, ZnO, ZnS o PbS.^{38,39} Recientes avances en los métodos de sintetización han permitido la obtención de estructuras formadas por un núcleo de un material recubierto por una coraza de otro (“*core-shell*”) en la que se combinan materiales como HgS/CdS, InAs/InP o incluso combinaciones mixtas entre semiconductores III-V/II-VI como es el caso de las estructuras formadas por InAs/CdSe.^{40,41} La eficiencia cuántica de los dispositivos con este tipo de QDs en la zona activa es mucho mayor, dado que la diferencia de *bandgap* entre los materiales que forman el núcleo de las nanoestructuras y los que forman la coraza evita la recombinación no radiativa en los estados de superficie.⁴²

Se pueden encontrar QDs sintetizados en soluciones coloidales de tamaños entre 1 y 10 nm, generalmente en forma esférica, aunque la geometría concreta depende de las condiciones particulares de síntesis.^{43,44} El control del tamaño durante la síntesis de los QDs coloidales permite sintonizar su energía de emisión. Se puede ajustar de esta forma la emisión de QDs de CdSe desde el azul hasta el rojo, o la de QDs de materiales de menor *bandgap*, como PbSe, PbS, o CdTe en el infrarrojo cercano.

Actualmente una de las principales aplicaciones de este tipo de QDs consiste en explotar su luminiscencia en dispositivos emisores de luz tipo LED, donde ya han alcanzado el nivel de producción industrial.⁴⁵ Además, distintos grupos han mostrado su interés en bio-funcionalizar este tipo de nanoestructuras para aprovechar sus propiedades como marcadores de células y agentes de contraste en aplicaciones médicas.⁴⁶

Pese al enorme interés de los QDs en disolución coloidal, estos no son apropiados para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos de estado sólido sofisticados, tales como láseres y células solares de alta eficiencia (>30%), debido a que para estas aplicaciones se necesitan dispositivos monolíticos crecidos epitaxialmente sobre un sustrato monocristalino.

A continuación se expondrán algunas de las aproximaciones más importantes para la obtención de QDs epitaxiales, comenzando por la obtención de QDs a partir de QWs. A continuación se citarán tres de las aproximaciones más recientes: a partir de hilos cuánticos, empleando ataques *in situ* de AsBr₃ y la basada en crecimiento de gotas metálicas (“droplet epitaxy”). Por último discutiremos algunos aspectos de la fabricación de conjuntos de QDs de InAs/GaAs por el método Stranski-Krastanow.

1.2.1 Fabricación de Puntos Cuánticos a partir de Pozos Cuánticos.

Se puede obtener confinamiento tridimensional añadiendo confinamiento lateral al confinamiento en la dirección de crecimiento asociado a QWs. Las primeras aproximaciones a la fabricación de QDs se basaron en técnicas litográficas aplicadas a epitaxias con QWs. La principal ventaja de las técnicas litográficas es la capacidad de escoger la posición y tamaño del QD (dentro de la resolución del sistema) y la compatibilidad de estas técnicas con la integración

a gran escala en dispositivos semiconductores. Los problemas asociados a esta técnica son la erosión de la muestra durante los ataques (húmedos o secos), inducción a cambios en la estequiometría del material y formación de estados superficiales que dificultan la obtención de QDs con buena luminiscencia.³⁵

Otro método de fabricación consiste en la irradiación de QWs de AlGaAs/GaAs mediante pulsos laser, produciendo difusión entre los distintos materiales. La irradiación laser resulta en la fusión y posterior recristalización a nivel local del QW, dando lugar a intercaras bien definidas entre las zonas donde se ha producido interdifusión y las que permanecen inalteradas. La fusión y recristalización rápida afecta a la calidad del material, resultando en la formación de defectos puntuales que afectan a la luminiscencia de los QDs.⁴⁷

El crecimiento de películas altamente tensadas con un patrón grabado sobre QWs cercanos a la superficie resulta en confinamiento lateral añadido debido al campo de tensiones generado por la película. Sin embargo, pese a que esta aproximación no implica la aparición de defectos, los potenciales de confinamiento obtenidos son relativamente pequeños. Además, el QW ha de estar situado cerca de la superficie, para verse afectado por el campo de tensiones, lo que aumenta la probabilidad de recombinación en los estados superficiales.⁴⁸ En la misma línea, se han utilizado QDs crecidos en la superficie por el método Stranski-Krastanow como inductores de tensión, modulando el *bandgap* del QW enterrado.⁴⁹

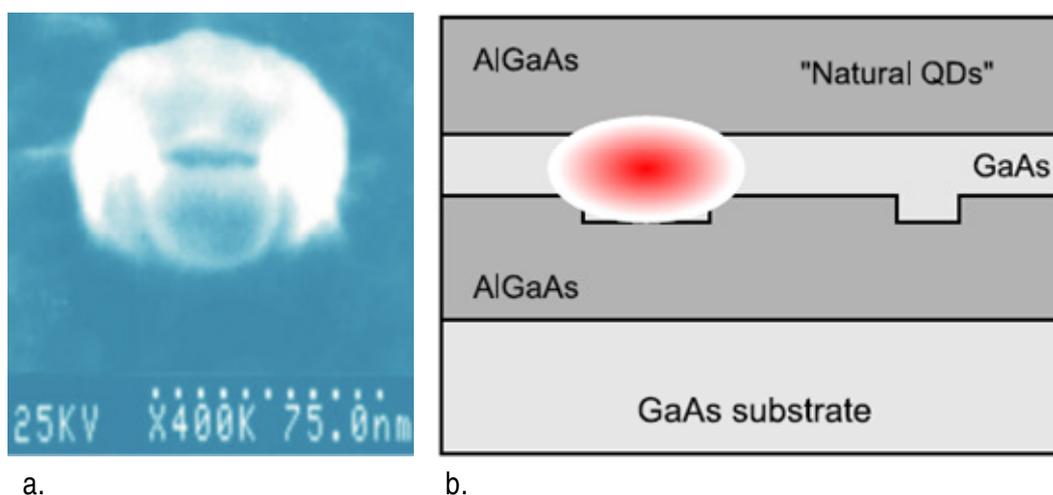


Figura 1.5.a: Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de un anillo cuántico de radio interior 30 nm y radio exterior 75 nm. El anillo ha sido fabricado utilizando técnicas de litografía y ataque químico en un pozo de InGaAs de 7nm. **b:** Representación del confinamiento de un excitón en una rugosidad de un QW de GaAs en AlGaAs. Las imágenes han sido extraídas y modificadas de las referencias [50] y [51] respectivamente.

Por último podemos citar los QDs formados naturalmente (*"Natural QDs"*). En esta aproximación el confinamiento en las tres dimensiones aparece por fluctuaciones en la anchura y composición de QWs. A modo de ejemplo podemos considerar el caso de QWs de AlGaAs en GaAs. El Ga se difunde más que el Al por lo que la intercara inferior es más rugosa que la superior. Esta rugosidad es suficiente como para confinar portadores, dando lugar a QDs.⁵²

1.2.2 Puntos Cuánticos fabricados a partir de nanohilos, ataque *in situ* y epitaxia "droplet".

Continuando con la idea de obtener QDs añadiendo grados de confinamiento a sistemas con mayor cantidad de grados de libertad, la primera aproximación tratada en este apartado consiste en fabricar hilos cuánticos, capaces de limitar el movimiento de las cargas a una dimensión y añadir confinamiento a lo largo de esa dirección. En los últimos años se ha desarrollado un eficiente método de crecimiento de hilos cuánticos utilizando partículas metálicas

como catalizador.⁵³ La formación de QDs será posible al cambiar la estequiometría del hilo durante el crecimiento del mismo. De esta forma se han obtenido QDs GaAsP en nanohilos de GaP,⁵⁴ incluso emisión de un dispositivo LED con un QD de InAsP en un nanohilo de InP como zona activa.⁵⁵

Otra aproximación reciente consiste en fabricar QDs libres de tensión de GaAs/AlGaAs tras atacar la epitaxia *in situ*, creando un grabado en la superficie de la misma para favorecer la formación de QDs. El ataque se realiza con AsBr_3 , reactivo con los semiconductores III-As. Este ataque se produce capa a capa, pudiendo incluso monitorizarse mediante RHEED.* El ataque *in situ* con AsBr_3 es selectivo a los distintos materiales del grupo III, atacando a un ritmo mayor el InGaAs que el GaAs.⁵⁶ Además, el ritmo del ataque aumenta en zonas sometidas a tensión. De esta forma, si tras crecer QDs de InGaAs/GaAs por el método Stranski-Krastanow, la superficie es expuesta a AsBr_3 , el resultado será un sustrato grabado con un orificio en cada posición en la que antes había un QD. Este grabado se puede transferir a una superficie de AlGaAs, creciendo a baja temperatura (500° C). Tras esto, se puede crecer una fina capa de GaAs, seguida de un ciclo térmico. El posterior recubrimiento con AlGaAs da lugar a nanoestructuras de GaAs/AlGaAs libres de tensión.⁵⁷

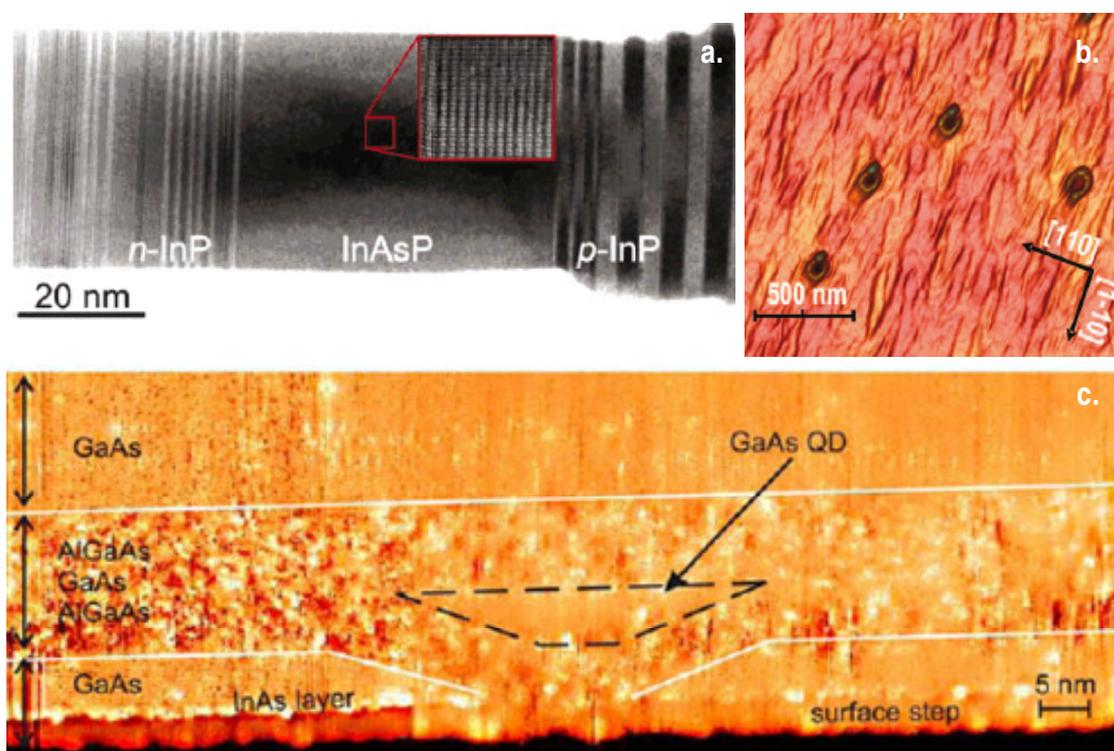


Figura 1.6: a. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión de la estructura de diodo LED implementada en un nanohilo de InP, con un QD de InAsP como zona activa. b: Micrografía AFM de anillos cuánticos de GaAsSb/GaAs crecidos por epitaxia *droplet*. c. QD de GaAs/AlGaAs obtenido mediante ataque químico *in situ* a QDs de InGaAs y posterior recrecimiento de AlGaAs y GaAs. En la imagen todavía se aprecian trazas de InAs supervivientes al ataque con AsBr_3 . La imagen ha sido obtenida en un microscopio túnel en configuración transversal, polarizado a $V=-2.0$ V. Las imágenes han sido obtenidas de las referencias [55], [62] y [58] respectivamente.

También se han fabricado QDs a partir de gotas metálicas (de Ga, In, Al,..). El crecimiento de estas gotas se desarrolla según el modo Volmer-Weber, a baja temperatura y con un ratio III/V muy alto. Tras la formación de gotas se lleva a cabo una cristalización bajo flujo de elemento V. Tras esta cristalización, las gotas inicialmente conglomerados de átomos desordenados pasan

* Ver capítulo 2, sección 2.2.1

a tener una estructura Zinc-blenda. Estas nanoestructuras presentan propiedades ópticas comparables a los QDs fabricados por el método Stranski-Krastanow. La principal diferencia con éstos es que los QDs obtenidos por epitaxia *droplet* carecen de capa mojanete (WL).⁵⁹

Mediante este método se han fabricado QDs en distintos sistemas como GaAs/AlGaAs,⁶⁰ InAs/GaAs⁶¹ y GaAsSb/GaAs.⁶²

1.2.3 Puntos Cuánticos auto-organizados de InAs/GaAs

Sin lugar a dudas, el método de fabricación de QDs más extendido es el basado en la diferencia de parámetro de red entre materiales III-V, destacando el sistema InAs/GaAs (7% en este caso). Esta diferencia define el espesor crítico (~1.65 ML) de InAs que, tras ser depositado sobre un sustrato de GaAs a una temperatura de 510° (se puede variar en un pequeño rango alrededor de estas condiciones), da lugar a la formación de islas libres de defectos de tamaño nanométrico. Tras la formación de los QDs auto-organizados se procede a su recubrimiento, evitando así los problemas de generación de defectos asociados a otros métodos de fabricación explicados anteriormente. Los QDs fabricados por el método Stranski-Krastanow tiene la peculiaridad de estar todos interconectados por una capa de InAs que une sus bases. Esta estructura bidimensional consta de unas pocas ML y recibe el nombre de capa mojanete (*Wetting layer*, WL).

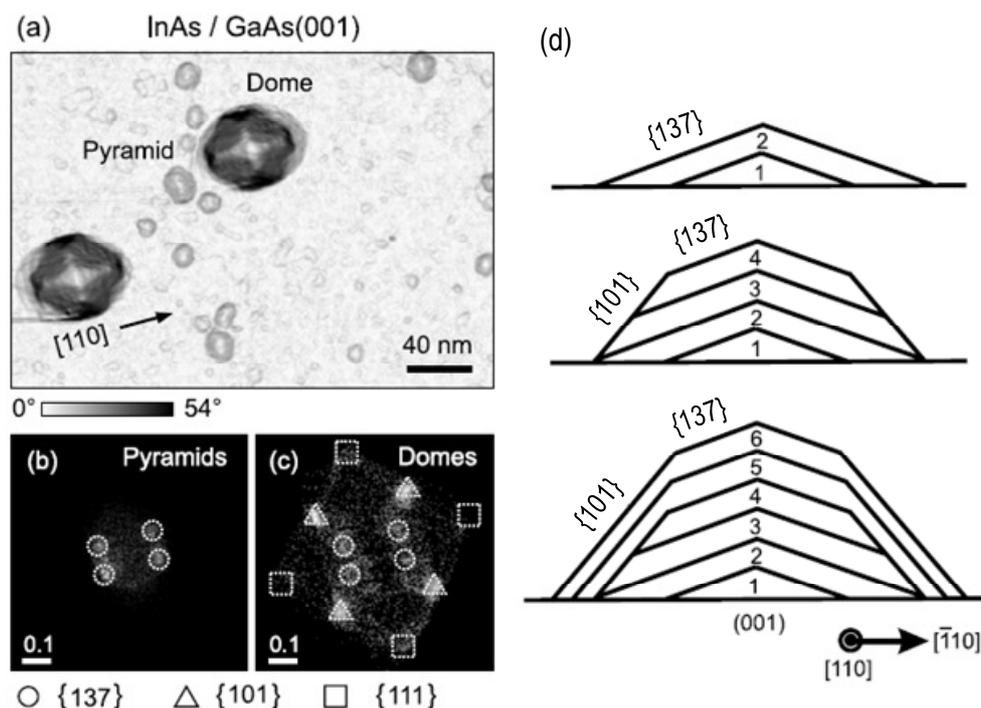


Figura 1.7.a: QDs sin recubrir en las etapas inicial (Pyramid) y final (Dome) de su desarrollo. La imagen ha sido obtenida con un STM. En (b) y (c) se indican las distintas facetas de ambas fases del crecimiento de los QDs. d. Representación del modelo de crecimiento en forma de caparazón. Las imágenes han sido extraídas y modificadas de las referencias [63] (a, b y c) y [64] (d).

La figura 1.7.a muestra una imagen tomada con un microscopio de efecto túnel (STM) de una superficie con QDs de InAs/GaAs sin recubrir. En ella se pueden distinguir dos tipos de QDs que el autor etiqueta como pirámides (Pyramid) y cúpulas (Domes). En los primeros se pueden identificar cuatro facetas {137} mientras que los segundos, de mayor tamaño, se observan facetas {101} y {111}.⁶³ En la referencia [64] se presenta un estudio en el que se revela que estos dos tipos de QDs son sencillamente dos etapas de la evolución de las nanoestructuras al ir

umentando de tamaño. La tensión del sistema QD-substrato aumenta con el área de la intercara entre ambos, limitando el crecimiento lateral del QD. De esta forma, al aportar más material, se favorece el crecimiento vertical. En estas condiciones la nanoestructura es energéticamente más estable desarrollando facetas con un ángulo de inclinación mayor que el de la faceta {137} (24°), como la {101} (45°) o la {111} (55°), por lo que resulta plausible un modelo de crecimiento en forma de caparazón como el presentado en la figura 1.7.d.

Uno de los procesos que más afectan a las propiedades de los QDs de InAs/GaAs es la mezcla de especímenes atómicos con el sustrato y recubrimiento (*intermixing*). Por esta razón, los QDs nominalmente formados por InAs puro, realmente consisten en aleaciones de In(Ga)As. La concentración de In en un QD varía a lo largo del eje de crecimiento. Estudios realizados mediante STM en sección transversal muestran una variación en la concentración de In desde $x=0.8$ en la base hasta $x=1.0$ en la cima de QDs de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ recubiertos.⁶⁵

Una de las propiedades más importantes de los conjuntos de QDs es su densidad superficial. Dependiendo del tipo de aplicación convendrá trabajar con conjuntos de alta o baja densidad. Así, para su introducción en la zona activa de un laser, son requeridas densidades de $10^{10}\text{QDs}/\text{cm}^2$, sin embargo los experimentos de micro-fotoluminiscencia son mucho más sencillos si se trabaja con conjuntos de $10^8\text{QDs}/\text{cm}^2$. La densidad de QDs por unidad de superficie puede variar desde $10^{11}\text{QDs}/\text{cm}^2$ hasta densidades tan bajas como $10^8\text{QDs}/\text{cm}^2$ en función de las condiciones de crecimiento: temperatura de sustrato, velocidad de crecimiento, cantidad de material depositado.

Las propiedades que más afectan a los niveles energéticos de los QDs son su estequiometría y altura QDs. A medida que aumentamos el tamaño del QD los portadores se encuentran menos confinados, por lo que la energía de su estado fundamental disminuye y la distancia entre el resto de estados permitidos aumenta. Cuando trabajamos con QDs más pequeños observamos un aumento de la energía del estado fundamental, así como una mayor separación entre los distintos estados permitidos. Esto afecta al comportamiento de los dispositivos con QDs en su zona activa, ya que las nanoestructuras de menor tamaño sufrirán las consecuencias del escape térmico más rigurosamente. El control de la uniformidad de tamaño de los QDs resulta también interesante debido al ensanchamiento no homogéneo del espectro energético de conjuntos formados por un número grande de QDs relacionado con la variación de tamaño de sus componentes.

1.3 Recubrimiento de puntos cuánticos auto-ensamblados de InAs/GaAs.

El recubrimiento de nanoestructuras semiconductoras es necesario para aplicaciones ópticas. Además de prevenir la recombinación no radiativa en los estados superficiales, afecta al confinamiento cuántico de los portadores en el QD. Así, un QD de InAs en GaAs recubierto confinará los portadores en un potencial (GaAs/InAs/GaAs) diferente a un QD de InAs en GaAs sin recubrir (GaAs/InAs/vacío o aire).

El recubrimiento de nanoestructuras semiconductoras es en sí mismo un proceso de crecimiento heteroepitaxial entre materiales con distinto parámetro de red y, por tanto, está asociado a procesos de segregación, intercambio, difusión, etc.. Todos estos procesos modifican la morfología y composición de los QDs. Los niveles energéticos permitidos en los QDs dependen fuertemente de estos tres factores, por lo que el conocimiento de los procesos que tienen lugar durante el recubrimiento es necesario para la comprensión y posterior manipulación de las propiedades ópticas y electrónicas de los QDs.

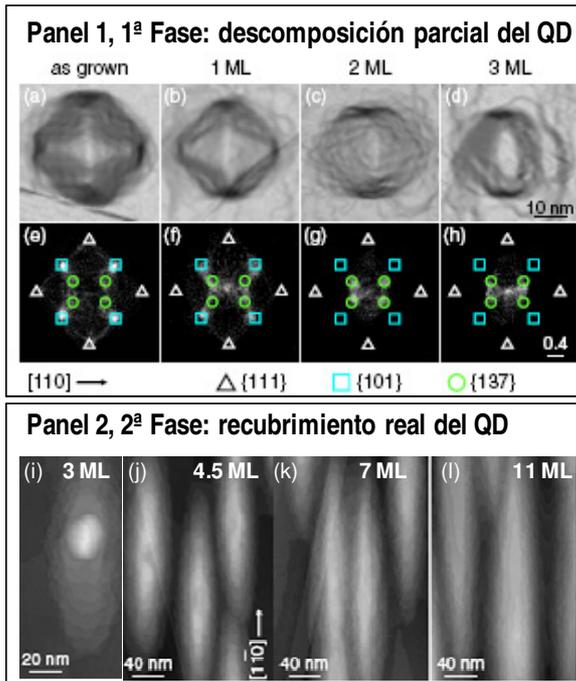


Figura 1.8: El panel 1 (a-d) muestra una sucesión de imágenes STM correspondientes a la fase de derrumbamiento del QD durante el recubrimiento. La figuras (e-h) se identifican las facetas dominantes en cada momento del recubrimiento. El panel 2 (i-l) muestra la fase de recubrimiento real del QD, con la formación de estructuras alargadas en la [1-10]. Imágenes extraídas y modificadas de la referencia [66].

El recubrimiento de un QD se puede dividir en dos fases. En las primeras monocapas (MLs) se produce una descomposición parcial del QD. A 460° C de temperatura, esta descomposición es de un 25% de la altura inicial tras un recubrimiento de 0.28 nm de GaAs (una ML).

La figura 1.8 muestra la evolución de las principales facetas de las islas de InAs para distintos espesores de recubrimiento. Los QDs evolucionan de la morfología comentada anteriormente, con una cima piramidal dominada por facetas {137}, hasta llegar a la de una pirámide truncada en un plano {001} de forma independiente a la velocidad de crecimiento de GaAs.⁶⁶

Esta evolución durante el recubrimiento se puede comprobar mediante experimentos de STM en sección transversal. En las imágenes de la figura 1.9 se observa el contorno de distintos QDs acompañado del perfil conjeturado para las nanoestructuras sin recubrir.

Tras el crecimiento de aproximadamente 1.12 nm (cuatro MLs) comienza el verdadero recubrimiento. Según avanza el proceso de recubrimiento, el material

acumulado va envolviendo al QD, formando una estructura asimétrica alargada en la dirección [1-10] [Fig.1.8, Panel 2]. El GaAs acaba por recubrir completamente al QD, mientras las estructuras alargadas en la dirección [1-10] convergen lentamente.

La deformación del parámetro de red en la parte superior del QD, más rica en In, afecta a los átomos de Ga, que no encuentran lugares propicios para enlazar. Esto los empuja hacia la base del QD, donde el parámetro de red es más cercano al GaAs. Los átomos de In de los QDs encuentran en estas zonas ricas en Ga un lugar propicio para formar aleaciones minimizando la energía elástica del sistema.⁶⁶

La segunda fase del recubrimiento se caracteriza por la anisotropía de crecimiento de las estructuras formadas por aleación entre el flujo de Ga incidente y el In proveniente de la descomposición parcial del QD [Fig.1.8, Panel 2]. Esto se puede relacionar con una mayor movilidad de los elementos del grupo III en ésta dirección. Esta segunda fase del recubrimiento si presenta dependencia con la velocidad de crecimiento de GaAs. A velocidades bajas de crecimiento (0.08 ML/s), el Ga se difunde distancias más largas por la superficie, dando lugar a estructuras suavizadas. Sin embargo a velocidades mayores (0.6 ML/s) la morfología de las estructuras cambia, apareciendo sendos montículos en los límites de la nanoestructura recubierta a lo largo de la dirección [1-10]. Resultados similares habían sido reportados previamente por García *et al.*, demostrando cambios en la estequiometría, morfología y tamaño de las nanoestructuras tras recubrirlas parcialmente.⁶⁷

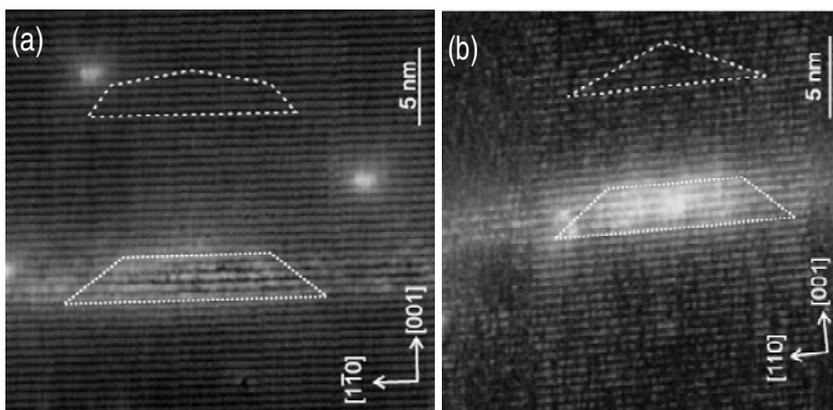


Figura 1.9: Imágenes STM en polarización negativa de las superficies **a:** (110) y **b:** (-110) mostrando la sección de dos QDs. En la parte superior de cada imagen se añade el modelo de perfil para el QD sin recubrir correspondiente a las nanoestructuras presentadas. Imagen extraída y modificada de la referencia [64].

Pese a la indudable aportación de estos resultados, han de ser interpretados teniendo en cuenta que las medidas STM se realizan a temperatura ambiente, y el crecimiento de QDs a temperaturas oscilantes entre 460°C y 530°C. Uno de los experimentos que más información acerca del proceso de recubrimiento de los QDs ha aportado consiste en la medida de la tensión acumulada *in situ* durante el crecimiento y recubrimiento de QDs de InAs/GaAs. Esta técnica es sensible solo al material incorporado en la epitaxia. La imagen arrojada tras interpretar estos experimentos es la de una superficie en la que conviven tres fases, islas bidimensionales de InAs, QDs y In flotante no incorporado en la superficie. Durante el recubrimiento ese In se incorpora, dando lugar a un recubrimiento de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, con x decreciente al avanzar el recubrimiento, dando fin así a la imagen de la WL con límites bien definidos.

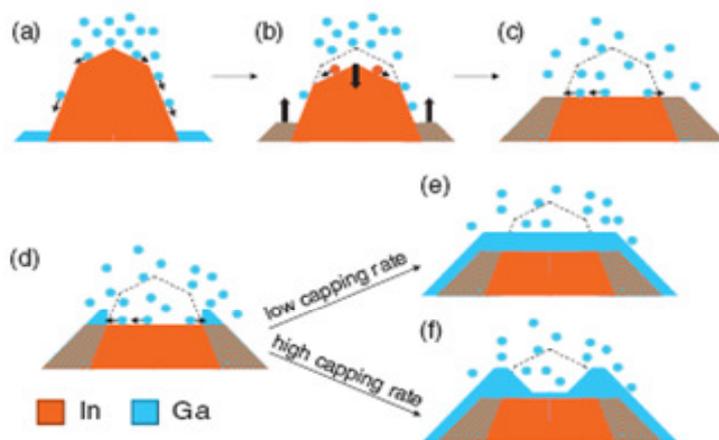


Figura 1.10: Resumen esquemático del proceso de descomposición parcial y posterior recubrimiento de un QD. Figura extraída y modificada de la referencia [66].

1.3.1 Modificaciones inducidas a los Puntos Cuánticos durante el recubrimiento. Anillos Cuánticos y capas reductoras de tensión.

Los procesos explicados en el apartado anterior abren la puerta a modificaciones que, durante el crecimiento, permitan sintonizar las propiedades de los QDs, es decir se accede a una ingeniería de banda prohibida de estructuras con confinamiento en las tres dimensiones. A lo

largo de este párrafo citaré las más relacionadas con el desarrollo de este trabajo, como son la formación de Anillos Cuánticos (QRs) y la introducción de capas reductoras de tensión (“*Strain reducing layers*”, SRL).

Una de las técnicas más extendidas para controlar las propiedades relacionadas con el confinamiento cuántico asociado a nanoestructuras semiconductoras auto-ensambladas de InAs sobre GaAs es mediante el recubrimiento parcial de las mismas. Escogiendo recubrimientos entre 10 Å y 50 Å, García *et al.* observaron un desplazamiento hacia el azul de la longitud de onda de emisión de los QDs de 254 meV acompañado de una compresión en la posición energética de los estados excitados.^{67, 68} Este desplazamiento de la energía de emisión está relacionado con la disminución de tamaño controlada de los QDs durante el recubrimiento.

Este importante resultado llevaba asociado otro de gran impacto: bajo ciertas condiciones de recubrimiento parcial y posterior tratamiento térmico la morfología de los QDs evolucionaba desarrollando un cráter en su centro. Esta estructura anular llevo a etiquetarlos como QRs. La correcta reproducción de estos resultados no fue posible hasta que en 2003 Granados *et al.* encontraron las condiciones de formación de QRs.⁶⁹

El estudio en función de la temperatura del sustrato y la especie de As (As₂ ó As₄) empleada durante el recubrimiento permitió trazar un mapa de la evolución morfológica de los QDs pasando por diferentes estados intermedios (QDs, *Q mounds*, *Q camels* y finalmente QRs) hasta llegar a la geometría anular. [Fig 1.11].

La formación de QRs se asocia a un proceso de desmoronamiento (o *self-disembling*) inducido por la tensión aplicada por el recubrimiento parcial de GaAs sobre la base del QD. Esta tensión desencadenaría la erupción del material formado por In y InAs en fase líquida fuera del QD, generando el cráter. Detalles acerca del crecimiento y caracterización de QRs se pueden encontrar en secciones posteriores de esta memoria.

En esta misma línea se puede destacar también la aproximación de Wasilevski *et al.*⁷⁰ Además del recubrimiento parcial añaden un ciclo térmico (aumento gradual de la temperatura durante 30s desde 510°C hasta 610°C, más 70s a 610°C para terminar enfriamiento hasta 510°C en 100s) que evapora todo el In por encima del nivel marcado por el recubrimiento parcial de GaAs (*Indium flush step*). De esta forma se mejora la uniformidad de tamaño de los QDs, obteniendo nanoestructuras en forma de disco, y evitando el incremento de tamaño al apilar capas de QDs.

Todas las modificaciones expuestas hasta este momento han llevado asociada una disminución de tamaño de la nanoestructura con el consecuente desplazamiento al azul de la longitud de onda de emisión del QD.

Los QDs crecidos por el método Stranski-Krastanow se encuentran en un estado deformado dentro de la red cristalina, lo que modifica las propiedades electrónicas y ópticas del sistema. La deformación de un sistema se puede cuantificar mediante el tensor deformación, cuyas componentes se definen como:

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (Ec.1.6)$$

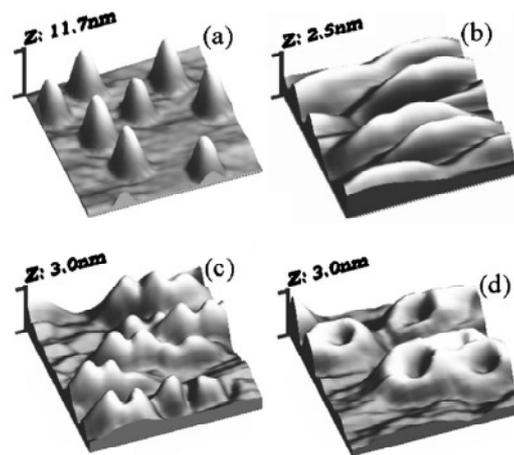


Figura 1.11: Micrografías AFM de superficies con a: QDs sin recubrir; y evolución de QDs de InAs/GaAs bajo diferentes condiciones de recubrimiento (2 nm de GaAs): b: T_{subs}=530°C, P_{As4}=2·10⁻⁶ torr; c: T_{subs}=500°C, P_{As4}=2·10⁻⁶ torr; d: T_{subs}=470°C, P_{As2}=1.5·10⁻⁶ torr.

Expresando la variación del desplazamiento u_i con respecto a la posición x_j . La deformación se puede relacionar con la tensión ϵ mediante la *ley de Hooke*, que en forma tensorial es:

$$\epsilon_{ij} = c_{ijkl}e_{kl}, \quad (\text{Ec. 1.7})$$

De C_{ijkl} son las componentes del tensor de rigidez del cristal. El cálculo de los efectos de la deformación de la red en la estructura electrónica de un semiconductor requiere de una formulación más compleja que la presentada en la sección 1.1.1. Una de las aproximaciones teóricas empleadas para resolver este problema consiste en modificar ligeramente el método de la función de onda envolvente o aproximación de la masa efectiva.

En este método, también conocido como $k \cdot p$, se considera que los materiales que forman el QD y la barrera poseen las mismas propiedades electrónicas que en configuración masiva. Este método permite obtener la relación de dispersión para cualquier valor de k a partir de los obtenidos en un valor k_0 , generalmente escogido en el punto Γ ($k_0=0$) en semiconductores de bandgap directo, como son los tratados en esta memoria. El método $k \cdot p$, parte de considerar funciones de *Bloch* como soluciones a la Ec. de *Schrödinger*, partiendo así de autofunciones y autovalores:

$$\psi(r) \rightarrow \psi_{n,k}(r) = e^{ikr}u_{nk}(r) \quad (\text{Ec.1.8.a})$$

$$E \rightarrow E_n(k) \quad (\text{Ec.1.8.b})$$

donde k está contenido en la primera zona de *Brillouin*, n es el índice de la banda y la función $u_{nk}(r)$ es una función periódica relacionada con la periodicidad del cristal.

Para calcular la acción del tensor deformación en la estructura de bandas de un cristal semiconductor se suele adoptar el método propuesto por G. L. Bir y G. E. Pikus.⁷¹ Este método parte de la hipótesis de que la deformación preserva las propiedades de periodicidad del semiconductor, de forma que el teorema de *Bloch* sigue siendo aplicable. Tras realizar un análisis perturbativo se concluye que para pequeñas deformaciones basta con añadir un término linealmente dependiente con la deformación al hamiltoniano $k \cdot p$.⁷² Un estudio detallado de la obtención de este hamiltoniano y su solución en distintas estructuras (entre ellas QDs de InAs) bajo diferentes condiciones de la deformación se puede encontrar en la referencia [28]. A modo de ejemplo comentamos cualitativamente la acción de la tensión en el InAs sometido a deformación por un substrato de GaAs (001). En este caso las componentes del tensor de deformaciones tendrían la forma:

$$e_{xx} = e_{yy} = \frac{a_{GaAs} - a_{InAs}}{a_{InAs}}, \quad (\text{Ec.1.9.a})$$

$$e_{zz} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} e_{xx}, \quad (\text{Ec.1.9.b})$$

$$e_{xy} = e_{yz} = e_{zx} = 0, \quad (\text{Ec.1.9.c})$$

donde a_{GaAs} y a_{InAs} son las constantes de red de ambos materiales y C_{12} y C_{11} son las constantes elásticas del InAs. El efecto de esta deformación en las bandas de conducción y valencia se presenta en la figura 1.12. Se puede observar un desplazamiento proporcional de las mismas, rompiendo además la degeneración de los estados hueco ligero-hueco pesado en el punto Γ de la banda de valencia.⁷³ En primera aproximación, la acción de una tensión compresiva se traduce en un desplazamiento de la banda de conducción hacia mayores energías y, por tanto, un desplazamiento hacia el azul de la energía de recombinación de excitones confinados en el semiconductor.

Este efecto dificulta la obtención de emisión a longitudes de onda de interés para telecomunicaciones ópticas, ya que para desplazar la emisión hacia el infrarrojo es necesario incorporar en el cristal átomos de mayor tamaño que los del substrato, tales como In y Sb, lo que contribuye a la acumulación de tensiones mecánicas en el cristal.

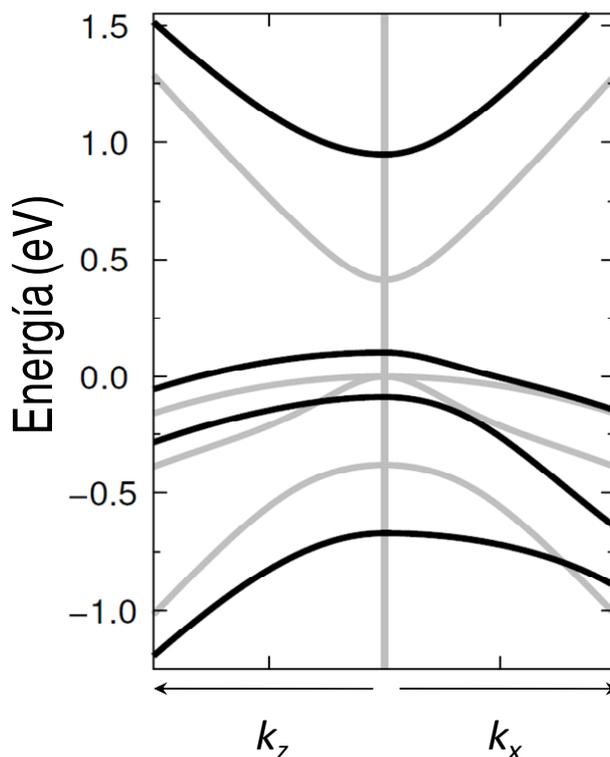


Figura 1.12: Dispersión de energía del InAs obtenida por el modelo k-p (8x8) en presencia de una deformación biaxial (línea negra) y en ausencia de la misma (línea gris). Cálculo realizado por el Dr. Llorens, más detalles en la referencia [28].

Para evitar este problema, diversos grupos modifican el recubrimiento de las nanoestructuras, introduciendo las llamadas capas reductoras de tensión (“*Strain reducing layers*”, SRL). El efecto de la tensión compresiva del GaAs sobre las bandas del InAs y la descomposición parcial del QD durante el recubrimiento son las razones por las que los materiales seleccionados para actuar como SRL han de tener un parámetro de red cercano al InAs.⁷⁴ Distintos grupos han introducido SRL de materiales como: InGaAs, GaAsSb, InAlAs, InGaAsSb.^{75,76,77}

La inserción de SRL en el recubrimiento de los QDs de InAs desplaza hacia el rojo la longitud de onda de emisión de las nanoestructuras debido a tres efectos superpuestos:

- La tensión compresiva sobre el QD es menor, reduciendo el *bandgap* dentro del QD.
- La presencia de una mayor cantidad de In en el recubrimiento disminuye la energía de confinamiento, dando lugar a funciones de onda más extendidas.
- Al emplearse durante el recubrimiento materiales con parámetro de red similar al InAs los efectos de descomposición del QD descritos en el apartado anterior se reducen.

1.4. Motivación del trabajo y estructura de la memoria.

Para conseguir la formación de QDs epitaxiales auto-ensamblados es necesaria la incorporación en el cristal de átomos de mayor radio covalente que los del sustrato, lo que en el caso de sustratos de GaAs, los de uso más común en optoelectrónica, limita nuestras opciones a la incorporación de In y/o Sb.* Los puntos cuánticos de InAs en GaAs están extremadamente bien estudiados. Una búsqueda de las palabras “InAs+dot” en ISI Web of Knowledge devuelve

* Otros elementos de las columnas III-V de aun mayor peso atómico, tales como Bi y Tl, están poco estudiados y no parecen permitir la obtención de semiconductores de alta calidad.

actualmente 3982 citas. Por el contrario una búsqueda de “GaSb+dot” devuelve 179 citas y una de “InAsSb+dot” resulta en 21 citas. El mayor interés por los puntos de InAs se debe por una parte a la mayor intensidad de su luminiscencia en comparación con los puntos de GaSb, y por otra a que el In era ya un material mucho más utilizado en tecnología de semiconductores III-V antes del descubrimiento de los QDs autoensamblados. A pesar del gran número de publicaciones centradas en el tema, aun existen posibilidades poco estudiadas para modificar las propiedades de los puntos cuánticos de InAs/GaAs, especialmente durante el recubrimiento. Esta tesis se centra en dos posibilidades para modificar los puntos de InAs durante el recubrimiento, por una parte maximizando los procesos de descomposición de los QDs durante el encapsulado con GaAs para conseguir la formación de anillos cuánticos con luminiscencia a altas energías, y por otra minimizando estos mismos procesos mediante la deposición de Sb antes del encapsulado con GaAs para obtener QDs con luminiscencia a longitud de onda larga.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al incluir variaciones en el proceso de recubrimiento de QDs en sustratos de GaAs crecidos por el método Stranski-Krastanow. En este trabajo se han abordado dos de las líneas de investigación abiertas en torno a las modificaciones generadas durante el recubrimiento de QD de materiales semiconductores III-V sobre sustratos de GaAs.

En la primera parte de la memoria (capítulo 3), se expondrán los resultados obtenidos al tratar de incorporar Sb a los QDs de InAs/GaAs. Nuestra motivación reside en obtener emisión dentro de las ventanas de interés tecnológico modificando la composición de QD de InAs/GaAs. Este objetivo requiere profundizar en las propiedades del Sb y su efecto al ser incorporado en sistemas heteroepitaxiales. Una de las fuentes de información acerca del comportamiento del Sb en sistemas heteroepitaxiales ha surgido del crecimiento de QD de GaSb sobre GaAs. Estas estructuras, descartadas inicialmente por la baja intensidad de su luminiscencia, presentan similitudes en términos de cinética de crecimiento con el sistema InAs/GaAs bajo la acción de Sb. Los QDs de GaSb/GaAs son un sistema más sencillo donde se pueden observar con mayor claridad la fenomenología de la incorporación de Sb en un cristal de GaAs. Los estudios estructurales realizados han demostrado que el fuerte proceso de segregación del Sb durante el recubrimiento con GaAs produce una fuerte descomposición de las nanoestructuras y da lugar a la formación espontánea de anillos de GaSb de tamaño nanométrico.⁷⁸

En publicaciones previas hemos comparado las propiedades ópticas y estructurales de QD expuestos a Sb en diferentes etapas de su formación, crecimiento y recubrimiento.^{76,79,80} Hemos encontrado una alternativa prometedora que consiste en exponer los QD de InAs a un flujo de Sb inmediatamente después de su formación y antes de su recubrimiento con GaAs. En el capítulo 3 de esta memoria se presentará el estudio sistemático de las propiedades estructurales y ópticas de los QD de InAs/GaAs expuestos a distintos flujos de Sb.

La otra línea de investigación seguida a lo largo de este trabajo ha consistido en el control de las condiciones de crecimiento durante el recubrimiento y su efecto en los niveles electrónicos de las nanoestructuras. El trabajo previo realizado en el grupo MBE del IMM nos permite controlar el crecimiento de nanoestructuras con forma de anillo.⁶⁹ Durante este trabajo profundizaremos en la caracterización óptica de los QR y discutiremos su posible inserción en dispositivos opto-electrónicos. Además profundizaremos en la caracterización de los niveles energéticos de los QRs bajo la acción de alto campo magnético. La morfología anular característica de estas nanoestructuras combinada con su capacidad para confinar portadores las convierte en candidatas para la observación de efectos cuánticos relacionados con la captación de fase bajo la acción de campo magnético (efecto Aharonov-Bohm).⁸¹

¹ R.N. Hall, G. E. Fenner, J.D. Kingsley, T.J. Soltys, R.O. Carlson, *Phys. Rev. Lett.* 9, 366, (1962).

² L. Esaki, and R.Tsu, *IBM J. Res. Devel.* 14, 61 (1970).

- ³ J. P. van der Ziel, R. Dingle, R. C. Miller, W. Wiegmann, W. A. Nordland Jr., *Appl. Phys. Lett.* 26, 463 (1975).
- ⁴ W.T. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* 40, 217 (1982).
- ⁵ Y. Arakawa and H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* 40, 939 (1982)
- ⁶ N. Kirstaedter, Ledentsov, M. Grundmann, D. Bimberg, U. Richter, S. S. Ruvimov, P. Werner, J. Heydenreich, V. M. Ustinov, M. V. Maximov, P. S. Kopév, Zh. I. Alferov, *Electron. Lett.* 30, 1416 (1994).
- ⁷ G. Park, O. B. Schlekin, S. Csutak, D. L. Huffaker, D. G. Deppe, *Appl. Phys. Lett.* 75, 3267 (1999).
- ⁸ V. M. Ustinov, A. E. Zhukov, *Semicond. Sci. Technol.* 15 R41 (2000).
- ⁹ A. J. Shields, M. P. O'Sullivan, I. Farrer, D. A. Ritchie, R. A. Hogg, M. L. Leadbeater, C. E. Norman, M. Pepper, *Appl. Phys. Lett.* 76, 3673 (2000).
- ¹⁰ S-W Lee, K. Hirakawa, Y. Shimada, *Appl. Phys. Lett.* 75, 1428 (1999).
- ¹¹ J. Philips, *J. Appl. Phys.* 91, 4590, (2002).
- ¹² J.Sabarinathan,P. Bhattacharya, P-C.Yu, S. Krishna, J. Cheng and D. G. Steel, *Appl. Phys. Lett.* **81** 3876 (2002).
- ¹³ D. Alonso-Álvarez, A. G. Taboada, J. M. Ripalda, B. Alén, Y. González, L. González, J. M. García, F. Briones, A. Martí, A. Luque, A. M. Sánchez, and S. I. Molina, *Appl. Phys. Lett.* 93, 123114 (2008).
- ¹⁴ G. Yusa, H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* 70 345 (1997)
- ¹⁵ J.J. Finley, M. Skalitz, M. Arzberger, A.Zrenner, G. Bohm, G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2618 (1998).
- ¹⁶ A. J. Shields, M. P. O' Sullivan, I. Farrer, C. J. Lobo, D. A. Ritchie, R. A. Hogg, M. L. Leadbeater, C. E. Norman, M. Pepper, *Appl. Phys. Lett.* 76, 3673 (2000)
- ¹⁷ P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, Lidong Zhang, E. Hu, A. Imamoglu, *Science* 290, 2282 (2000).
- ¹⁸ T. Yoshie, A. Scherer, J. Hendrickson ,G. Khitrova, H. M. Gibbs, G. Rupper, C. Ell, O. B. Shchekin and D. G. Deppe, *Nature* 432 200 (2004).
- ¹⁹ A. Badolato, K. Hennessy, M. Atatüre, J. Dreiser, E. Hu, P. M. Petroff and A. Imamoglu, *Science* 308 1158 (2005).
- ²⁰ J. P. Reithmaier, *Semicond. Sci. Technol.* 23, 123001 (2008).
- ²¹ A. Laucht, F. Hofbauer, N. Hauke, J. Angele, S. Stobbe, M. Kaniber, G. Böhm, P. Lodahl, M-C. Amann and J. J. Finley, *New Journal of Physics* 11, 023034 (2009).
- ²² J. P. Reithmaier, G. Sek. A. Löffler, C. Hofmann, S. Kuhn, S. Reitzenstein, L. V. Keldysh, V. D. Kulakovskii, T. L. Reinecke and A. Forchel, *Nature* 432 197 (2004).
- ²³ F. C. Frank, J.H.V. de merwe, *Proc. R. Soc. London, Ser, A* 198, 205 (1949).
- ²⁴ M. Volmer, A. Weber, *z. Physik. Chem.* 119, 277 (1926).
- ²⁵ I. N. stranski, L. Krastanow, Sitz. Ver. Akad. Wiss., *math. Naturwiss.* Kl. Abt. IIb, 146, 797 (1938).
- ²⁶ L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. Le Roux , *Appl. Phys. Lett.* 26, 463 (1975).
- ²⁷ A. J. Williamson, a. Zunger *Phys. Rev. B* 59, 15819 (1999).
- ²⁸ José M. Llorens “Estructura electrónica y propiedades ópticas de puntos cuánticos auto-organizados”, Tesis Doctoral presentada en la Universitat de Valencia (2006).
- ²⁹ Jose Gabriel Díaz garcía, “Propiedades optoelectrónicas de nanocristales semiconductores” Tesis doctoral presentada en la Universitat Jaume I (2005).
- ³⁰ M. Grundmann, N. N. ledentsov, R. Heitz, L. Eckey, J. Christen, J. Böher, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, J. Heydenreich, V. M. Ustinov, A. Y. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kopev, Z. I. Alferov, *Phys. Status Solidi B* 188, 249 (1995).
- ³¹ F. M. Peeters, A. Schweigert, *Phys. Rev. B* 53, 1460 (1996).
- ³² R. Nötzel, J. Temmyo, Atsuo Kozen, T. Tamamura, T. Fukui, H. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* 66, 2525 (1995).
- ³³ S. Fafard, R. Leon, D. Leonard, j.L. Merz, P. M. Petroff, *Phys. Rev. B* 52, 5752 (1995).
- ³⁴ P. M. Petroff, S.P. Denbaars, *Superlatt. Microstruct.* 15, 15 (1994).
- ³⁵ D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures* (Chichester: Wiley, Chichester, 1999).
- ³⁶ W. Lei, M. Offer, A. Lorke, C. Notthoff, C. Meier, O. Wibbelhoff, A. D. Wieck, *Appl. Phys. Lett.* 92, 193111 (2008).
- ³⁷ “A quantum leap for lighting” *The Economist*, March 4th (2010).

- ³⁸ J. R. Heath, J. J. Shiang, *Chem. Soc. Rev.*, 27, 65 (1998).
- ³⁹ K. Grieve, P. Mulvaney, F. Grieser, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 5, 168 (2000) y referencias de su interior.
- ⁴⁰ A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersig, D. Schooss, H. Weller, *J. Phys. Chem.* 98, 934(1994).
- ⁴¹ Y. W. Cao, U. Banin, *Angew. Chem. Int. ed.* 38, 3692 (1999).
- ⁴² A. P. Alivisatos, *Science*, 271, 933 (1996).
- ⁴³ T. Trindade, P. O'Brian, X. Zhang, *Chem. Mater.*, 9, 523 (1996).
- ⁴⁴ C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 8706 (1993).
- ⁴⁵ V. Wood, V. Bulovic, *Nano Reviews* 1, 5202 (2010).
- ⁴⁶ S. Mazumder, Rajib Dey, M. K. Mitra, S. Mukherjee, G. C. Das, *Journal of Nanomaterials*, 2009, 811734 (2009).
- ⁴⁷ J.A. L. Morett, R. K. Jain, and F. A. Chambers, *Appl. Phys. Lett.* 50, 1817 (1987).
- ⁴⁸ K. Kash, B. P. Van der Gaag, D. D. Mahoney, A.S. Gozdz, L. T. Florez, J. P. Harbison, M. D. Sturge, *Phys. Rev. Lett.* 67, 1326 (1991).
- ⁴⁹ J. Riikonen, J. Sormunen, M. Mattila, M. Sopanen, and H. Lipsanen, *Japan. J. Appl. Phys.* 44, L518 (2005).
- ⁵⁰ M. Bayer, M. Korkusinski, P. Hawrylak, T. Gutbrod, M. Michel, and A. Forchel, *Phys. Rev. Lett.* 90, 186801, (2003).
- ⁵¹ S. Kiravittaya, A. Rastelli and O. G. Schmidt, *Rep. Prog. Phys.* 72, 046502 (2009).
- ⁵² D. Gammon, D. S. Snow, B. V. Shanabrook, D. S. Katzer, and D. Park, *Phys. Rev. Lett.* 76 3005 (1996).
- ⁵³ M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith and C. M. Lieber, *Nature*, 415, 617 (2002).
- ⁵⁴ M. T. Borgström, V. Zwiller, E. Müller, A. Imamoglu, *Nanolett.* 5 1439 (2005).
- ⁵⁵ E. D. Minot, F. Kelkensberg, M. van Kouwen, J. A. van Damm, L. P. Kouwenhoven, , V. Zwiller, M. T. Borgström, O. Wunnicke, M. A. Verheijen, and E. P. A. M. Bakkers, *Nanolett.* 7 367 (2007).
- ⁵⁶ H. Schuler, T. Kaneno, M. Lipinski, and K. Eberl *Semicond. Sci. Technol.* 15, 169 (2000).
- ⁵⁷ A. Rastelli, S. Stuffer, A. Schliwa, R. Songmuang, , C. Manzano, G. Costantini, K. Kern, A. Zrenner, D. Bimberg, O. G. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.*, 92 166104 (2004).
- ⁵⁸ A. Lenz, R. Timm, H. Eisele, L. Ivanova, D. Martin, V. Voßebürger, A. Rastelli, O. G. Schmidt, and M. Dähne, *Phys. stat. sol. (b)*, 243, 15, 3976 (2006).
- ⁵⁹ S. Sanguinetti, K. Watanabe, T. Tateno, M. Wakaki, N. Koguchi, T. Kuroda, F. Minami and M. Gurioli, *Appl. Phys. Lett.* 81, 613 (2002).
- ⁶⁰ C. Heyn, A. Stemmann, A. Schramm, H. Welsch, W. Hansen, A. Nemcsics, *Phys. Rev. B* 76, 075317 (2007).
- ⁶¹ J. S. Kim, N. Koguchi, *Appl. Phys. Lett.* 85, 5893 (2004).
- ⁶² Pablo Alonso-González, Luisa González, David Fuster, Yolanda González, Alfonso G. Taboada, and José María Ripalda, *Crystal Growth & Design*, 9, 2, 1216 (2009).
- ⁶³ G. Costantini, A. Rastelli, C. Manzano, R. Songmuang, O. G. Schmidt, K. Kern, and H. von Känel, *Appl. Phys. Lett.* 85, 5673 (2004).
- ⁶⁴ D. Bimberg, *Semiconductor Nanostructures*, (Springer-Verlag, Berlin Heiderberg, 2008).
- ⁶⁵ P. Offermans, P.M. Koenraad, J.H. Wolter, K. Pierz, M. Roy, P. A. Maksym. *Phys. Rev. B*, 72, 165332 (2005).
- ⁶⁶ . Costantini, A. Rastelli, C. Manzano, P. Acosta-Diaz, R. Songmuang, G. Katsaros, O. G. Schmidt, and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 226106 (2006).
- ⁶⁷ J. M. García, G. Medeiros-Ribeiro, K. Schmidt, T. Ngo, J. L. Feng, A. Lorke, J. Kotthaus, and P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2014 (1997).
- ⁶⁸ J. M. García, , T. Mankad, P.O. Holtz, P.J. Wellmanand P. M. Petroff , *Appl. Phys. Lett.* 72, 24 3172 (1998).
- ⁶⁹ D. Granados and J. M. García, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2401 (2003).
- ⁷⁰ Z.R. Wasilevski, S. Fafard, J. P. McCaffrey, *Jour. Cryst. Growth* 201, 1131 (1999).
- ⁷¹ G. L. Bir, g. E. Pikus, *Simetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors* (Wiley, New York, 1974).
- ⁷² S. L. Chuang, *Physics of Optoelectronic Devices* (Wiley, Interscience, 1995).
- ⁷³ John P. Loehr, *Physics of Strained Quantum Well Lasers*, (Kluwer, Boston 1998).
- ⁷⁴ H. Saito, K. Nishi, and S. Sugou, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2742 (1998).
- ⁷⁵ H. Saito, K. Nishi, and S. Sugou, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1111 (1999).

- ⁷⁶ J. M. Ripalda, D. Granados, Y. González, A. M. Sánchez, S. I. Molina, J. M. García, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 202108 (2005).
- ⁷⁷ K. Akahane, N. Yamamoto, S. Gozu, A. Ueta and N. Ohtani, *Phys. E*, **32**, pp.81-84, (2006).
- ⁷⁸ S. I. Molina, A. M. Beltrán, T. Ben, P. L. Galindo, E. Guerrero, A. G. Taboada, J. M. Ripalda, M. F. Chisholm, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 143014 (2009).
- ⁷⁹ J. M. Ripalda, D. Alonso-Álvarez, B. Alén, A. G. Taboada, J. M. García, Y. González, L. González, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 012111 (2007).
- ⁸⁰ S. I. Molina, A. M. Sánchez, A. M. Beltrán, D. L. Sales, T. Ben, M. F. Chisholm, M. Varela, S. J. Pennycook, P.L. Galindo, A. J. Papworth, P. J. Goodhew, J. M. Ripalda, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 263105 (2007).
- ⁸¹ Y. Aharonov, D. Bohm, *Phys. Rev.* **115**, 485 (1959).

Capítulo 2:

Técnicas experimentales

2.1 Crecimiento epitaxial por MBE.

2.1.1 *Cinética de crecimiento.*

2.1.2 *Reconstrucciones superficiales del GaAs y GaSb. Irradiación de Sb sobre superficies III-V.*

2.1.3 *MBE en el Instituto de Microelectrónica de Madrid. La célula de Sb.*

2.2 Crecimiento epitaxial por MBE: caracterización *in situ*.

2.2.1 *Difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED).*

2.2.2 *Medida in situ de la acumulación de tensión ($\Sigma\sigma$).*

2.3 Caracterización morfológica y estructural

2.3.1 *Microscopía de fuerza atómica (AFM).*

2.3.2 *Microscopía túnel en sección transversal (X-STM).*

2.3.3 *Microscopía por transmisión de electrones en sección transversal (TEM).*

2.4 Caracterización óptica: Fotoluminiscencia.

2.4.1 *Sistema de detección de fotoluminiscencia (PL) en el IMM.*

2.4.2 *Fotoluminiscencia en función de la excitación*

2.4.3 *Fotoluminiscencia en alto campo magnético.*

2.4.4 *Microfotoluminiscencia en alto campo magnético. Microscopía confocal.*

A lo largo de este capítulo se describirán las distintas técnicas experimentales utilizadas durante el desarrollo de este informe. Las primeras técnicas descritas serán las necesarias para el crecimiento de las muestras. Todas las muestras estudiadas a lo largo de este trabajo se obtuvieron mediante crecimiento en un reactor de epitaxia de haces moleculares (*"Molecular Beam Epitaxy"*, MBE). Los reactores MBE del IMM cuentan con sistemas de caracterización *in situ* tales como la difracción de electrones rasantes de alta energía (RHEED) y la medida de acumulación de tensiones ($\Sigma\sigma$), que serán descritos a lo largo de este capítulo (2.2). Los siguientes apartados describirán los distintos sistemas experimentales utilizados en la caracterización morfológica y estructural (2.3), finalizando con una breve introducción a los sistemas de caracterización óptica utilizados (2.4).

2.1 Crecimiento epitaxial por MBE.

El desarrollo del MBE data del inicio de la década de 1970,^{1,2} cuando surgió como medio para el crecimiento de capas epitaxiales de compuestos semiconductores de alta pureza. Desde entonces ha evolucionado hasta convertirse en una técnica generalizada para el crecimiento tanto de compuestos semiconductores III-V como de otro tipo de materiales. Mediante crecimiento MBE se pueden conseguir epitaxias de alta calidad caracterizadas por intercaras abruptas y un alto grado de control sobre el espesor, el dopado y la composición de las muestras crecidas. Este grado de control convierte al MBE en una valiosa herramienta para el desarrollo de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos así como para el diseño de nuevos materiales.

El alto grado de calidad conseguido en los reactores MBE solo es viable en condiciones de ultra alto vacío (*"Ultra high Vacuum"*, UHV), con presiones base inferiores a 10^{-10} mbar. Para obtener estas presiones se combinan diferentes sistemas de bombeo (bombas rotatorias, turbomoleculares e iónicas) con filamentos para la evaporación de titanio, criopaneles de nitrógeno líquido y procesos periódicos de horneado del sistema. Durante estos procesos el sistema se calienta controladamente hasta temperaturas superiores a 180°C, de forma que las moléculas quimi-sorbidas y fisi-sorbidas de las paredes del sistema se evaporan, minimizando así su incorporación en futuras epitaxias.

La figura 2.1. muestra una representación esquemática de un crecimiento por MBE sobre un sustrato monocristalino en un entorno de UHV.³ Los haces provienen de materiales con alto grado de pureza calentados en las células de efusión. La presión de los haces viene determinada por la temperatura de las mismas, que es medida a partir de la señal de termopares situados en la base de las células. Esta presión se puede medir directamente mediante un manómetro de ionización móvil. Los haces pueden ser interrumpidos por la acción de pantallas accionadas neumáticamente. La temperatura del sustrato (T_S) se mide con un termopar y se controla por la acción de un filamento de tantalio. De ésta forma, se pueden controlar las condiciones óptimas de los parámetros de crecimiento para que las reacciones entre los distintos elementos en la superficie del sustrato resulten en la formación de películas delgadas cristalinas de alta calidad.

En 1958 Günther *et al.*, con el objetivo de obtener láminas delgadas de InAs y InSb para su uso como sondas Hall, desarrollaron el método de crecimiento de las tres temperaturas.⁴ Para cada ritmo de incidencia de partículas evaporadas de las fuentes existe una temperatura del sustrato (T_S) crítica a partir de la cual no se produce condensación continuada en la superficie del sustrato. Así, para una T_S determinada existirá un flujo mínimo de partículas que habrá de ser sobrepasado para que se produzca condensación del material en la superficie. Este flujo depende directamente de la temperatura de las fuentes de material.

La mayoría de los semiconductores III-V están formados por elementos que presentan presiones de vapor muy diferentes entre sí y un alto grado de disociación durante el proceso de evaporación. El elemento V (P, As, Sb) es más volátil que el III (Ga, In, Al). Es decir, a una

temperatura suficientemente alta, mientras el elemento V alcanza valores de la presión de vapor significativos, el III está fundido, pero con presiones de vapor varios órdenes de magnitud inferiores a las de elemento V. Esto tiene dos consecuencias: la primera es que no se puede obtener un compuesto III-V a partir de una sola célula; la segunda es que, se necesita trabajar con células a distintas temperaturas para obtener un compuesto estequiométrico.

Las tres temperaturas aludidas por Günther (temperatura de la célula del elemento III (T_{III}), temperatura de la célula del elemento V, (T_V) y la T_S) han de cumplir la relación $T_V < T_S < T_{III}$. De esta forma, al combinar dos haces de los distintos materiales, el ritmo de crecimiento epitaxial viene determinado por la condensación del elemento III en la superficie. El elemento más volátil (V), se encuentra en exceso, re- evaporándose la fracción que no se incorpora. Esto es posible debido a que la energía libre requerida para la descomposición del compuesto es mayor que la requerida para la evaporación del elemento más volátil. Este método por sí solo no garantiza la obtención de estructuras monocristalinas, la prueba es que Günther, aplicando su método sobre sustratos de vidrio obtuvo estructuras policristalinas de InAs e InSb. Fue más adelante, en 1968 cuando Davey *et al.* obtuvieron monocristales de GaAs utilizando este método en sustratos de GaAs y Ge, en un entorno con mejores condiciones de vacío.⁵

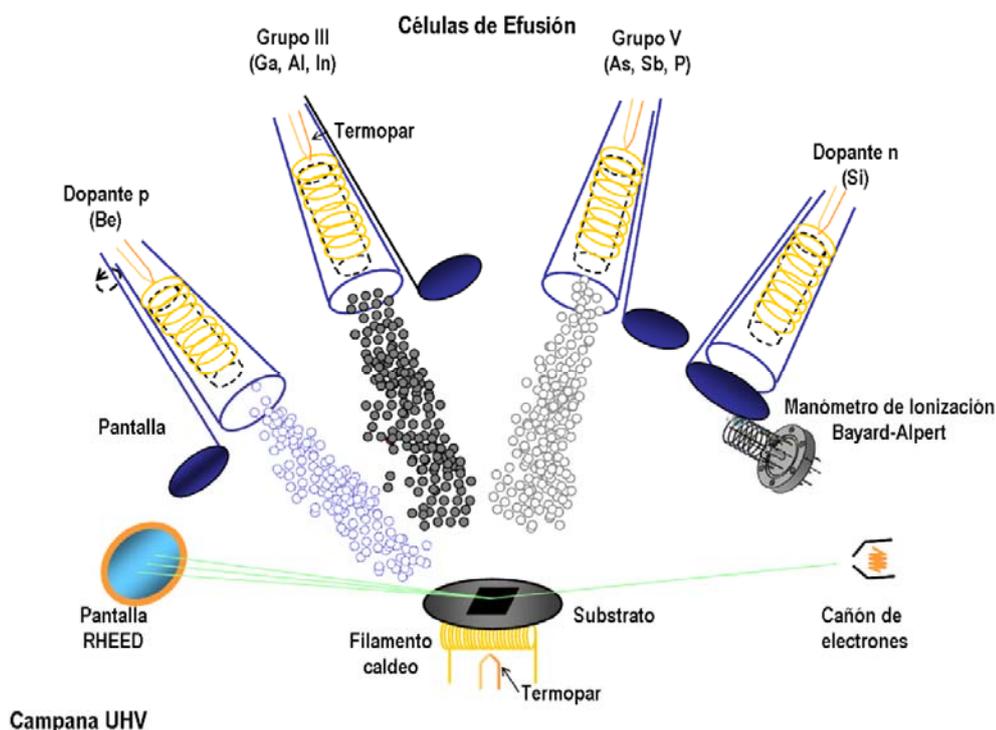


Figura 2.1: Descripción esquemática del crecimiento por MBE de un compuesto III-V dopado p.

Una de las principales ventajas del crecimiento por MBE radica en la posibilidad de crecer heteroepitaxias (por ejemplo InAs sobre InP, AlAs sobre GaAs, o el caso que nos ocupa principalmente en este trabajo, InAs sobre GaAs) con un buen grado de control sobre la calidad de las intercaras. El crecimiento por MBE permite obtener intercaras abruptas. La posibilidad de interrumpir el flujo de elementos mediante pantallas neumáticas permite controlar el crecimiento del material a nivel atómico. Así mismo, la velocidad de crecimiento por MBE ($0.2 \mu\text{m/h} - 1.5 \mu\text{m/h}$) permite un alto grado de control sobre el espesor, la composición y el grado de dopado. Además, las bajas temperaturas de crecimiento características del MBE convencional (580°C GaAs) limitan la difusión de dopantes y mejoran la calidad de las intercaras. Estas características definen una clara ventaja del crecimiento por MBE en comparación con otras técnicas de crecimiento como MOCVD (Metal-organic Chemical Vapour Deposition) o MOVPE (Metal-organic

Vapour Phase Epitaxy). Las bajas presiones utilizadas en el crecimiento MBE hacen que los haces se encuentren en régimen molecular, con un alto grado de direccionalidad de las partículas constituyentes. Esto aumenta la efectividad de la interrupción de los haces en comparación con las técnicas MOCVD y MOVPE, donde predomina el régimen viscoso, con múltiples colisiones dentro de los haces.

2.1.1 Cinética de crecimiento.

Durante el crecimiento por MBE de un semiconductor III-V se producen diversos procesos simultáneos que definen la cinética de crecimiento:⁶

- Adsorción de los átomos y moléculas evaporados.
- Desorción de las partículas incorporadas y no incorporadas al cristal.
- Migración superficial y disociación de las moléculas adsorbidas.
- Incorporación al cristal de los átomos procedentes de dichas moléculas.

El crecimiento de compuestos III-V es controlado cinéticamente por la adsorción del elemento V mientras que la velocidad de crecimiento la gobierna el elemento del grupo III.⁷ Los elementos del grupo III (Ga, Al, In) tienen un coeficiente de incorporación a la superficie (100) del GaAs igual a la unidad en el rango de temperaturas de interés para el crecimiento convencional por MBE (entre 450°C y 620°C). Esto implica que, en este rango de temperaturas, cada átomo de Ga que llega a la superficie se queda en ella, quedando definida por tanto la velocidad de crecimiento por el flujo de Ga.

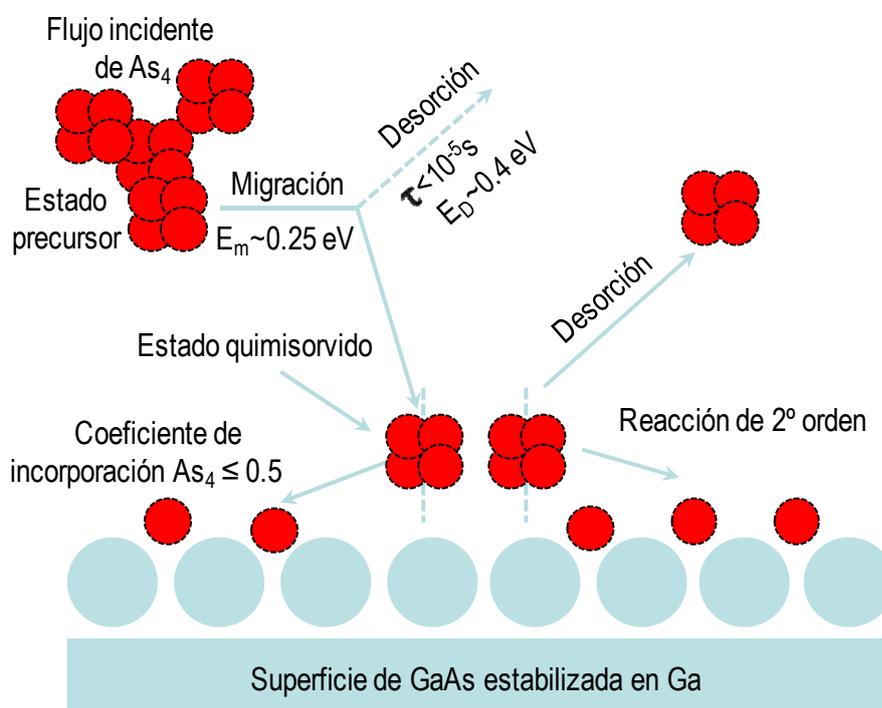


Figura 2.2: Representación del modelo de crecimiento MBE de GaAs a partir de Ga y As_4 . Figura extraída y modificada de la referencia [8].

La probabilidad de adsorción del elemento V (As, Sb, P) es menor y depende de la temperatura del sustrato y la población de átomos del grupo III de la superficie. Una fracción importante de átomos del grupo V abandona la superficie en procesos de desorción, por lo que

conviene trabajar con flujos de elemento V al menos un orden de magnitud superiores a los de elemento III.

A modo de ejemplo, en la figura 2.2. se muestra el modelo de crecimiento por MBE de GaAs a partir de Ga y As₄ desarrollado por Foxon y Joyce.⁹ Dos tetrámeros de As se disocian ante la presencia de dos parejas de átomos de Ga en dos moléculas de As₂ cada una. La reacción consiguiente da como resultado cuatro moléculas de GaAs, quedando dos moléculas de As₂ libres. Al reaccionar éstas se forma una molécula de As₄ eliminada de la superficie por desorción. De esta forma se puede concluir que el coeficiente de incorporación del As₄ al GaAs es menor o igual a 0.5.

En un trabajo posterior, Foxon y Joyce extendieron el modelo para flujos de As₂.¹⁰ El proceso fundamental es una quimisorción disociativa sobre un átomo de Ga. El proceso es mucho más sencillo, obteniéndose un coeficiente de incorporación del As₂ menor o igual a la unidad. Cabe señalar que durante este proceso se puede producir una re-desorción de la molécula, o una reacción con otra molécula de As₂ dando lugar a un tetrámero de As, seguida por la desorción de ésta molécula. A muy altas temperaturas se puede producir incluso la disociación de moléculas de GaAs.

2.1.2. Reconstrucciones superficiales del GaAs y GaSb. Irradiación de Sb sobre superficies III-V.

Los semiconductores III-V se caracterizan por una estructura cristalográfica en volumen zinc-blenda.¹¹ Esta estructura presenta en su cara (001) planos alternos de elementos del grupo III y el grupo V. La superficie de los semiconductores III-V se diferencia notablemente de su estructura en volumen. La presencia de enlaces libres implica una reordenación de los átomos de la superficie. Esta reordenación ha de ser tal que minimice la energía superficial, lo cual puede lograrse por diferentes mecanismos tales como la hibridación de enlaces superficiales, su apareamiento, formación de vacantes en superficie o relajación de posiciones atómicas.

La superficie (001) del GaAs puede terminar tanto en átomos de Ga como en átomos de As, dejando ambos tipos de átomo dos enlaces libres. Las condiciones del experimento determinan como se reordenan dichos átomos en aras de minimizar la energía superficial del semiconductor. La figura 2.3 muestra el diagrama de fase superficial del GaAs (001) crecido por MBE para temperaturas de sustrato comprendidas entre 320 °C y 780 °C y una velocidad de crecimiento de 0.7 MLs⁻¹. En ella se detallan las diferentes reconstrucciones superficiales que se pueden observar para las diferentes condiciones de temperatura y ratio de presión de los elementos III/V¹². La reordenación de los átomos de la superficie para las distintas condiciones experimentales ha de ser tal que cumpla los siguientes principios:¹²

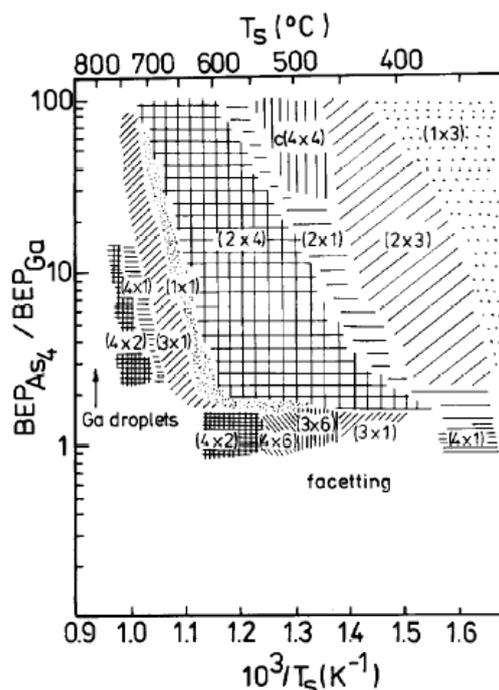


Figura 2.3: Diagrama de fase de la superficie GaAs (001) para 320° C < T < 780° C y velocidad de crecimiento 0.7 ML/s. Figura extraída y modificada de la referencia [12].

- La estructura de la superficie observada será aquella que, minimizando la energía superficial sea accesible cinéticamente en las condiciones del experimento.
- La superficie tiende a estar auto-compensada electrónicamente. Los enlaces libres del elemento electronegativo han de estar ocupados y los del electropositivo vacíos. De este modo la superficie mantiene el carácter semiconductor, enlaces libres parcialmente llenos podrían llevar a comportamientos metálicos de la superficie (modelo de conteo de electrones).
- Para una estequiometría superficial dada, la geometría atómica de la superficie está determinada por una disminución de los enlaces superficiales mediante re-hibridación de éstos con otros enlaces superficiales o enlaces libres del anión.

Durante el crecimiento por MBE, todos los procesos descritos en el apartado anterior, así como la difusión por la superficie, son dependientes de la reconstrucción superficial del sustrato. A lo largo de este apartado comentaremos brevemente las reconstrucciones superficiales del GaAs y del GaSb que nos hemos encontrado durante el desarrollo de este trabajo. Al final del apartado comentaré brevemente los efectos de la irradiación de Sb sobre distintos materiales semiconductores

- *Reconstrucciones superficiales de GaAs*

En base a los principios mencionados anteriormente, gran variedad de reconstrucciones han sido encontradas, desde las características superficies ricas en As $c(4 \times 4)^*$, (2×4) hasta las más ricas en Ga, (4×2) , (6×6) o (4×6) .^{13,14} Las muestras estudiadas para el desarrollo de este informe han sido crecidas en las siguientes condiciones: la temperatura del sustrato se ha mantenido en el intervalo $[450^\circ\text{C}, 650^\circ\text{C}]$ y las presiones de As (ya sean dímeros o tetrámeros) se han mantenido entre $1 \cdot 10^{-6}$ y $3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Si mantenemos estas cotas para la presión del elemento V y temperatura del sustrato, en condiciones estáticas los dímeros de la superficie se disponen ocupando posiciones periódicas a lo largo de las direcciones $[110]$ y $[1-10]$.

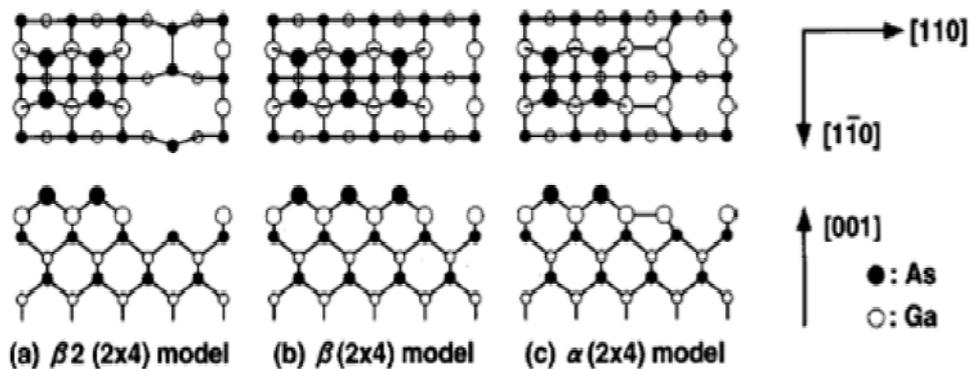


Figura 2.4: Celdas unidad de las fases más importantes de la reconstrucción (2×4) de la superficie de GaAs (110) . Figura extraída y modificada de la referencia [15].

La reconstrucción (2×4) es usualmente aquella en la que inician y terminan los crecimientos de GaAs por MBE convencional, lo que la convierte en una de las reconstrucciones

* La nomenclatura $(n \times m)$ se refiere a la celda unidad de la disposición periódica de los dímeros en la superficie GaAs (001) . El tamaño de la celda unidad superficial será proporcional al de la celda unidad del material en volumen. Así, la reconstrucción (2×4) tendrá una celda unidad de tamaño $2a$ en la dirección $[110]$ y $4b$ en la dirección $[1-10]$, siendo $a(b)$ el parámetro de red en volumen a lo largo de la dirección $[110]([1-10])$.

más estudiadas.^{13,15} Esta reconstrucción se caracteriza por que está estabilizada en el elemento del grupo V. Los dímeros de As se alinean a lo largo de la dirección $[1-10]$ en esta reconstrucción. Las restricciones electrónicas antes citadas implican que la última monocapa no puede estar completa. En la figura se presentan las configuraciones más típicas de la celda unidad en la reconstrucción (2×4) . Las reconstrucciones $\beta(2 \times 4)$ y $\beta_2(2 \times 4)$ se caracterizan por tener la máxima cantidad de As permitida por las restricciones de estabilidad electrónica (aproximadamente un 75%). La reconstrucción $\beta_2(2 \times 4)$ es la más estable, presentando dos dímeros de As en la primera capa y uno en la tercera.

Esta reconstrucción tiene una energía superficial menor que la $\beta(2 \times 4)$, caracterizada por contar con tres dímeros de As en la primera monocapa.¹⁶ Al aumentar la temperatura del sustrato, o disminuir la presión de As, favorecemos la aparición de la fase $\alpha(2 \times 4)$, más rica en Ga. La celda unidad propuesta para la fase es similar a la $\beta_2(2 \times 4)$ pero con átomos de Ga ocupando el lugar donde falta el dímero de As. Al disminuir la temperatura del sustrato o aumentar la presión de As obtendremos, primero la fase más rica en As de la reconstrucción (2×4) , la $\gamma(2 \times 4)$ para terminar en una nueva reconstrucción, la $c(4 \times 4)$, caracterizada por contar con dos capas de As.

La figura 2.5 muestra las diferentes fases de la reconstrucción $c(4 \times 4)$. La primera, la llamada fase $c(4 \times 4)\alpha$, se caracteriza por una primera capa formada solo por enlaces de As y una segunda capa formada por enlaces As-Ga orientados a lo largo de la dirección $[110]$. Al bajar la temperatura del sustrato por debajo de $350\text{ }^\circ\text{C}$, bajo flujo de As_2 en condiciones típicas de crecimiento por MBE, aparece la reconstrucción $c(4 \times 4)\beta$, formada por dos capas de dímeros de As.¹⁷

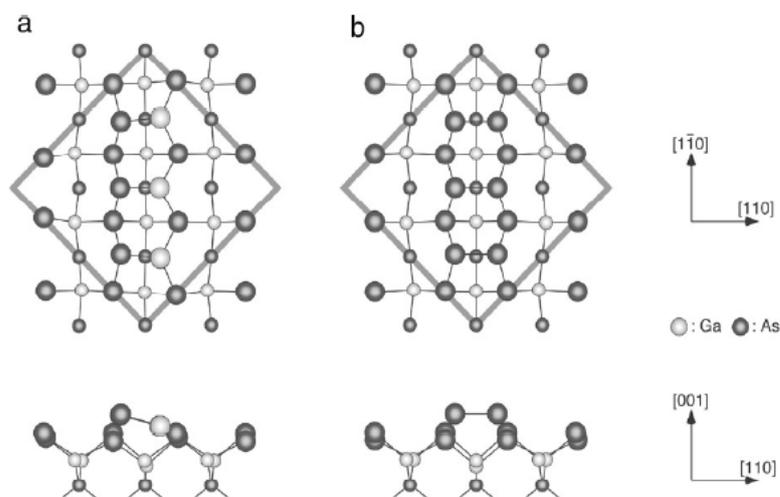


Figura 2.5: Modelos estructurales de las fases α (a) y β (b) de la reconstrucción $c(4 \times 4)$ de la superficie de GaAs (110). Figura extraída y modificada de la referencia [Error! Marcador no definido.].

- Reconstrucciones superficiales de GaSb.

Al describir las reconstrucciones características del GaSb nos encontramos con mayores complicaciones que en la descripción de las reconstrucciones del GaAs. La interpretación de los primeros resultados experimentales obtenidos en reconstrucciones superficiales de GaSb(001)

dio lugar, ordenándolas según un ratio de población superficial decreciente Sb/Ga, en las siguientes propuestas: $(2 \times 10)^*$, $c(2 \times 10)$, $c(2 \times 6)$ y (1×3) .^{18,19,20,21}

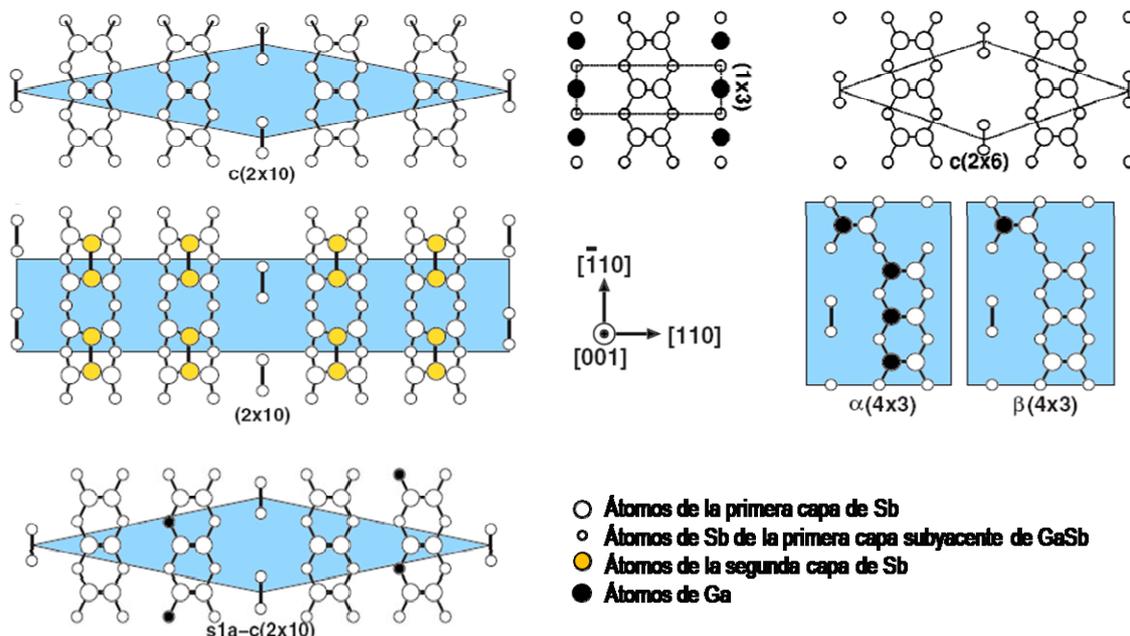


Figura 2.6: Reconstrucciones superficiales de GaSb. Las formas geométricas señalan las respectivas celdas unidad. Imagen extraída y modificada de las referencias: [20], [22].

Las reconstrucciones (2×10) y $c(2 \times 10)$, de periodicidad $5 \times$, se caracterizan por que están formadas por dímeros de Sb alineados en la dirección $[110]$. El principal problema que presentan estas reconstrucciones es que no cumplen el modelo de conteo de electrones. Si bien está asumido que en condiciones de crecimiento extremadamente ricas en Sb, las superficies se pueden reordenar en configuraciones (2×10) y $c(2 \times 10)$, lo que confiere un ligero carácter metálico a las mismas.

En un trabajo reciente, J. Houze *et al.* proponen la reconstrucción $s1a-c(2 \times 10)$, en la que se substituye un átomo de Sb de la primera capa subyacente de GaSb por un átomo de Ga. Partiendo de esta hipótesis es posible reconstruir imágenes experimentales tomadas por microscopía de fuerza túnel. Además, predice valores sensiblemente menores para la energía superficial, ajustándose más al modelo de conteo de electrones.²⁰ No obstante, la estructura de las reconstrucciones superficiales de GaSb en condiciones extremadamente ricas en Sb no es un tema cerrado.

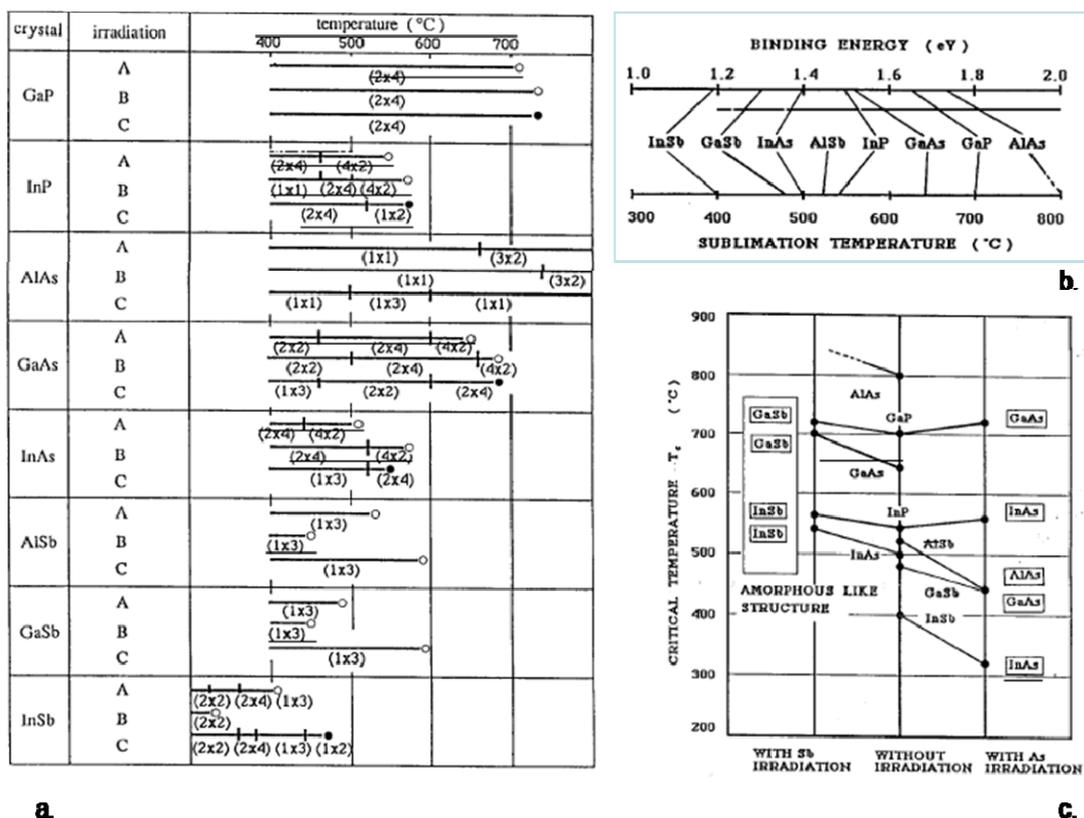
Al aumentar la temperatura o bajar la presión de Sb nos encontramos con las reconstrucciones con periodicidad $3 \times$. Los primeros modelos propuestos para esta periodicidad de la red ($c(2 \times 6)$ y (1×3)), tampoco cumplen el modelo de conteo de electrones. Dos modelos alternativos han sido propuestos, las reconstrucciones $\alpha(4 \times 3)$ y $\beta(4 \times 3)$ [Fig. 2.5]. Ambas fueron identificadas en medidas de microscopía túnel en AlSb,²³ confirmándose en trabajos posteriores la presencia de la fase $\beta(4 \times 3)$ en GaSb.²⁴ Estas reconstrucciones difieren de las anteriores, presentando heterodímeros en la superficie alineados en la dirección $[110]$. Posteriores cálculos de la energía superficial para las diferentes reconstrucciones predicen el dominio de la fase $\alpha(4 \times 3)$ en condiciones pobres en Sb. Al aumentar ligeramente la cantidad de Sb en la superficie, sin llegar a los límites de la periodicidad $5 \times$, la fase dominante será la $\beta(4 \times 3)$.

* Nos encontramos con una pequeña diferencia de nomenclatura. Las reconstrucciones con celda unidad asignada (2×10) y $c(2 \times 10)$ del GaSb presentan patrones de difracción RHEED (1×5) y (2×5) , por lo que podemos encontrarlas referidas en la literatura de ambas formas. Ver referencia [19]

- Irradiación de Sb sobre distintos materiales semiconductores III-V.

Al irradiar la superficie de un semiconductor III-V con Sb (o un elemento V distinto del que forma el sustrato), en determinadas condiciones de crecimiento, se producen reacciones de intercambio entre los átomos del elemento V irradiado y los átomos del elemento V del sustrato. Estas reacciones complican la consecución de intercaras abruptas durante el crecimiento por MBE, lo que puede afectar a la calidad de los dispositivos desarrollados.^{25,26}

En 1991, Yano *et al.*, tras realizar experimentos de espectroscopia Raman y RHEED reportaron las condiciones en que estas reacciones tienen lugar al exponer sustratos de diferentes semiconductores III-V a flujos de As y Sb ($3.0 \cdot 10^{-4}$ $1.5 \cdot 10^{-4}$ Pa, respectivamente).²⁷ Siguiendo la evolución del patrón de difracción RHEED al aumentar la temperatura del sustrato observaron las diferentes reconstrucciones superficiales hasta llegar a una temperatura crítica (T_c), donde la sublimación de los átomos del grupo V fuerza la descomposición del material. Esta temperatura fue identificada por la aparición del patrón RHEED característico de crecimiento tridimensional (*spotty pattern*) o por la aparición del patrón en forma de anillos característico de películas amorfas o policristalinas. Los principales resultados de este experimento se resumen en la figura 2.7.



a

b

c

Figura 2.7.a: Reconstrucciones superficiales de los distintos binarios III-V en función de la temperatura, sin ningún tipo de exposición (A), irradiados con As₄ (B) y con Sb₄ (C). Los círculos cerrados (abiertos) representan la temperatura crítica a la que aparecen patrones RHEED relacionados con crecimiento policristalino (tridimensional). b: energías de enlace frente a temperaturas de sublimación (sin irradiación). c: variación de la temperatura crítica de distintos compuestos bajo irradiación de As y Sb. Recuadrados aparecen los materiales de los que se detecta señal Raman tras la irradiación. Figura extraída y modificada de la referencia [27].

Cuando el elemento irradiado en la superficie coincide con el elemento V del binario, la superficie se estabiliza y T_c es mayor. Este aumento en T_c se explica por un cambio en la presión de vapor de equilibrio en el sistema formado por los átomos del elemento V sublimado y el haz

molecular del mismo elemento. El aumento de T_c no se puede generalizar al caso en el que el elemento irradiado no coincide con el elemento V del binario. La T_c de los antimonuros disminuye al irradiarlos con As, mientras que al irradiar fosfuros y arseniuros con Sb, T_c aumenta.

Las reacciones de intercambio antes mencionadas se producen en el caso de compuestos binarios irradiados con As incluso por debajo de la temperatura de sublimación de los mismos. Sin embargo, los compuestos III-As permanecen estables bajo irradiación de Sb por debajo de la T de sublimación del compuesto. Este trabajo constituye una evidencia experimental de que las temperaturas de sublimación de los binarios III-V están determinadas por la energía de enlace de cada material [Fig.2.7.b]

2.1.3 MBE en el Instituto de Microelectrónica de Madrid. La célula de Sb.

Una vez introducidos algunos conceptos del crecimiento MBE, en este apartado se describen los detalles de las instalaciones del IMM, prestando especial atención a la célula de Sb, de especial importancia para el desarrollo de este trabajo. El IMM dispone en sus instalaciones de tres reactores MBE. Dos de ellos son reactores diseñados y fabricados en el propio instituto, mientras que el tercero es un reactor comercial RIBER Compact 21. Todas las muestras descritas en esta tesis se han crecido en los dos primeros, los reactores MBE II y MBE III del IMM, por lo que la descripción se limitará a los mismos.

El esquema presentado en la figura 2.3 muestra la disposición especular de los reactores MBE II y MBE III del IMM. Todas las cámaras que forman el sistema están conectadas (o aisladas mutuamente) mediante un sistema de válvulas de vacío, de forma que se minimiza el contacto de los reactores con el ambiente. Ambos cuentan con una cámara para la introducción de muestras (esclusa). La esclusa nunca se comunica con el resto del sistema (con presión base $< 10^{-9}$ mbar) a no ser que la presión en ella sea $< 5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Estas presiones se consiguen mediante una bomba rotatoria y una turbo-molecular. Antes de que las muestras continúen su recorrido por el sistema se las somete a un pequeño tratamiento térmico utilizando bombillas alógenas de 500 W, eliminando principalmente agua absorbida en los substratos y en las paredes de la esclusa durante la operación.

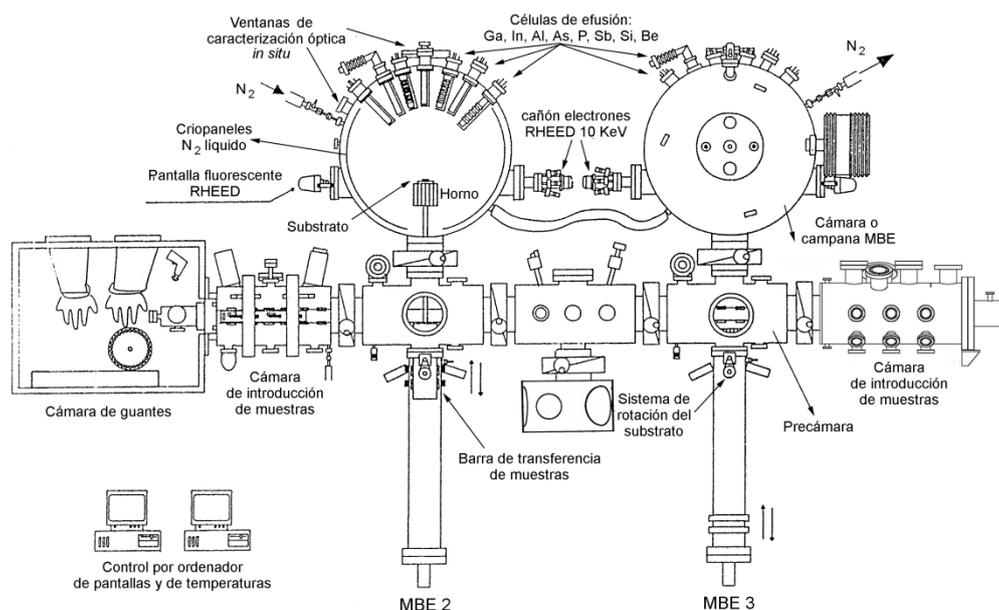


Figura 2.8: Esquema de los reactores MBE II y MBE III del IMM.

Entre el reactor y la esclusa se encuentra la precámara. Esta cámara cuenta con bombas iónicas que le permiten llegar al régimen de UHV. Las dos precámaras están comunicadas a través de una campana que cuenta con un sistema de espectroscopía Auger y un microscopio túnel de barrido. En la precámara se realiza la transferencia al horno y a continuación el primer desgasificado de las muestras, generalmente entre 200°C y 300°C. El horno está formado por una resistencia de tantalio arrollada en zig-zag con el objetivo de obtener una temperatura homogénea en todo el sustrato. La temperatura del horno se mide con un termopar de W-Re situado en el centro del mismo y se controla con un Eurotherm (control procesos con retroalimentación de temperatura). Tras la precámara las muestras acceden a la cámara de crecimiento o reactor MBE. El reactor cuenta con sistemas independientes para eliminar partículas residuales como bombas iónicas, bombas de sublimación de Ti y trampas de nitrógeno líquido, donde se condensan gran cantidad de gases residuales.

Los reactores MBE II y MBE III contienen células de efusión de Ga, In, Al, Be, Si, As y P. El reactor MBE II cuenta además con una célula de Sb. El funcionamiento de las células es sencillo. El material a evaporar -de máxima pureza- se encuentra en un crisol, calentado por una resistencia. La temperatura de la célula es medida por un termopar, generalmente de W-Re, situado en la base de la célula. Utilizando la lectura de este termopar, y un sistema informático de retroalimentación electrónica, las células se mantienen a la temperatura de sublimación del material, llegando a obtenerse presiones de evaporación equivalentes a velocidades menores a una monocapa por segundo.

Al igual que el horno, las células se construyen con materiales refractarios, con presiones de vapor muy bajas a la temperatura de trabajo. Se suelen utilizar metales como tantalio, tungsteno y molibdeno en la estructura de la célula, las resistencias de caldeo, y la pantalla. Los aislantes más comunes en las células de Knudsen son el nitruro de boro pirolítico y la alúmina sinterizada. Estos elementos aislantes se suelen utilizar en forma de crisol continente del material a evaporar, además de asegurar pasajes y zonas susceptibles de cortocircuitos. Las células van refrigeradas por un tubo de acero inoxidable por el que continuamente circula agua destilada. Las pantallas de las células de los reactores MBE II y MBE III del IMM se controlan mediante actuadores electro-neumáticos que permiten tiempos de apertura/cierre del orden de 0.1s.

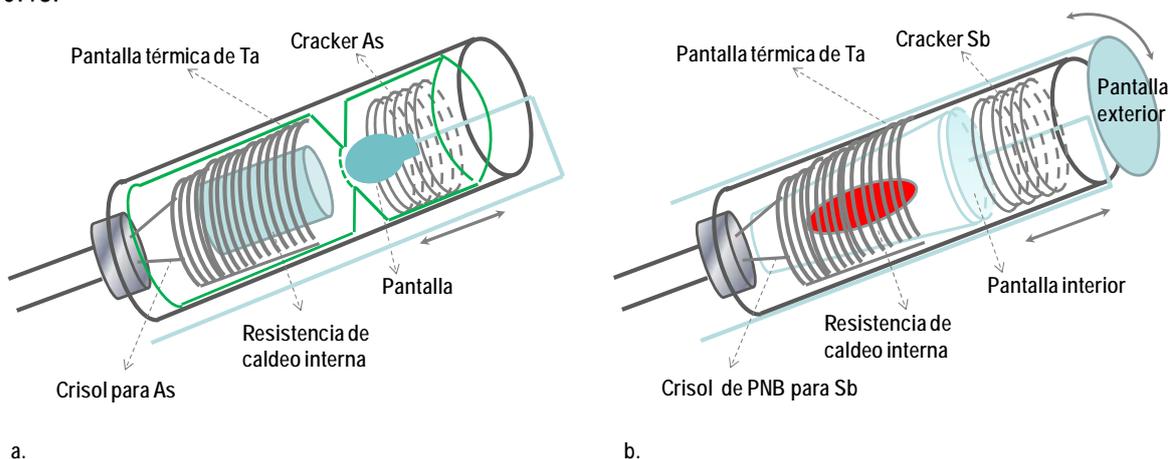


Figura 2.9: Esquema de las células de As (a) y Sb (b) diseñadas y fabricadas en el IMM.

El diseño de las células presenta ligeras variaciones según el tipo de elemento a evaporar. El flujo de elementos del grupo III (Ga, In, Al) y dopantes (Si, Be) se controla mediante una pantalla móvil en la boca de la célula, mientras que el de los elementos del grupo V (As, P y Sb) se interrumpe sellando la boca del crisol. Las células de efusión de elementos del grupo V de los reactores del IMM nos permiten trabajar con flujos principalmente compuestos de tetrámeros,

dímeros (As_4 o As_2), e incluso con flujos atómicos (en el caso del Sb pueden convivir las fases Sb_4 , Sb_2 y Sb)²⁸. Un filamento, de tungsteno o tantalio generalmente, situado en la boca de las células se calienta hasta 1000 °C, disociando térmicamente los tetrámeros de elemento V. Este filamento (Cracker) cuenta con un termopar adicional. El caldeo del Cracker y el del crisol son independientes, por lo que podemos escoger con que especie del elemento a evaporar trabajamos. La célula de As interrumpe el flujo mediante un tapón de cuarzo [Fig. 2.9.a.] de acción rápida, mientras que las células convencionales suelen presentar un sistema de cierre controlado por la combinación de una válvula de aguja, lenta pero hermética y pantallas, rápidas pero no herméticas. Esta mejora en el diseño permite trabajar con un ratio $\Phi_{On}/\Phi_{Off} = 200$, un orden de magnitud por encima de las células convencionales (Φ se define como el número de átomos que llegan a la superficie por unidad de tiempo y superficie).²⁹

La célula de Sb ha tenido gran importancia durante el desarrollo de este trabajo. Un problema muy común en las células de efusión de Sb es la redistribución de la carga cuando existe un gradiente de temperatura entre la base y la boca de la célula. La acumulación de Sb en las zonas frías puede llegar incluso hasta el límite de taponar la célula, problema que implica la apertura del sistema para su solución. El diseño de la célula de Sb del IMM (realizado por el Prof. Fernando Briones) contempla éste problema, e incluye una segunda zona de calentamiento en la boca de la célula (Cracker) [Fig.2.9.b]. Éste se mantendrá siempre por encima de la temperatura de condensación del Sb. El diseño se completa con un segundo mecanismo de apertura, situado en el interior de la célula, sincronizado con la pantalla principal. De esta forma, se aumenta la eficacia de cierre, se evita la condensación de Sb en la boca de la célula.

Distintos factores como el consumo de material, así como los cambios de posición del mismo dentro del crisol pueden afectar a la relación temperatura de la célula - presión de flujo de material evaporado, por lo que se hace necesario el calibrado de la célula de Sb previo a cada crecimiento. La figura 2.10 muestra la dependencia entre la temperatura de la célula y el presión del flujo de Sb medida para dos temperaturas del Cracker de Sb. En la figura se puede observar la alta sensibilidad de la respuesta de la célula ante los cambios de temperatura del Cracker de Sb.

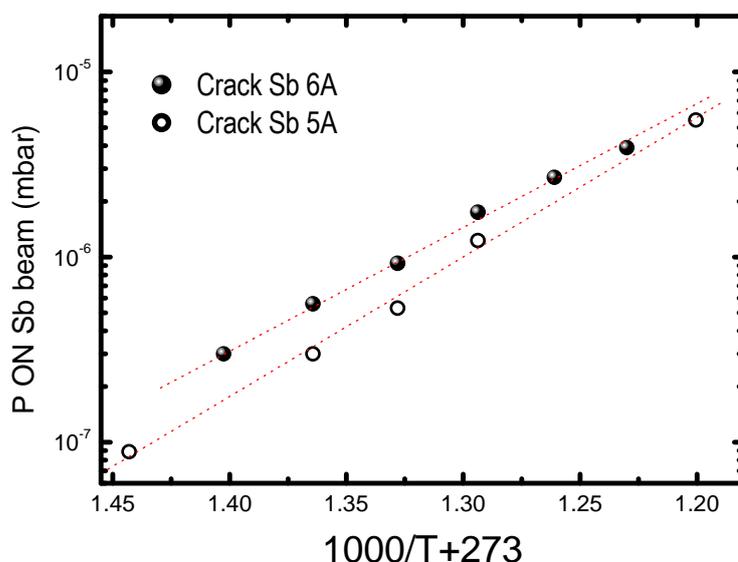


Figura 2.10: Calibrado presión-temperatura de la célula de Sb del sistema MBE II del IMM.

2.2. Crecimiento epitaxial por MBE: caracterización *in situ*.

La principal ventaja de los reactores MBE del IMM reside en las posibilidades de caracterización *in situ* ya implementadas en los mismos. A lo largo de este apartado describiré las dos más empleadas a lo largo de esta memoria: la difracción de electrones de alta energía en incidencia rasante y la medida de acumulación de tensión.

La primera aporta información acerca de la morfología superficial de la epitaxia, mientras que la segunda nos ayuda a comprender los procesos de relajación de la muestra sometida a tensiones durante el crecimiento por MBE.

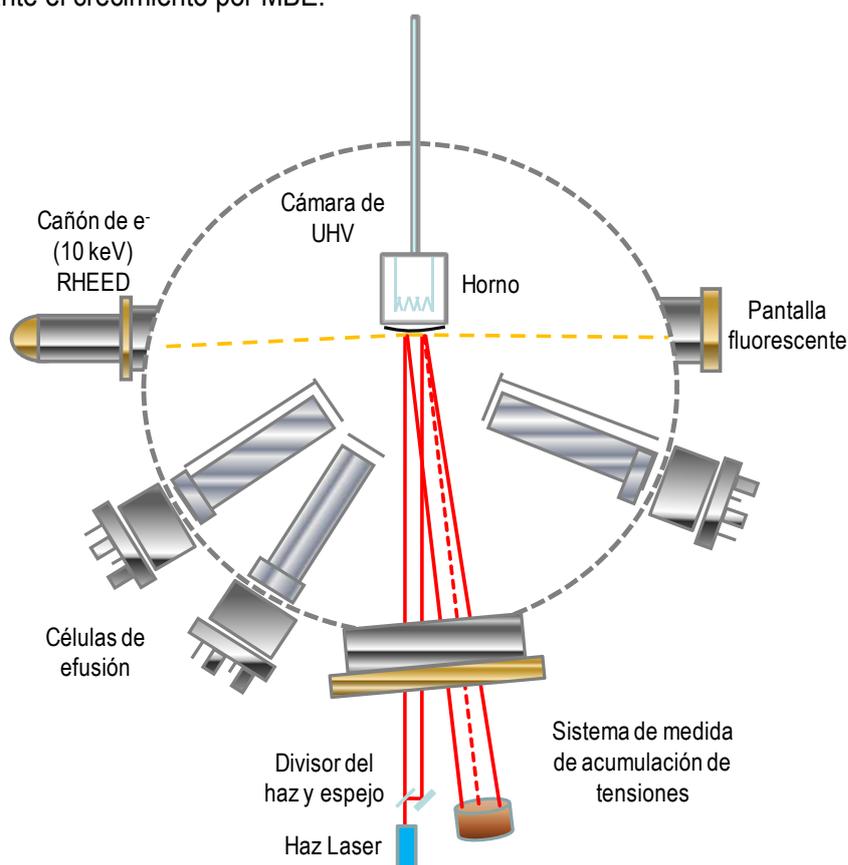


Figura 2.11: Representación esquemática de los sistemas de caracterización *in situ* de los reactores MBE del IMM:

La figura 2.11: presenta un esquema del reactor MBE del IMM así como la disposición de ambos sistemas de caracterización en el mismo. Pese a que no ha sido utilizada directamente en este trabajo, mencionaré la técnica de reflectancia diferencial (RD), también implementada en los reactores del IMM. Esta técnica se basa en la anisotropía óptica que presentan las direcciones cristalográficas ortogonales $[110]$ y $[1-10]$ de los semiconductores III-V.³⁰ En la zona espectral centrada en 1.8 eV, la absorción óptica de la superficie (110) del GaAs depende de la población de dímeros del elemento III. Así, en determinadas condiciones experimentales la población de dímeros de Ga puede ser extraída de la señal RD.³¹

2.2.1 Difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED).

Una de las herramientas más útiles para el seguimiento *in situ* del crecimiento por MBE es la difracción de electrones de alta energía en incidencia rasante ("Reflection High-Energy electron diffraction", RHEED).

Un cañón emite un haz monocromático de electrones cuya energía suele oscilar entre los 5 y los 50 KeV (en nuestro sistema el límite superior es de 10 KeV) incide bajo un ángulo muy pequeño (entre 0° y 3°) sobre el sustrato. El ángulo de incidencia se puede controlar mediante un campo magnético de intensidad variable perpendicular al haz.

La incidencia rasante del haz implica que la componente del momento lineal de los electrones perpendicular a la superficie sea pequeña, de modo que su penetración no va más allá de las primeras monocapas. Al considerar que los electrones se reflejan en las primeras monocapas, podemos asimilar la superficie a una red bidimensional. En estas condiciones, los vectores de la red recíproca tendrán dirección normal al plano perpendicular a la muestra y el haz de electrones. La intersección de la *esfera de Ewald* con esta distribución periódica de vectores resulta en el diagrama de difracción asociado a la superficie.³² En el caso ideal esta intersección se plasmaría en la pantalla de fósforo como un conjunto de puntos a lo largo de un arco de semicircunferencia perpendicular al plano de la muestra. El caso real implica variaciones en la energía de los electrones incidentes además de vibraciones térmicas de los átomos de la superficie.³³ Es necesario tener en cuenta también que las superficies crecidas por MBE pueden presentar escalones, no son perfectamente planas. En estas condiciones la distribución ideal de puntos antes mencionada se convierte en una distribución de barras de determinado grosor.³⁴

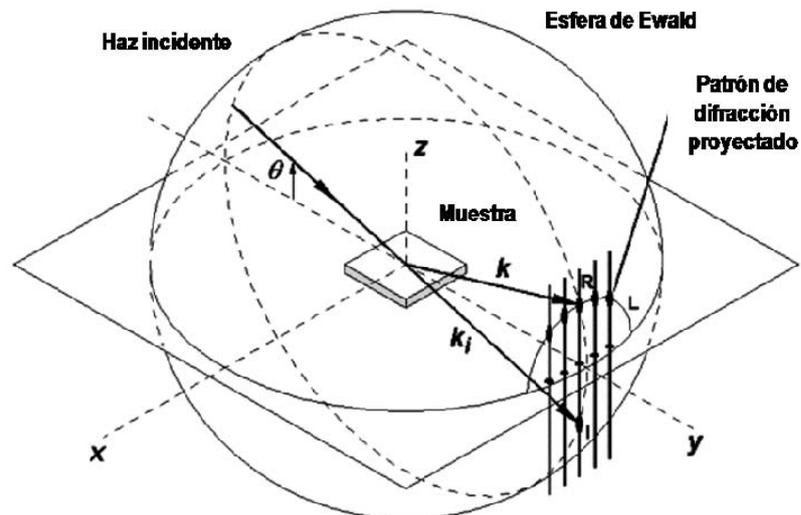


Figura 2.12: Representación esquemática de la formación del patrón de difracción sobre la pantalla fluorescente para un haz de electrones de alta energía en incidencia rasante sobre la superficie de la muestra. Figura extraída y modificada de la referencia [35].

El RHEED permite monitorizar la desorción de óxido nativo de la superficie del sustrato, estimar la temperatura del mismo, calcular la velocidad de crecimiento de la epitaxia o conocer la reconstrucción superficial de la muestra en cada instante. Además nos permite identificar *in situ* la transición de una superficie bidimensional a una tridimensional, aspecto muy útil durante el crecimiento de puntos cuánticos.

Al introducir un sustrato en el reactor MBE, éste presenta un diagrama RHEED característico del óxido nativo, varios halos concéntricos típicos de materiales amorfos. Al calentar el sustrato (bajo flujo de As en el caso de GaAs) estos halos dan paso a puntos brillantes en posiciones bien determinadas por la periodicidad característica de la superficie del cristal. Este diagrama de difracción RHEED indica que el óxido nativo se ha evaporado.

Las superficies tienden a reordenarse para minimizar la energía libre superficial. Cada una de estas reconstrucciones depende de la temperatura del sustrato, y la estequiometría de la superficie. Podemos reproducir por tanto cambios de reconstrucción bajo unas condiciones

determinadas (flujo de elemento V constante) y tomarlos como estimaciones fiables de la temperatura del sustrato. En el caso particular que nos ocupa, durante el crecimiento de GaAs podemos tomar como referencia bajo un flujo constante de As_4 ($P_{\text{As}_4} = 2 \cdot 10^{-6}$ mbar) la temperatura de desorción de óxido nativo ($\approx 600^\circ\text{C}$) y la temperatura de cambio de la reconstrucción 2×4 a la $c4 \times 4$ ($\approx 510^\circ\text{C}$).^{36,37}

Una de las aplicaciones que convierten al RHEED en una herramienta imprescindible en un reactor MBE es la medida de la velocidad de crecimiento. Esto permite, además del calibrado de flujos, el control sobre la composición de aleaciones y los espesores de pozos cuánticos o superredes. Las intensidades de las distintas reflexiones del diagrama de difracción RHEED presentan un comportamiento oscilatorio durante el crecimiento.^{38,39} El periodo de estas oscilaciones se corresponde con el tiempo necesario para la formación de una monocapa. La magnitud de estas oscilaciones es más pronunciada para el haz reflejado. En el caso del GaAs (001) podemos definir monocapa como una capa completa de átomos de Ga más una capa completa de átomos de As. La altura de una monocapa de GaAs (001) es de 2.823 Å.

Al incidir el haz de electrones sobre una superficie perfectamente plana, la reflectividad de dicha superficie es máxima. Al abrir el elemento III, la intensidad RHEED desciende para comenzar a oscilar. Dentro de una aproximación cinemática de la difracción, podemos asumir que este descenso se debe a la formación de islas bidimensionales en la superficie.⁴⁰ La presencia de estas islas contribuye a la interferencia destructiva de electrones difractados del haz incidente en planos atómicos diferentes, ya que la longitud de onda asociada a los electrones del haz ($\lambda = 0.1$ Å) es menor que la altura de dichas islas (2.823 Å). De esta forma, el mínimo de intensidad se producirá tras crecer media monocapa, momento en el que la rugosidad de la superficie es máxima. El periodo terminaría entonces en el punto inicial al completarse el crecimiento de la monocapa [Fig. 2.13]. El caso real presenta una amortiguación de las oscilaciones relacionada con diferencias de fase en la cinética de crecimiento y la formación de islas bidimensionales en la segunda monocapa antes de que la primera se haya completado.³

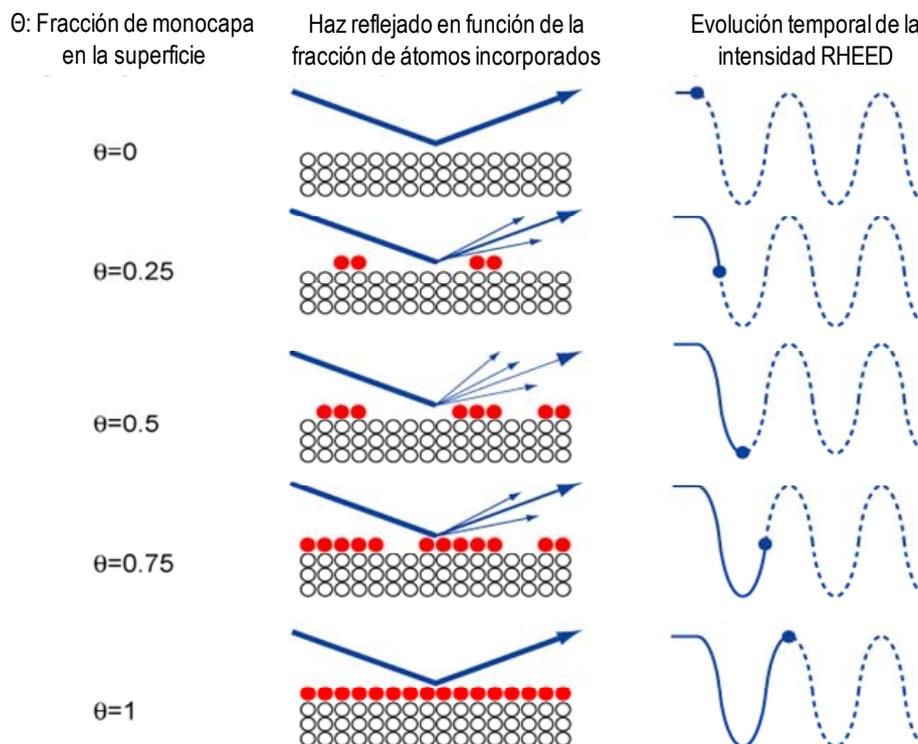


Figura 2.13: Esquema del crecimiento a partir de una superficie plana relacionado con su correspondiente intensidad RHEED. Figura extraída y modificada de la referencia [41].

Esta propiedad también permite calibrar el flujo atómico las células de elemento III, seleccionando una temperatura de sustrato suficientemente baja como para que podamos asimilar un coeficiente de incorporación igual a uno. En estas condiciones, solo habremos de medir el periodo de oscilación inducido por la apertura de la célula sobre una superficie rica en átomos del grupo V.

El estudio de la evolución de las oscilaciones RHEED durante el crecimiento de semiconductores III-V para varias temperaturas de sustrato y relación de flujos,⁴² así como estudios sobre sustratos escalonados permiten dibujar una imagen de los mecanismos presentes durante el crecimiento de un semiconductor por MBE convencional: el crecimiento capa a capa, la propagación de escalones y el crecimiento tridimensional.⁴³

Si el crecimiento por MBE se realiza en un sustrato plano, libre de defectos y contaminación en condiciones óptimas de crecimiento, el mecanismo predominante es el crecimiento bidimensional o capa a capa.⁴⁴ En estas condiciones los átomos del grupo III tienen suficiente energía para desplazarse por la superficie y encontrar otro átomo del mismo grupo produciéndose la reacción esquematizada en la figura 2.2. De esta forma se van formando centros de nucleación preferente que evolucionan, primero a islas bidimensionales para completar después monocapas completas.

Cuando la superficie presenta una distribución regular de escalones, en las condiciones de crecimiento óptimas, los bordes de los propios escalones actúan como centros de nucleación preferente. En estas circunstancias los escalones se expandirán hasta cubrir toda la superficie del sustrato. Este mecanismo de crecimiento se conoce como propagación de escalones, y no refleja oscilaciones en la intensidad del RHEED.⁴³

El crecimiento tridimensional puede aparecer al apartarnos de las condiciones óptimas, con una baja temperatura de sustrato o un ratio Φ_{As4}/Φ_{Ga} insuficiente. Al disminuir la movilidad de los átomos del grupo III aparece crecimiento 3D en los centros de nucleación preferente. Esto también puede ocurrir si el sustrato no cumple las condiciones antes citadas (ha de ser plano, y ha de estar libre de defectos y contaminantes). El espectro de difracción RHEED de este tipo de superficies se caracteriza por la aparición de puntos difusos de baja intensidad.

2.2.2 Medida de la acumulación de tensión *in situ* ($\Sigma\sigma$).

La medida *in situ* de la acumulación de tensión ($\Sigma\sigma$) permite medir los cambios de curvatura de un sustrato durante el crecimiento de epitaxias por MBE. Este método es sensible a las tensiones generadas durante la deposición de láminas delgadas, por lo que permite conocer tanto las variaciones de tensión relacionadas con el crecimiento de heteroestructuras (debidas a diferencias en el parámetro de red o en la expansión térmica),^{45,46} como las asociadas a cambios de reconstrucción superficial.^{47,48} La información obtenida mediante esta técnica está directamente relacionada con la morfología de las películas delgadas fabricadas, y por tanto podemos obtener una valiosa información estructural *in situ* de las mismas.

Existen distintos métodos para medir el cambio de curvatura del sustrato inducido por la tensión acumulada en la epitaxia. Es muy común utilizar sustratos en forma de palanca sujetos por uno de sus extremos. Uno de los métodos más utilizados consiste en construir un condensador con una placa unida al extremo libre del sustrato en forma de palanca. De esta forma el cambio de radio de curvatura inducido por la tensión se traduce en un movimiento de la placa del condensador con su consiguiente cambio de capacidad.^{49,50}

El sistema utilizado en el IMM se basa en medir la curvatura del sustrato mediante la deflexión de un haz láser en su superficie.^{51,52} Este método es mucho más sencillo de implementar en un reactor MBE que el descrito anteriormente. El sustrato se coloca en el interior de la campana, sujeto por un extremo a un porta-muestras de Si mediante un clip de

molibdeno. Una abertura de tamaño suficiente como para no restringir el movimiento de la palanca habría sido previamente practicada mediante ataque químico en el porta-muestras de Si.

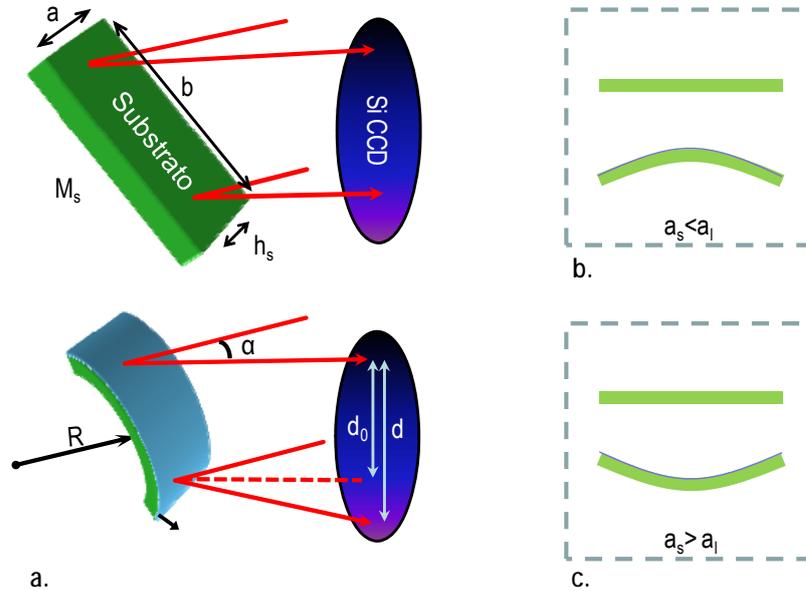


Figura 2.14.a: Medida de la curvatura del sustrato a partir de la deflexión del haz laser en el extremo libre comparada con el extremo fijo. b: Cuando el parámetro de red del sustrato sea menor que el del material crecido, tendremos curvatura convexa. En el caso opuesto (c), tendremos curvatura cóncava del sustrato.

En estas condiciones dos haces paralelos se hacen incidir perpendicularmente al sustrato, uno en el extremo fijo y el otro en el extremo libre. Si el sustrato se curva debido a la tensión, podremos medir la deflexión del haz incidente en el extremo libre. Al utilizar dos haces disminuye el ruido asociado a vibraciones mecánicas o a pequeñas variaciones de temperatura. Podemos registrar la deflexión colectando la reflexión de los dos haces con una CCD de Si. La curvatura del sustrato se obtiene mediante la relación geométrica (ecuación de Stoney)⁵³:

$$\Delta\left(\frac{1}{R}\right) = \frac{(d-d_0)\cos\alpha}{d_H 2L}, \quad (\text{Ec.2.1.})$$

donde d es la distancia entre los puntos de incidencia del laser, d_0 es la distancia inicial de los puntos de luz sobre la CCD, d_H es la distancia entre haces, L es la distancia entre la muestra y el detector, α es el ángulo de incidencia y $\Delta(1/R)$ es la variación de la curvatura del sustrato. Si el material del que está compuesta la lámina delgada depositada tiene un parámetro de red mayor que el del sustrato, sufrirá una tensión de compresión y obligará al sustrato a curvarse hasta una disposición convexa, con $\Delta(1/R) > 0$. Si por el contrario, el parámetro de red del material depositado es menor que el del sustrato diremos que sufrirá una tensión de extensión, obligando al sustrato a una curvatura cóncava ($\Delta(1/R) < 0$) [Fig. 2.14].

Si nos encontramos fuera del límite plástico, donde la muestra sufriría relajación de tensión mediante dislocaciones,⁵⁴ los cambios en la curvatura del sustrato inducidos por la tensión acumulada en la epitaxia se pueden relacionar mediante la ecuación de Stoney revisada para incluir el carácter biaxial de la tensión en láminas delgadas:⁵⁵

$$\left(\frac{1}{R}\right) = -\frac{6(1-\nu_s)\sigma h}{Y_s h_s^2} = -\frac{6M_s \sigma h}{h_s^2}, \quad (\text{Ec. 2.2})$$

donde R es el radio de curvatura, h el espesor de la lámina delgada, h_s el espesor del sustrato, σ la tensión en la lámina y $M_S = (1 - \nu_s)/Y_s$ el módulo biaxial que relaciona el módulo de Young (Y_s) y el módulo de Poisson (ν_s). Esta ecuación es válida si se verifican las siguientes condiciones:^{56,57}

1. Los espesores de lámina y sustrato son uniformes y mucho menores que las dimensiones del mismo. ($h_s \ll a, b$ en la Fig.2.14.a).
2. El espesor de la lamina depositado es mucho menor que el del sustrato.
3. La tensión inducida por la lámina no tiene componentes en la dirección perpendicular a la intercara lámina-sustrato.
4. El material del sustrato es linealmente elástico, homogéneo, isótropo. La lámina delgada también habrá de ser de un material isótropo.
5. Los efectos de borde son despreciables, las propiedades físicas son homogéneas en los planos paralelos a la intercara.
6. Las deformaciones y rotaciones son infinitamente pequeñas, de forma que nos encontramos en régimen elástico, tanto la película delgada como el sustrato.
7. El sustrato no está constreñido para curvarse en ninguna de las dos direcciones. Esta condición ha de ser matizada para el sistema experimental del IMM. Al utilizar sustratos en forma de palanca sujetos por uno de sus extremos constreñimos la dirección perpendicular al eje largo. Seleccionando sustratos tales que se cumpla la condición $b > 3a$, siendo a y b las dimensiones en los ejes corto y largo respectivamente, la deformación transversal no influirá en la variación curvatura del eje largo.^{49,56}

La estructura cristalina en la que se ordenan los materiales constituyentes del sustrato y las láminas crecidas durante éste trabajo impiden cumplir la isotropía exigida en la cuarta condición expuesta anteriormente. La ecuación (2.2) no será por tanto válida y habrá de ajustarse a las condiciones experimentales, tomando en cuenta la orientación cristalográfica de la intercara y las constantes elásticas del material en la dirección en que se mide la curvatura. Así, el módulo biaxial:

$$\frac{(1-\nu_s)}{Y_s} \equiv M_S = c_{11} + c_{12} - 2 \frac{c_{12}^2}{c_{11}}, \quad (Ec.2.3)$$

donde c_{ij} son las constantes elásticas del sustrato. Acomodando la (Ec.2.2) para el cálculo de tensiones uniaxiales en las direcciones [110] y [1-10]:

$$\left(\frac{1}{R}\right) = -\frac{6\sigma h M_S + 2c_{44}}{h_s^2 4M_S c_{44}} \quad (Ec. 2.4)$$

El valor de c_{44} es aproximadamente la mitad del valor de M_s , por tanto el error introducido al utilizar la expresión presentada en la (Ec. 2.2) es menor al 2%.

Hasta ahora hemos considerado la tensión acumulada en una lámina delgada en un sistema estático. Si nos encontramos en un sistema dinámico, como por ejemplo durante el crecimiento epitaxial por MBE, los incrementos de tensión se pueden deber a variaciones en el espesor de la lámina, la tensión de la misma o su tensión superficial. Así, si el espesor de la lámina delgada varía un dh en el instante $t+dt$, planteando la (Ec. 2.2) en forma diferencial:

$$\frac{M_S h_s^2 d(1/R)}{6} = \sigma(z = h, t) \frac{dh}{dt} + \int_0^h \frac{d\sigma}{dt} dz + [\Delta\tau_s] \quad (Ec.2.5)$$

El segundo término de la (Ec. 2.5) consta de tres sumandos. El primer sumando describe respectivamente los cambios de tensión asociados a un incremento de espesor h en un intervalo

de tiempo $[t, t+dt]$ en el material. El segundo procesos de relajación en la capa ya depositada en el instante t . El tercer sumando incorpora la tensión superficial a la ecuación. Podemos definir entonces tensión acumulada como:

$$\Sigma\sigma[h(t)] = \sigma(z = h, t) \frac{dh}{dt} + \int_0^h \frac{d\sigma}{dz} dz = \int_0^{h(z)} \sigma(z) dz, \quad (\text{Ec. 2.6})$$

de esta forma, la (Ec. 2.2):

$$\frac{M_S h_s^2}{6} \frac{d(1/R)}{dt} = \Sigma\sigma(h) + [\Delta\tau_s], \quad (\text{Ec. 2.7})$$

Por tanto, la magnitud medida en este experimento será suma de la tensión acumulada y aquella debida a reorganizaciones superficiales. En el caso particular que nos ocupa, la incorporación de Sb en heteroestructuras crecidas por MBE, esta técnica de caracterización presenta especial importancia. El Sb se caracteriza por un radio covalente mayor al radio del In, Ga y As, lo cual implica que los compuestos de Sb se caracterizarán también por un mayor parámetro de red. Esta diferencia de parámetro de red habrá de verse reflejada en la medida de la tensión acumulada que, por tanto, se convierte en extremadamente útil para el desarrollo de este trabajo.

2.3 Caracterización morfológica y estructural

2.3.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM).

La microscopía de fuerza atómica (“Atomic Force Microscopy”, AFM) se basa en las interacciones que surgen entre una punta muy afilada (≈ 10 nm) y la superficie de interés cuando se acercan a distancias nanométricas (interacciones de Van der Waals, fuerzas electrostáticas, formación y ruptura de enlaces punta-muestra, etc.). La relación entre distancia punta muestra y dichas fuerzas de interacción permiten obtener mapas topográficos en muchos tipos de muestras.⁵⁸ Se pueden obtener imágenes de alta resolución de distintos materiales (conductores, aislantes, semiconductores, biológicos, polímeros.) mediante AFM, sin necesidad de tratamiento previo.^{59,60} Durante un barrido de la superficie, un sistema de retroalimentación electrónica mantiene constante la deflexión de la palanca, permitiendo la obtención de un mapa topográfico de la muestra. La magnitud de esta deflexión se mide a partir de la reflexión de un haz laser en la punta de la palanca y su posterior colección en un fotodiodo de cuatro segmentos.

El AFM puede trabajar en modo contacto o en modo dinámico. En el modo contacto, también denominado “estático”, la punta siempre está en contacto con la superficie, registrándose la deflexión de la micropalanca. Asumiendo que el sistema micropalanca-punta cumple la ley de Hooke: $F=-kx$, podemos conocer la fuerza experimentada por la punta (F) a partir de la deflexión (x) y la constante de fuerza de la palanca (k). En modo contacto, la constante de fuerza de palanca habrá de pertenecer al intervalo $[0.01, 1]$ N/m, de forma que sean lo suficientemente flexibles para proporcionar una señal medible a la vez que suficientemente rígidas como para que su frecuencia de resonancia sea compatible con la frecuencia de barrido (1-5 Hz). El Si es un material que cumple estas condiciones, siendo el más empleado en la actualidad en la fabricación de micropalancas.⁶¹

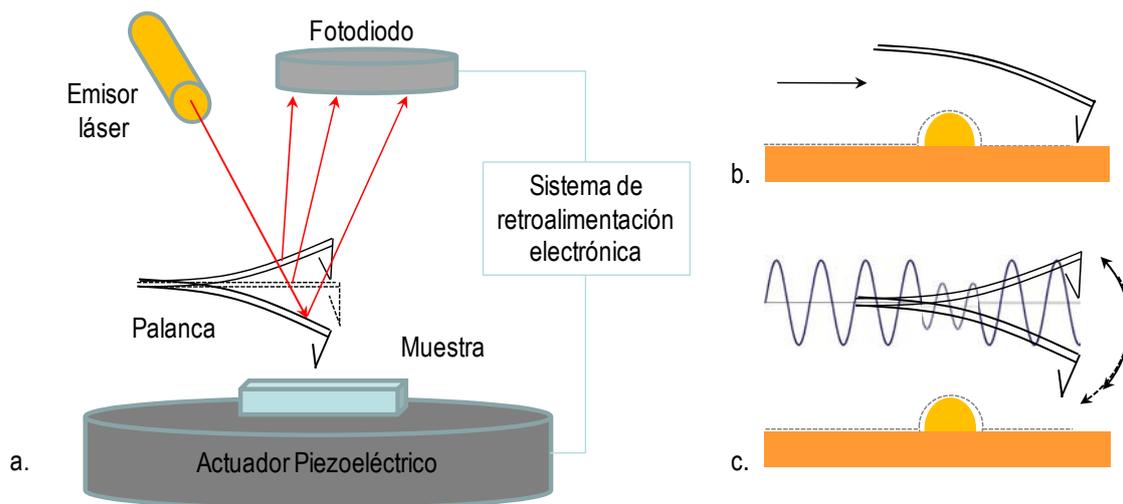


Figura 2.15.a: Esquema del funcionamiento de un AFM: La reflexión del haz láser en la punta es recogida por un fotodiodo. El sistema de retroalimentación electrónica actúa sobre el piezoeléctrico manteniendo constante la deflexión de la palanca. En b y c se muestran los dos modos más comunes de barrido en microscopía AFM, modo contacto y modo dinámico, respectivamente.

El modo dinámico reduce la fricción entre punta y superficie durante el barrido, lo que es de especial utilidad en muestras blandas. En este modo, la palanca se hace vibrar aplicando a un piezoeléctrico una onda sinusoidal a una frecuencia próxima al primer armónico de la micropalanca. Al aproximar punta y superficie, la interacción entre ambas altera la frecuencia de resonancia y afecta a la amplitud, y la fase de las oscilaciones forzadas. La comparación entre éstas magnitudes antes y después de la interacción revela numerosos aspectos de la muestra. Cabe destacar como ejemplos de modo dinámico la operación en modo modulación de frecuencia⁶² y en modo modulación en amplitud.⁶³

Durante el desarrollo de este trabajo se ha empleado un microscopio nanotec *Cervantes AFM system*, empleando tanto el modo contacto como la modulación en amplitud. Los principales elementos de éste son la cabeza del AFM, el actuador piezoeléctrico y el sistema de retroalimentación electrónica.

La cabeza del AFM contiene el emisor láser, diferentes lentes con las que ajustar la incidencia del láser en la palanca y la reflexión del mismo en el fotodiodo. También cuenta con un pequeño piezoeléctrico montado en la base de la palanca, capaz de excitar la misma en un rango de frecuencia comprendido entre 1 Hz y 2 MHz. El actuador piezoeléctrico permite controlar la posición relativa entre punta y muestra. El rango de barrido suele variar entre 1 y 100 μm en las direcciones de barrido y de 3 a 5 μm en la dirección vertical. La retroalimentación electrónica es controlada por el software de libre acceso WSxM. El mismo software ha sido empleado para procesar y analizar las imágenes mostradas a lo largo de esta memoria.⁶⁴

Durante este trabajo, las medidas de AFM han sido de gran utilidad para la estimación de la densidad, tamaño y estructura de anillos y puntos cuánticos sin recubrir. La punta del AFM tiene un radio finito, por tanto las imágenes son una convolución de la geometría de la muestra y la de la punta. Este efecto se agudiza en el caso de nanoestructuras, cuyas dimensiones laterales son del orden del radio de la punta AFM. Además, la microscopía AFM no permite conocer la geometría de las nanoestructuras tras el proceso de recubrimiento. Por estos motivos, complementamos las medidas de caracterización de la topografía de las nanoestructuras antes del recubrimiento con medidas de caracterización estructural de nanoestructuras recubiertas usando las técnicas descritas en los siguientes apartados.

2.3.2 Microscopía túnel en sección transversal (X-STM).

El efecto túnel cuántico permite a los electrones pasar a través de una barrera de potencial pese a que la altura de la barrera sea mayor que su propia energía. En 1981, Binnig y Rohrer desarrollaron el microscopio de efecto túnel (“*Scanning Tunneling Microscopy*”, STM), reportando corriente túnel entre una superficie de platino y una punta de tungsteno.⁶⁵ Esta técnica permite obtener información directa en el espacio real de propiedades físicas a nivel atómico.

Al acercarse mediante soportes piezoeléctricos una punta de (generalmente) tungsteno o wolframio y un material (semi-) conductor, los electrones pasan a través del vacío (aire) entre la punta y la superficie. La probabilidad de que se produzca un evento túnel depende del grado de solapamiento entre las funciones de onda de la punta y la muestra en cada punto del espacio, y este a su vez de la densidad local de estados de punta y superficie, el voltaje y la distancia punta-muestra.⁶⁶

El STM puede trabajar en dos modos de barrido: “corriente constante” y “distancia punta-muestra constante”. En el primero se fija un valor de la corriente túnel y la punta se desplaza en la dirección transversal al plano de la superficie medida, de forma que dicho valor permanezca constante. El desplazamiento en la dirección vertical es registrado y tratado para obtener la topografía y las propiedades electrónicas de la muestra. En el segundo se fijan los valores de la distancia y voltaje punta-muestra, registrando la corriente túnel en cada punto de la superficie.

Los experimentos de STM presentados en esta memoria se han llevado a cabo en un sistema experimental que permite la fractura *in situ* de las muestras a lo largo de los planos GaAs(110), que son los de menor energía por unidad de superficie. Este método de medida, llamado microscopía túnel en sección transversal (*Cross Sectional Scanning Tunnel Microscopy*, X-STM) ofrece información sobre la composición, distribución de tensiones y calidad de intercaras. Esta técnica requiere en un entorno de UHV, para prevenir la formación de óxidos y la incorporación de impurezas en la superficie. Información más detallada de la técnica X-STM puede ser encontrada en las referencias [67] y [68].

Los monocristales tienden a fracturarse a lo largo de planos que minimizan la energía de la superficie, en el caso de los semiconductores III-V, estos planos son los de la familia (110) que adoptan una reconstrucción 1×1 .⁶⁹ El plano (110), considerado no polar, por tener el mismo número de átomos de Ga y As, se reordena inmediatamente después de la fractura del cristal. Cada átomo de la superficie cuenta, tras la fractura, con un enlace roto ocupado solo por un electrón. Esta configuración es inestable, y evoluciona inmediatamente hacia una formada por un enlace lleno con dos electrones (As) y otro completamente vacío (Ga). Esta transferencia de carga tiene dos consecuencias, la primera es un desplazamiento en el espacio de los átomos del elemento III, retrayéndose hacia el material mientras los elementos del grupo V se desplazan hacia fuera. La segunda consecuencia de esta redistribución de electrones, más importante para nuestros propósitos, implica que los estados vacíos más próximos al nivel de Fermi están centrados en enlaces rotos de átomos de Ga, mientras que los estados llenos más próximos al nivel de Fermi son enlaces rotos centrados en átomos de As.⁷⁰ Polarizando el voltaje punta-muestra veremos señal túnel proveniente de los estados vacíos, principalmente centrados en los átomos del elemento del grupo III ($V_{\text{muestra}} > 0$) o de los estados llenos, principalmente centrados en los átomos del elemento V ($V_{\text{muestra}} < 0$). En las figuras 2.16.b y 2.16.c se muestran las imágenes obtenidas en superficies GaAs (110) para diferentes voltajes punta-muestra por Feenstra *et al.*⁷¹ Al aplicar un voltaje positivo $V_{\text{muestra}} = 1.9$ V, se registra corriente túnel entre los átomos de Ga y la punta de tungsteno, al cambiar la polaridad, $V_{\text{muestra}} = -1.9$ V, son los átomos de As los que presentan mayor contraste en la imagen. Al enfrentarnos al problema de caracterizar puntos cuánticos de InGaAsSb, nos encontramos con la dificultad añadida de tener dos átomos del grupo III y dos átomos del grupo V en la epitaxia. En estas condiciones, solo

podemos diferenciar a los átomos del mismo grupo mediante un riguroso análisis estadístico basado en su conocida diferencia entre radios covalentes.

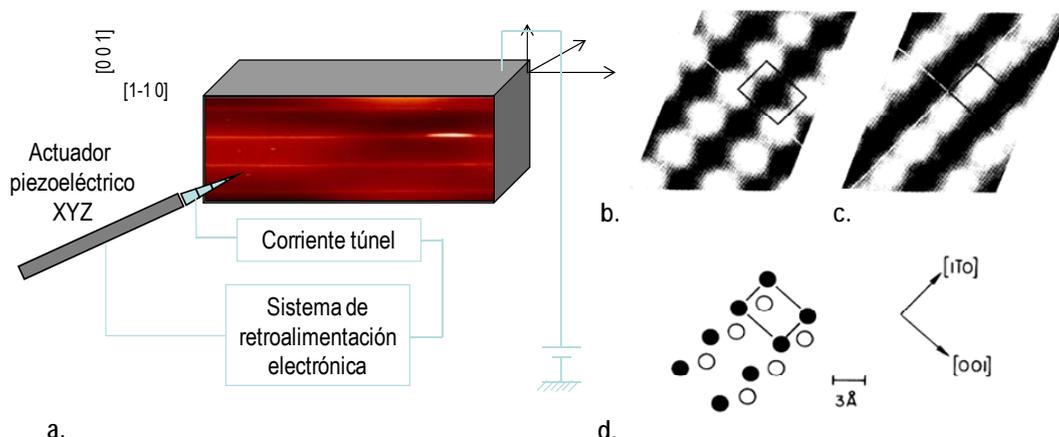


Figura 2.16.a: Esquema del funcionamiento de un X-STM. El sistema de retroalimentación permite mantener constante la corriente (distancia) entre la superficie de la muestra clivada *in situ* y la punta de Tungsteno. En (b) y (c) se muestran imágenes de la superficie de GaAs (110) tomadas en modo corriente constante con un STM convencional con voltajes $V_b = -1.9$ V y $V_c = -1.9$ V respectivamente. De esta forma obtenemos señal túnel del elemento III (Ga) o el V (As). d: Posición de los átomos en la superficie. Los puntos negros representan átomos de Ga y los puntos blancos átomos de As. El rectángulo indica la celda unidad, su posición es la misma en las tres figuras. Figura extraída de la referencia [71].

Esta técnica es de especial interés para el estudio de nanoestructuras de materiales semiconductores, ya que permite conocer su estructura y dimensiones, así como la redistribución de material tras el proceso de recubrimiento.

A pesar de que esta técnica permite en principio una caracterización completa de la estructura y composición de una gran variedad de nanoestructuras semiconductoras epitaxiales, en la práctica esta técnica a menudo ha de complementarse con otras debido a las siguientes limitaciones. Solo en algunos casos excepcionales ocurre que el plano de fractura del cristal corta las nanoestructuras por la mitad, por lo que hay un factor adicional en la incertidumbre de las medidas de altura y anchura de las nanoestructuras. Por otra parte el número de horas de adquisición de datos que en la práctica requiere el obtener unas pocas imágenes de alta calidad, hace inviable en muchos casos obtener estadísticas de tamaños de las nanoestructuras como las que se pueden obtener mediante otras microscopías.

Las imágenes presentadas en esta memoria han sido obtenidas en modo de corriente constante, en condiciones de UHV ($p < 4 \cdot 10^{-11}$ Torr), en un microscopio comercial Omicron STM1, TS-2, en el laboratorio del Prof. P.M. Koenraad, departamento de Física Aplicada, Universidad Tecnológica de Eindhoven, Holanda.

2.3.3 Microscopía por transmisión de electrones en sección transversal (TEM).

Desde su aparición en 1932,⁷² la microscopía electrónica, ha tenido un fuerte impacto en campos tan variados como la biología o el análisis de materiales. La principal característica de los microscopios de transmisión de electrones es la alta resolución de las imágenes obtenidas. Podemos evaluarla empleando el criterio de Rayleigh para microscopía convencional. Este relaciona la distancia más pequeña que se puede resolver (δ) con la longitud de onda de la radiación empleada (λ):

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{n \sin \beta}, \quad (\text{Ec. 2.8})$$

donde n es el índice de refracción del medio y β el semi-ángulo de colección de la lente de magnificación. En el caso de un TEM podemos aproximar la (Ec 2.8). a $\delta=0.61\lambda/\beta$.⁷³

La longitud de onda de un electrón se relaciona con su energía según la Ec. de de Broglie (desechando efectos relativistas):

$$\lambda \sim \frac{1.22}{E^{1/2}}, \quad (\text{Ec. 2.9})$$

Al acelerar el haz mediante un potencial los electrones aumentan su energía, con la consecuente disminución de su longitud de onda asociada. Así, para un haz de electrones acelerado a 100-keV se obtendrá una longitud de onda $\lambda=4\text{pm}$, mucho más pequeña que el diámetro de un átomo. La resolución real del TEM está limitada por otros factores, como la

capacidad para focalizar el haz. Pese a esto se pueden obtener imágenes de alta resolución (típicamente 0.1nm) con gran cantidad de aumentos (típicamente $1 \cdot 10^6 \times$) con relativa facilidad.

La figura 2.17 muestra una representación esquemática de un microscopio TEM. El haz es generado por un filamento, de emisión de campo o termoiónico y acelerado a lo largo de la columna del microscopio por la aplicación de una diferencia de potencial de cientos de kilovoltios (kV). Este haz se controla mediante la acción de 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.⁷⁴

En TEM convencional, solo se utiliza el haz transmitido o uno de los haces difractados por la muestra para la formación de imágenes de contraste de difracción. Para conseguir trabajar con un solo haz se introduce una apertura física entre la lente objetivo y la pantalla. De esta forma podemos distinguir entre los dos modos de trabajo TEM: el modo de campo brillante, cuando el haz seleccionado es el transmitido y el modo de campo oscuro, cuando el seleccionado es el difractado.

Se puede aumentar la resolución de las imágenes TEM trabajando en el modo de contraste de fase. Este modo la magnitud de interés es el cambio de fase producido en las ondas electrónicas cuando atraviesan una muestra muy delgada. 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.

En el caso de cristales semiconductores el contraste depende de tres factores:

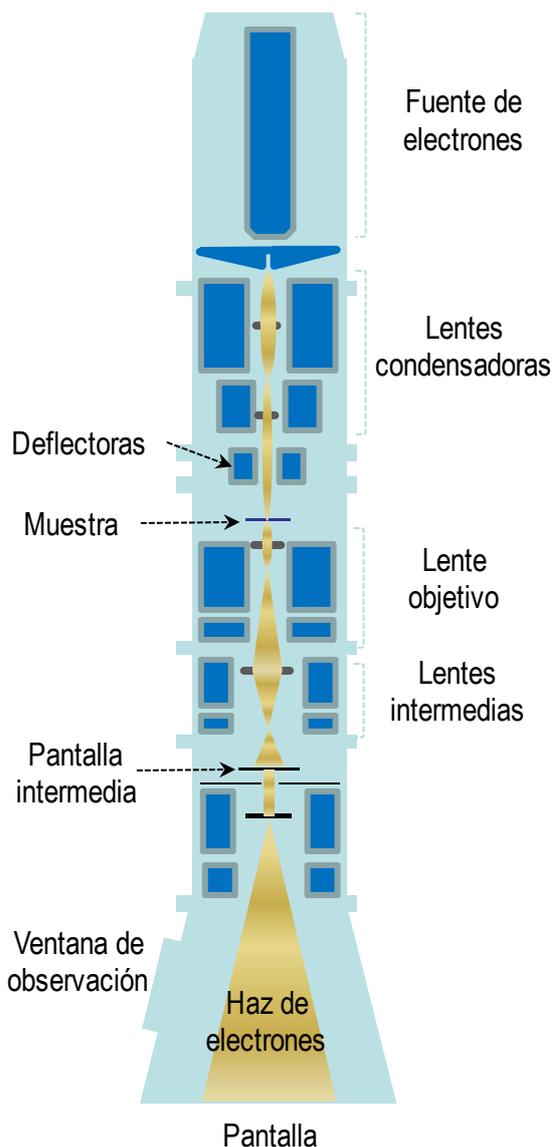


Figura 2.17: Representación esquemática de un microscopio TEM. Figura extraída y modificada de la referencia [75].

- El número atómico Z de los átomos que componen el cristal, ya que los átomos con mayor número atómico dispersarán los electrones un mayor ángulo que los de menor número atómico.
- El campo de tensiones, las deformaciones en los planos cristalinos pueden afectar al contraste.
- La falta de uniformidad en el espesor de la muestra generada en el proceso de adelgazamiento.

Este proceso de adelgazamiento consta de diferentes fases en las que el cristal se fractura, se adelgaza mediante pulido mecánico y finalmente se hace parcialmente transparente a los electrones de alta energía mediante bombardeo iónico de haces focalizados. La tecnología de adelgazamiento de muestras permite tomar imágenes en direcciones tanto perpendiculares como paralelas al frente de crecimiento (TEM planar y en sección transversal, respectivamente).

Las imágenes TEM mostradas en este trabajo han sido obtenidas en modo de campo oscuro en la reflexión 002. Estas imágenes fueron tomadas por la Dra. Ana Beltran y la Dra. Ana M. Sánchez, pertenecientes al grupo del Prof. Sergio Ignacio Molina en el departamento de Ciencia de materiales de la Universidad de Cádiz.

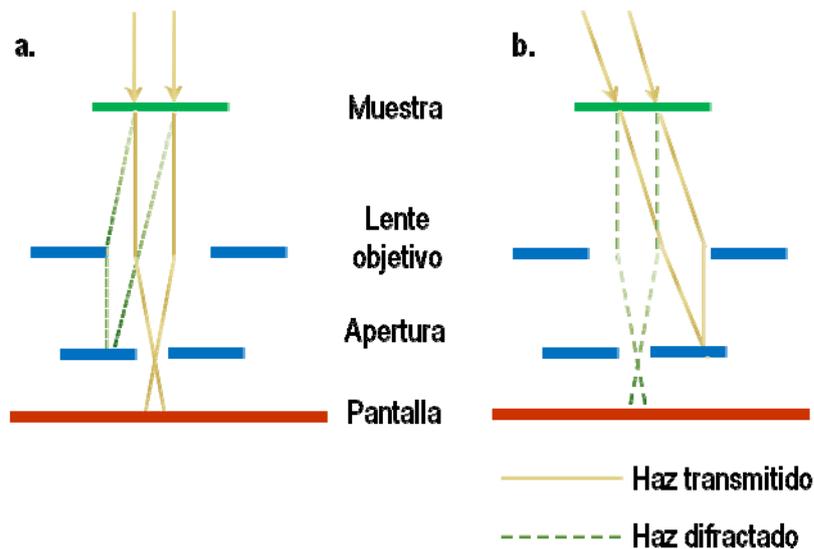


Figura 2.18: Esquema de los dos modos de adquisición de imágenes TEM: (a) campo brillante y (b) campo oscuro. Figura extraída y modificada de la referencia [75].

2.4 Caracterización óptica. Fotoluminiscencia (PL).

En los semiconductores que se encuentran en estado de excitación se puede observar la emisión de radiación electromagnética, es decir, de luminiscencia. En el caso de la fotoluminiscencia (*Photoluminescence*, PL) la causa de la excitación es la energía absorbida de la luz. La detección de los fotones emitidos por la muestra tras la recombinación radiativa de pares electrón-hueco nos permite obtener información acerca de la calidad de la muestra y sus niveles energéticos.

Al diseñar un experimento de PL generalmente se escogen fuentes de luz láser como excitación. La energía de los fotones dispensados por la fuente láser va a definir dos aspectos muy importantes en un experimento de PL: la longitud de penetración óptica y las condiciones (resonante o no resonante) de excitación.

Al iluminar un semiconductor, los electrones adquieren energía suficiente como para saltar hacia la banda de conducción, dejando en la banda de valencia sus correspondientes huecos.

Estos pares electrón-hueco se generaran a la llamada longitud de penetración óptica, inversamente proporcional al coeficiente de absorción del material para la longitud de onda de excitación escogida.

Si la energía de excitación es mayor que la de los niveles de recombinación diremos que nos encontramos en condiciones de excitación no resonante. Los pares electrón-hueco foto-generados disipan la energía cinética adquirida en forma de fonones (termalización) para acabar recombinándose. Si la energía de excitación es equivalente a la energía de las transiciones radiativas, nos encontraremos en condiciones de excitación resonante.

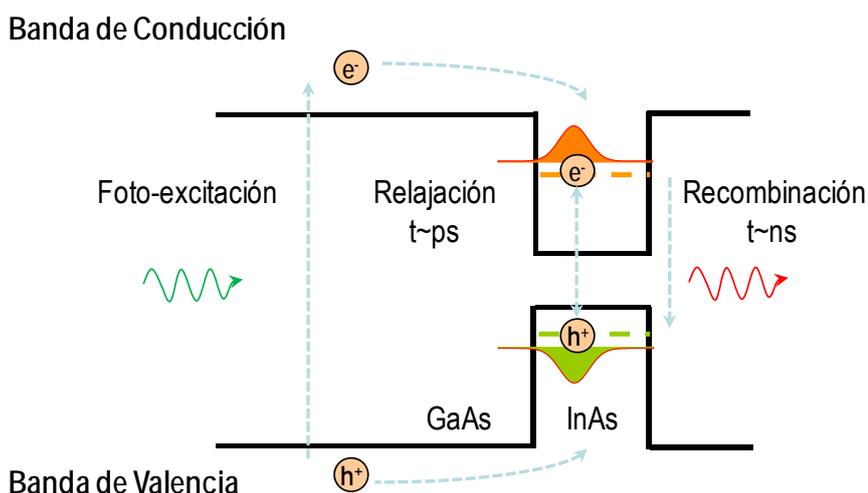


Figura 2.19: Representación de los procesos que tienen lugar durante un evento de luminiscencia: excitación, relajación y recombinación.

La figura 2.19 resume el proceso de excitación, generación de un par electrón hueco y posterior recombinación durante un experimento de PL, en este caso en un QD. Los portadores relajan su exceso de energía buscando el estado de menor energía disponible. En el ejemplo lo encuentran en los niveles energéticos discretos de un QD de InAs/GaAs. Este proceso se produce en tiempos del orden de los picosegundos. La interacción de Coulomb entre electrón y hueco da lugar a la formación de un excitón. El excitón confinado en la nanoestructura se recombina en un tiempo del orden de los nanosegundos, dando lugar a un fotón de energía determinada por el tamaño, forma y composición del QD.

En los siguientes apartados describiré los distintos sistemas experimentales utilizados para caracterizar procesos de luminiscencia a lo largo de este trabajo. Hemos realizado experimentos de PL en función de la potencia de excitación, energía de excitación, temperatura de la muestra, y campo magnético aplicado. Los distintos matices de los sistemas experimentales descritos permiten profundizar en la estructura electrónica de los QDs.

2.4.1 Sistema de detección de fotoluminiscencia en el IMM.

El montaje experimental del sistema de detección de PL del IMM se representa en la figura 2.20. Este sistema experimental se caracteriza por su sencillez y flexibilidad. La excitación llega a la muestra a través de una fibra óptica, lo que permita acoplar diferentes longitudes de onda laser. Las utilizadas durante este trabajo han sido la línea 532 nm de un laser de Argón y la 808 nm de un diodo laser, permitiendo alcanzar potencias de excitación hasta 360 mW y 2 W respectivamente.

El haz laser se focaliza en la muestra obteniendo un área iluminada de 200 μm de diámetro. La muestra se encuentra en el interior de un criostato refrigerado por un circuito

cerrado de He recirculado. La temperatura de la muestra se puede escoger en el rango comprendido entre 16 K y 350 K controlando la corriente a través de una resistencia de platino Pt-100 situada en la punta del dedo frío.

La luminiscencia de la muestra se focaliza a la entrada de un monocromador simple de 22 cm. Este consta de una red de difracción intercambiable. Todos los espectros presentados en este trabajo se han medido utilizando una red de 600 líneas/mm. La luz dispersada por el monocromador puede ser detectada en dos salidas del mismo, lo que permita trabajar con distintos tipos de detectores. A lo largo de este trabajo se han utilizado principalmente un diodo PiN de Ge y un detector multicanal de InGaAs.

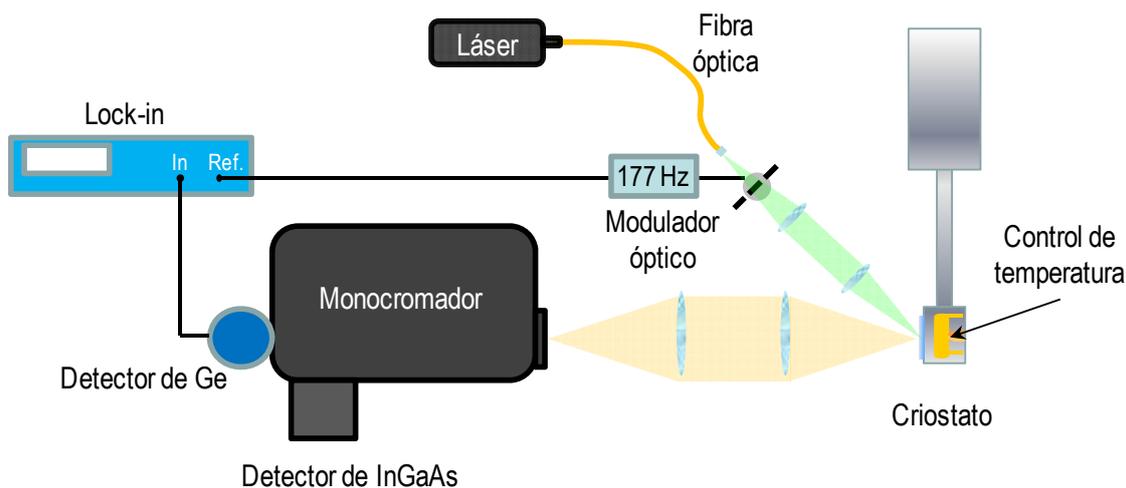


Figura 2.20: Montaje experimental de detección de PL del IMM.

El diodo refrigerado de Ge trabaja polarizado en inversa mediante un voltaje medio de 300 V, permitiendo detectar emisiones de longitud de onda comprendida entre 800 y 1700 nm. Al trabajar con este detector, la excitación se modula ópticamente a una frecuencia de 177 Hz, señal utilizada como referencia para el amplificador sincronizado (Lock in). El detector genera un voltaje de salida para cada longitud de onda de detección proporcional a la intensidad de la señal.

El detector multicanal de InGaAs consta de 256 pixels trabajando en el rango de detección entre 800 y 1850 nm. Su eficiencia de detección aumenta al ser refrigerado mediante un Peltier hasta $T=-20^{\circ}\text{C}$.

2.4.2 Fotoluminiscencia en función de la excitación (PLE).

La medida de la fotoluminiscencia en función de la excitación (PLE) consiste en el barrido de energías de excitación mientras se detecta la fotoluminiscencia emitida en un intervalo espectral muy estrecho. La intensidad de la emisión en la longitud de onda escogida se registra en función de la energía de los fotones de excitación.

Esta técnica presenta paralelismos evidentes con los experimentos de absorción. Si consideramos la relación entre la intensidad de la emisión (I_{em}) por PL y la intensidad de excitación (I_{ex}):

$$I_{em}=P_{abs}P_{rel}P_{em}I_{ex} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

donde P_{abs} , P_{rel} , P_{em} son respectivamente las probabilidades de absorción, relajación y emisión. Podemos asumir que la probabilidad de emisión permanece constante durante el

experimento de PLE. Además, en muestras de alta calidad cristalográfica como las crecidas por MBE, a baja temperatura, teniendo en cuenta los tiempos de los procesos descritos en el apartado 2.4 podemos aproximar sin cometer un error muy grande $P_{rel} \approx 1$. Bajo estas condiciones podemos asimilar los experimentos de absorción y PLE.

Esta técnica de caracterización resulta muy útil para el estudio de la estructura intra-banda de las epitaxias con QDs. Podemos atribuir las resonancias intra-banda de un espectro de PLE se deben a absorción en los distintos niveles energéticos disponibles (capa mojanete, estados excitados, defectos).

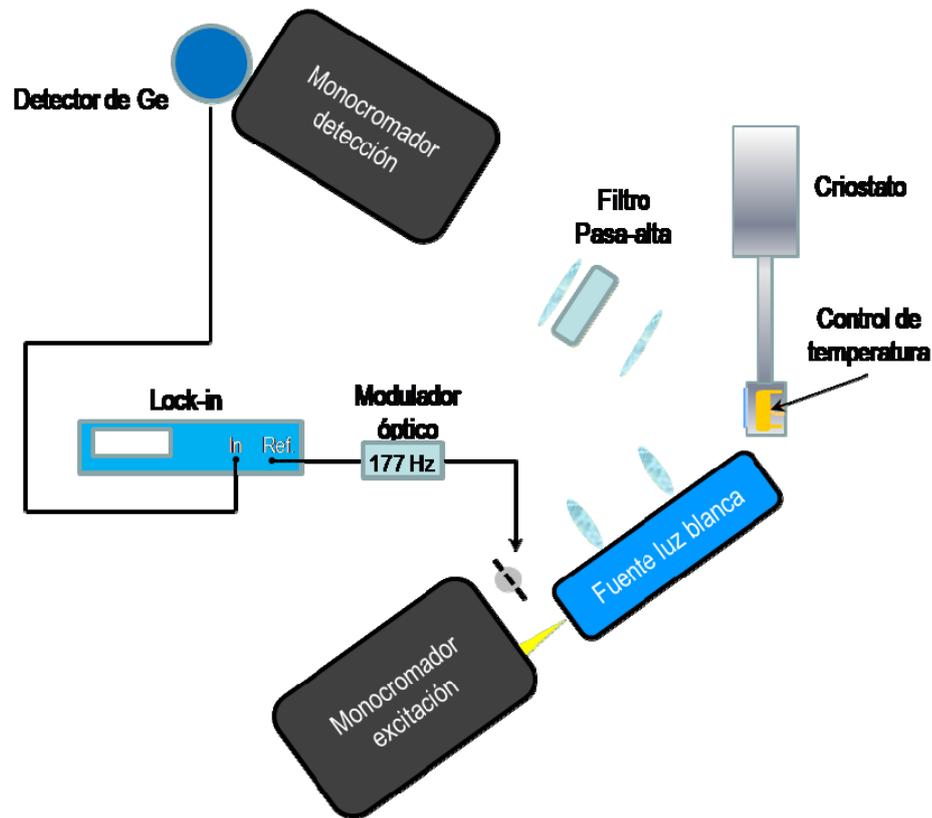


Figura 2.21: Montaje experimental de detección de PLE del IMM.

En la figura 2.21 se representa esquemáticamente el sistema de colección de PLE del IMM. La emisión procedente de la fuente de luz blanca se filtra espectralmente en el *monocromador de excitación*, dirigiéndose hacia la muestra. La excitación variable es modulada ópticamente a una frecuencia de 177 Hz. La excitación es focalizada en la muestra, situada en un criostato de He recirculado. La temperatura de la muestra se puede escoger entre 16 y 350 K.

La PL emitida en la muestra se colecta en el *monocromador de detección*, fijado en la posición correspondiente a la longitud de onda de detección de interés. La PL es filtrada antes de llegar al monocromador para evitar componentes de luz directa. La luz dispersada en el monocromador se detecta mediante un diodo de Ge (ver apartado anterior).

2.4.3 Fotoluminiscencia en alto campo magnético.

La aplicación de campos magnéticos es una herramienta muy útil para el estudio de los niveles energéticos discretos de los QDs de materiales semiconductores. La energía de los niveles discretos cambia bajo la influencia de campos magnéticos. Así, el acoplamiento entre el momento angular de los portadores confinados en el QD dará lugar a un desplazamiento de sus niveles energéticos (*"diamagnetic shift"*). Análogamente, el acoplamiento del momento

magnético aportado por el espín del portador y el campo magnético dará lugar a la rotura de degeneración de espín debida a la interacción Zeeman (*“Zeeman splitting”*). Por tanto, la aplicación de campos magnéticos es de gran utilidad para profundizar en la estructura electrónica de los QDs.

La principal dificultad asociada a estos experimentos radica en que los cambios en la energía en función del campo magnético son muy pequeños (del orden de meV/T), por lo tanto es necesaria la aplicación de altos campos magnéticos para resolver la evolución de los niveles energéticos.

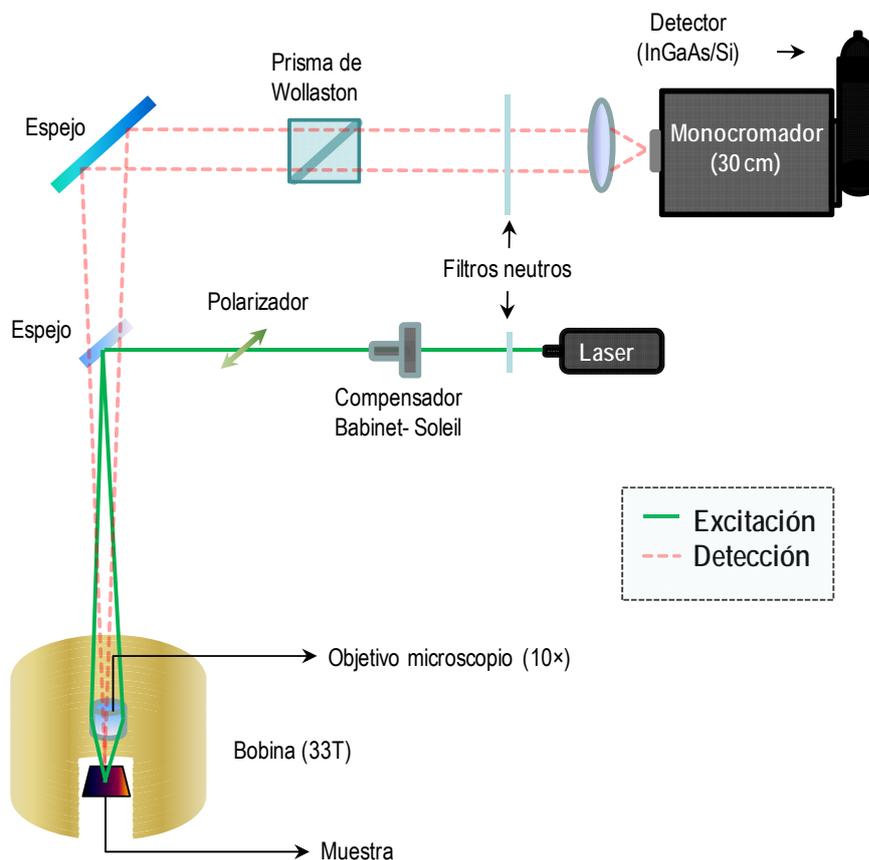


Figura 2.22: Montaje experimental de detección de PL en alto campo magnético.

El sistema de experimental de medida de la magneto-luminiscencia empleado para el desarrollo de este trabajo se representa esquemáticamente en la figura 2.22. La muestra a estudiar se sujeta dentro de un criostato de He, dentro de una bobina capaz de alcanzar un campo magnético de intensidad $B = 33 \text{ T}$ mediante aplicación de una corriente continua.

Los armónicos de la excitación láser ($\lambda = 620 \text{ nm}$) son filtrados en el filtro F1. La intensidad del láser se puede ajustar por medio de un compensador de Babinet-Soleil y un polarizador. Esta combinación y el hecho de que la luz láser este linealmente polarizada permite cambiar dos órdenes de magnitud la intensidad de excitación de forma continua. El haz láser es focalizado en la muestra mediante un objetivo 10x de distancia focal $d = 16.5 \text{ mm}$. Este objetivo permite trabajar con un área iluminada de diámetro $\varnothing \sim 1 \mu\text{m}$.

El sistema permite medir luz circularmente polarizada en ambas direcciones independientemente al introducir en la colección un prisma de Wollaston y un polarizador.⁷⁶ La fotoluminiscencia es focalizada a la entrada de un monocromador de 30 cm tras filtrar la longitud de onda del láser. Para el desarrollo de este trabajo se han utilizado dos detectores: una cámara CCD de Si y un detector multicanal de InGaAs, con rangos de detección $0.35 \mu\text{m} - 1.1 \mu\text{m}$ y $0.8 \mu\text{m} - 1.7 \mu\text{m}$ respectivamente.

Los espectros de PL en alto campo magnético presentados en esta memoria han sido obtenidos en varias visitas al laboratorio de alto campo magnético (HMFL) del Prof. J.C. Maan, Universidad de Nijmegen, Holanda.

2.4.4 Microfotoluminiscencia en alto campo magnético. Microscopía confocal.

Las técnicas de caracterización óptica previamente descritas colectan la señal proveniente de un área de cientos de micras de diámetro, por lo que cientos de miles de nanoestructuras contribuyen a la señal detectada. La falta de homogeneidad en estos grandes conjuntos lleva asociado el apantallamiento de ciertos detalles de las propiedades físicas de los QDs, solo visibles al estudiarlos uno a uno. La microscopía confocal es una herramienta sólida para resolver las propiedades ópticas de las nanoestructuras semiconductoras aisladas.⁷⁷

El haz de excitación ($\lambda = 635$ nm) es focalizado mediante un objetivo en la muestra, obteniendo un tamaño de área iluminada del orden de $1 \mu\text{m}^2$. La PL generada en la muestra es colectada por el mismo objetivo y focalizada en el detector. Para evitar la detección de luz no generada en el foco, se añade un estenope (*pinhole*), incrementando la resolución espacial del microscopio.

Generalmente, en un área iluminada del tamaño indicado encontraremos varios QDs. Además, la difusión de los portadores en la epitaxia implicará la excitación de nanoestructuras fuera del área de iluminación que añadirán contribuciones a la PL colectada, pese a estar fuera de foco. Sin embargo, en este caso obtendremos provecho de la falta de homogeneidad de tamaño de los QDs, ya que la dispersión estadística de la longitud de onda de emisión hace poco probable la proximidad de dos nanoestructuras en el espacio y en el espectro.

En la figura 2.23 se presenta esquemáticamente el sistema de micro-PL bajo la acción de altos campos magnéticos del grupo de Física Aplicada de la Universidad tecnológica de Eindhoven. Podemos dividir el sistema en tres partes: el criostato, la cabeza óptica y la zona de detección.

Un baño de He permite alcanzar temperaturas de hasta 4.2 K, el nivel del He se controla registrando la corriente a través de un hilo superconductor. Dentro del criostato una bobina superconductora permite aplicar campos magnéticos hasta $B = 11$ T. El criostato cuenta a su vez con una entrada por donde se introduce el brazo del microscopio, continente de la muestra y el motor piezoeléctrico inercial x, y, z. El movimiento en el eje z nos permite situar la muestra dentro o fuera del foco, mientras que los motores x e y nos permiten movernos en el plano de la muestra. Un scanner adicional en el plano de la muestra permite un ajuste más fino. El objetivo del microscopio (de apertura numérica $NA=0.65$) actúa como lente de colección y excitación. El brazo del microscopio se rellena con He gas para mejorar el contacto térmico.

La cabeza óptica consta de tres brazos, uno para la excitación, otro para la detección y otro conectado a una cámara para obtener imágenes de la muestra durante el proceso de alineamiento. El divisor de haz que lleva la luz hacia la cámara. El haz laser se acopla a una fibra óptica y es colimado en la lente $L1$. Mediante un divisor de haz la excitación laser se envía hacia la muestra (la luz no reflejada va a un medidor de potencia). La PL emitida por la muestra y la luz laser reflejada en la misma es colectada por el objetivo. La luz laser del haz es bloqueada por un filtro pasa alta y la PL se focaliza en la entrada de la fibra óptica mediante la lente $L3$. En este sistema la entrada de la fibra óptica ($\sim 5\mu\text{m}$) hace las veces de estenope del microscopio confocal.

Una vez colectada en la fibra, la luz entra en la tercera parte del sistema, la zona de detección. Esta zona consta de un sistema de tres monocromadores capaz de obtener resolución espectral de hasta $6 \mu\text{eV}/\text{pixel}$. Tras la dispersión en los monocromadores la luz llega a el detector. Para la realización de este trabajo se han empleado dos detectores: una cámara

CCD de Si y un detector multicanal de InGaAs, con rangos de detección $0.35 \mu\text{m} - 1.1 \mu\text{m}$ y $0.8 \mu\text{m} - 1.7 \mu\text{m}$ respectivamente.

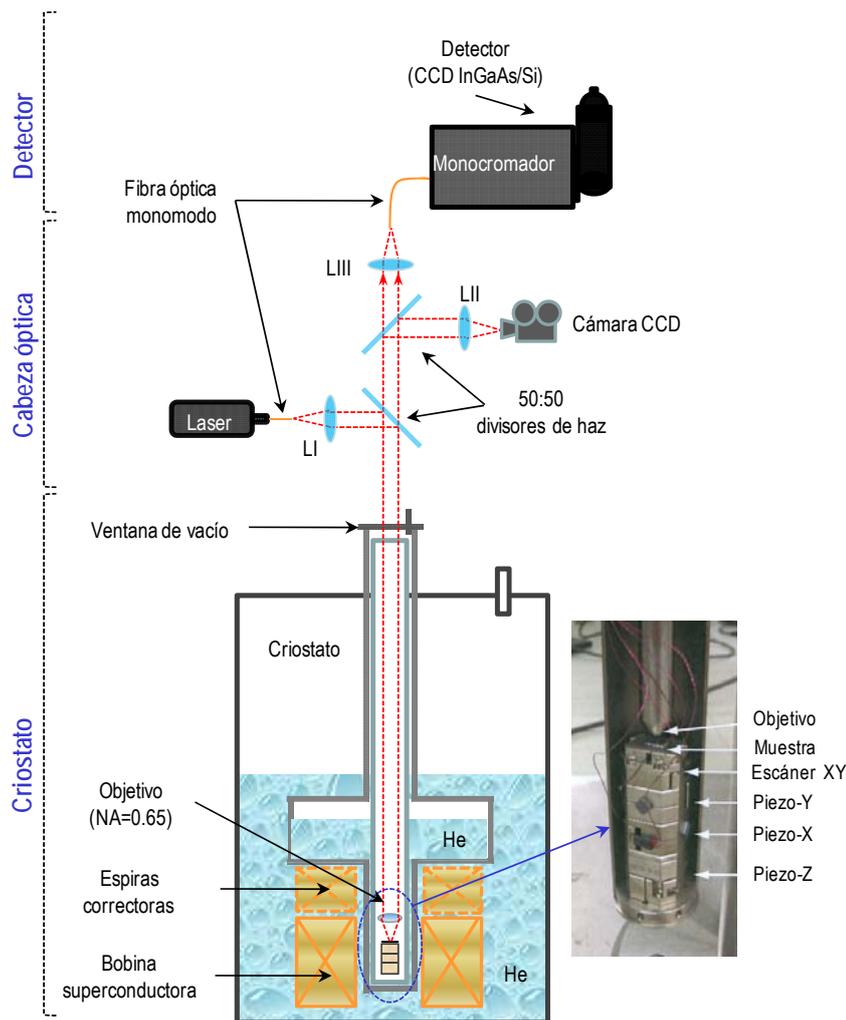


Figura 2.23: Montaje experimental de detección de micro-PL en alto campo magnético.

Los espectros de micro-PL presentados en esta memoria han sido obtenidos en un microscopio confocal CFM-1 (Attocube Systems), en varias visitas al laboratorio del Prof. P. M. Koenraad, departamento de Física Aplicada, Universidad Tecnológica de Eindhoven, Holanda.

¹ A. Cho, *J. Vac. Sci. Tech.* 8, pp S31-S38 (1971).

² A. Cho, J. Arthur, *Solid-State Chem.* 10, pp. 157-192 (1975).

³ Y. González, "Crecimiento y caracterización de GaAs sobre Si por epitaxia de haces moleculares". Tesis doctoral presentada en la Universidad Complutense de Madrid (1991).

⁴ H. Freller and K.G. Günther, *Thin Solid Films* Vol 88, 4, pp 291-307 (1982).

⁵ J.E. Davey and T. Pankey, *J Appl Phys* 39, p. 1941 (1968).

⁶ A. Madhukar, *Surf. Science* 132, 344 (1983).

⁷ J. R. Arthur, *J. Appl. Phys.* 39, 4032 (1968).

⁸ K. Ploog, "Crystals: Growth, Properties and Applications". H. C. Freyhardt. Springer Verlag (1980).

⁹ C.T. Foxon and T. A. Joyce, *Surf. Science* 50, 434 (1975).

¹⁰ C.T. Foxon and T. A. Joyce, *Surf. Science* 64, 293 (1977).

¹¹ Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. "Solid State Physics", Saunders College Publishing (1976).

¹² A. Ohtake, *Surface Science Reports* 63, pp 295-327 (2008).

- ¹³ Q.-K. Xue, T. Hashizume, T. Sakurai, *Prog. Surf. Science* 56, 1 (1997).
- ¹⁴ V.P. LaBella, M.R. Krause, Z. Ding, P.M. Thbado, *Surf. Science Rep.* 60, 1 (2005).
- ¹⁵ Akihiro Ohtake, Masashi Ozeki, Tetsuji Yasuda and Takashi Hanada, *Phys. Rev. B* 65, p165315, (2002).
- ¹⁶ J.E. Northrup and s. Froyen, *Phys. Rev. B* 50, p 2015, (1994).
- ¹⁷ J.M. Ripalda, P.A. Bone, P. Howe, T.S. Jones, *Surface Science* 540, L593 (2003).
- ¹⁸ M. T. Sieger, T. Miller and T.-C. Chang, *Phys. Rev. B* 52, 8256 (1995).
- ¹⁹ L.J. Withman, P.M. Thibado, S.C. Erwin, B.R. Bennett, B. V. Shanabrook, *Phys. Rev. Lett.* 79, 693 (1997).
- ²⁰ J. Houze, S. Kim, S.-G. Kim, S.C. Erwin and L.J. Withman, *Phys. Rev. B* 76, 205303 (2007).
- ²¹ G. E. Franklin, D.H. Rich, a. Samsavar, G.S. Hirschorn F.M. leibsle, T. Miller, and T.C. Chiang, *Phys. Rev. B* 41, 12619 (1990)
- ²² M.C. Righi, Rita magri and C.M. Bertoni, *Phys. Rev. B* 71, 075323 (2005).
- ²³ W. Barvosa- Carter, A.S. Bracker, J.C. Culbertson, B.Z. Nosh, B.V. Shanabrook, L.J. Whitman, H. Kim, N.A. Modine and E. Kaxiras, *Phys. Rev. Lett.* 84, 4649 (2000).
- ²⁴ B.P. Thnkham, O. Romanyuk, W. Braun, K.H. Ploog, F. Grosse, M. Takahasi, T. Kaizu and J. Mizuki, *Journal of Electronic Materials* 37, 12 (2008).
- ²⁵ G. Tuttle, H. Kroemer and J.H. English, *J. Appl. Phys.* 67, 3032 (1990).
- ²⁶ M. Yano, M. Ashida, A. Kawaguchi, Y. Iwai and M. Inoue, *J. Vacuum Sci. Technol. B* 7, 199 (1989).
- ²⁷ Mitsuaki Yano, Hisakazu Yokose, Yosio Iwai and Masataka Inoue, *Journal of Crystal Growth* 11, pp. 609-613 (1991).
- ²⁸ P.D. Brewer, D. H. Chow, and R.H. Miles, *J. vac. Sci. tech.* B 14 (3), p. 2332 (1996).
- ²⁹ A. Ruiz, "Epitaxia por haces moleculares (MBE) de heteroestructuras semiconductoras III-V con fuerte desajuste de parámetro de red". Tesis doctoral presentada en la Universidad Complutense de Madrid (1989).
- ³⁰ D.E. Aspnes, J.P. Harbison, A.A. Studna y L.T. Florez, *Phys. Rev. Lett.* 59, 1687 (1987).
- ³¹ F. Briones y A. Ruiz, *J. Cryst. Growth* 111, 194 (1991).
- ³² John E. Mahan, Kent M. Geib, G.Y. Robinson and Robert G. Long, *J. Vac. Sci. Tech. A*, 8, 3692 (1990).
- ³³ S. Holloway and J.L. Beeby, *J. Phys. C* 11, p. L247 (1978).
- ³⁴ "Molecular Beam Epitaxy. Applications to key materials", Noyes Publication, F.C. Farrow (1995).
- ³⁵ Figura tomada del sitio web: www.las.inpe.br/~cesar/Infrared/rheed.htm
- ³⁶ Y. Asaoka, *J. Cryst. Growth* 241, 40 (2003).
- ³⁷ J. Zhou, Q. Xue, H. Chaya, T. Hashizume, and T. Sakurai, *Appl. Phys. Lett.* 64, 584 (1994).
- ³⁸ C.E.C. Wood, *Surf. Science* 108, 441 (1981).
- ³⁹ J.M. Van Hove, C. S. Lent, P. R. Pukite, and P. F. Cohen, *J. Vac. Sci. Tech. B* 1,741 (1983).
- ⁴⁰ J.H. Neave, B.A. Joyce, P.J. Dobson and N. Norton, *Appl. Phys. A* 31, 1 (1983).
- ⁴¹ Figura tomada del sitio web: <http://www.pascal-co-ltd.co.jp>
- ⁴² J.M. Van Hove, P. R. Pukite and P.I. Cohen, *J. Vac. Sci. Tech. B* 3, 563 (1985).
- ⁴³ J.H. Neave, P.J. Dobson, B.A. Joyce, *Appl. Phys. Lett.* 47, p.100 (1985).
- ⁴⁴ $T_S \sim 580^\circ\text{C}$ y $\Phi_{\text{As}_4}/\Phi_{\text{Ga}} = 10$; de esta forma el GaAs crece en una reconstrucción estabilizada 2×4 , con flujo de As_4 suficiente para contrarrestar la desorción del mismo. El lector interesado en más detalles los puede encontrar en la referencia [11]
- ⁴⁵ R. Beresfold, J. Yin, K. Tetz, E. Chason, *J. Vac. Sci. Tech. B* 18, 1431 (2000).
- ⁴⁶ J.P. Silveira, J.M. García and F. Briones, *J. Cryst. Growth* 995, pp. 227-228 (2001).
- ⁴⁷ M.U. González, J.M. García, L. González, J.P. Silveira, Y. González, J.D. Gómez and F. Briones, *Appl. Surf. Science* 188, 75 (2002)
- ⁴⁸ J. P. Silveira and F. Briones, *J. Cryst. Growth* 113, pp 201-202 (1999)
- ⁴⁹ H. Ibach, *Surf. Science Rep.* 29, 193 (1997).
- ⁵⁰ R. Koch, *J. Phys.: Condensed Matter* 6, 9519 (1994).
- ⁵¹ A.J. Schell-Sorokin and R.M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* 64, 1039 (1990).
- ⁵² J.A. Floro, E. Chason, s.R. Lee, R.D. Twisten, R.Q. Wang and, L.B. Freund, *J. of Electron. Mater.* 26, 969 (1997).
- ⁵³ G.G. Stoney, *Proc. R. Soc. London Ser. A.* 82, 172 (1909).
- ⁵⁴ D. J. Dunstan, *Journal of material Science: Materials in Electronics* 8, pp. 337-375 (1997).

- ⁵⁵ K. Röhl, *J. Appl. Phys.* 47, 3224 (1976).
- ⁵⁶ F.J. von Preissing, *J. Appl. Phys.* 66, 4262 (1989).
- ⁵⁷ L.B. Freund, J.A. Floro, E. Chason, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1987 (1999).
- ⁵⁸ G. Binning, G. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56, 930 (1986).
- ⁵⁹ F. Ohnesorge, and G. Binning, *Science* 206, 1451 (1993).
- ⁶⁰ F. Giessibl, *Science* 267, 68 (1995).
- ⁶¹ T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carver, C. F. Quate, *J. Vac. Sci. Tech. A: Vacuum, Surfaces and Films* 8, pp. 3386-3396 (1990).
- ⁶² T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar, *J. Appl. Phys.* 69, 668 (1991).
- ⁶³ Y. Martin, C.C. Williams and H. K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.* 61, 4723 (1987).
- ⁶⁴ I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro. *Review of Scientific Instruments* 78, 013705 (2007).
- ⁶⁵ G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* 40, pp 178-180 (1982).
- ⁶⁶ H.-J. Guntherodt and R. Wiesendanger, "Scanning tunneling Microscopy", Springer-Verlag (1992).
- ⁶⁷ D. M. Bruuls, P.M. Koenraad, M. Hopkinson, J.H. Wolter and H. W. M. Salemink, *Appl. Surf. Sci.* 190, 258 (2002).
- ⁶⁸ P. Offermans, P.M. Koenraad, J. H. Wolter, D. Granados, J. M. García, V. M. Fomin, V. N. Gladilin and J. T. Devreese, *Appl. Phys. Lett.* 87, 131902 (2005).
- ⁶⁹ R.M. Feenstra and A. P. Fein, *Phys. Rev. B* 32, 1394 (1985).
- ⁷⁰ Joseph A. Stroscio, William J. Kaiser *Scanning Tunneling Microscopy*, (academic Press, San Diego, 1993).
- ⁷¹ R. M. Feenstra, Joseph A. Stroscio, J. Tersoff and A. P. Fein, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1192 (1987).
- ⁷² M. Knoll, E. Ruska *Z Physic*, 78, 318 (1932).
- ⁷³ David B. Williams, C. Barry Carter, *Transmission electron Microscopy* (Plenum Pre4ss, New York, 19996)
- ⁷⁴ Williams D.B. y Carter C.B., *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, Nueva York, (1996).
- ⁷⁵ Ana maría Beltrán Custodio, "Efecto de la incorporación de antimonio sobre la nanoestructura de puntos cuánticos III-V/III-V". Tesis Doctoral presentada en la Universidad de Cadiz (2009).
- ⁷⁶ http://es.wikipedia.org/wiki/Prisma_de_Wollaston
- ⁷⁷ R. Warburton, C. Schäfflein, D. Haft, F. Bickel, A. Lorke, K. Karrai, J. M. Garcia, W. Schoenfeld and P. M. Petroff *Nature* 405, 926 (2000).

Capítulo 3:

Puntos Cuánticos de InAsSb/GaAs

3.1 Puntos cuánticos de InAsSb/GaAs: Estado del arte y motivación.

3.1.1 Desplazamiento hacia el rojo de la longitud de onda de emisión de los Puntos Cuánticos de InAs/GaAs.

3.1.2 Introducción de Sb en heteroestructuras semiconductoras.

3.1.2.1 Segregación de Sb: Anillos Cuánticos de GaSb.

3.1.2.1 Introducción de Sb en QDs de InAs.

3.1.3 Exposición de las nanoestructuras a flujo de Sb

3.2 Caracterización previa: fotoluminiscencia, topografía, RHEED.

3.3 Caracterización estructural de Puntos cuánticos de InAs/GaAs expuestos a Sb.

3.3.1 Microscopía electrónica de transmisión. Contraste composicional.

3.3.2 Microscopía de efecto túnel. Parámetro de red local.

3.3.3 Acumulación de tensión debida a incorporación de Sb.

3.3.4 Discusión y conclusiones.

3.4 Caracterización óptica de Puntos cuánticos de InAs/GaAs expuestos a Sb.

3.4.1 Fotoluminiscencia de QDs expuestos a Sb

3.4.1.1 Fotoluminiscencia en función de la temperatura. Energía de activación.

3.4.1.2 Fotoluminiscencia en función de la potencia y energía de excitación.

3.4.2 Fotoluminiscencia de QDs de InAsSb bajo la acción de campo magnético.

3.4.2.1 Descripción teórica del comportamiento de una partícula bajo la acción de un campo magnético.

3.4.2.2 Evolución del espectro de fotoluminiscencia de Puntos Cuánticos de InAsSb/GaAs bajo la acción de un campo magnético.

3.4.3 Discusión final y conclusiones.

El crecimiento y las propiedades ópticas y estructurales de los puntos cuánticos (QDs) han sido profundamente estudiados teórica y experimentalmente durante las últimas dos décadas.^{1,2} Sin embargo existen distintos aspectos a optimizar para su correcta incorporación en la zona activa de dispositivos optoelectrónicos.

Distintos grupos han obtenido sintonización de la energía de emisión laser en las ventanas de interés tecnológico (1.31 μm y 1.55 μm)^{3,4} Sin embargo, la obtención de QDs emitiendo en este rango no puede competir con los dispositivos basados en pozos cuánticos (QWs) si las nanoestructuras no proporcionan beneficios tales como una baja corriente umbral o alta estabilidad térmica. Estas dos características solo se pueden conseguir a partir de conjuntos de QDs con una dispersión de tamaño mínima (es decir, un espectro de PL con FWHM mínima) y una intensidad de la fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente óptima.

A lo largo de esta introducción se comentarán brevemente algunas de las aproximaciones presentes en la literatura para abordar el citado rango de emisión/absorción de interés tecnológico, prestando especial interés a la introducción de Sb en las estructuras crecidas por MBE.

3.1 Puntos cuánticos de InAsSb/GaAs: Estado del arte.

3.1.1 Desplazamiento hacia el rojo de la longitud de onda de emisión de los Puntos Cuánticos de InAs/GaAs.

El control de la energía de emisión de los QDs ha atraído el interés de numerosos grupos de investigación a lo largo de los últimos años. La variación del tamaño, forma y composición de los QDs de InAs/GaAs afecta al confinamiento cuántico de los portadores en las nanoestructuras y por tanto a sus transiciones ópticas. Actualmente, uno de los principales retos tecnológicos es sintonizar la longitud de onda de emisión de los QDs en las longitudes de onda previamente comentadas a partir de tecnología basada en GaAs, más económica y establecida que la basada en otros compuestos como el InP.

Los QDs de InAs optimizados para su emisión a longitudes de onda largas, se han de caracterizar por tener un gran tamaño en la dirección de crecimiento (generalmente esta dirección es en la que los QDs tienen menor tamaño, siendo la causante del confinamiento más profundo) y un alto contenido de In. La obtención de este tipo de QDs se ha logrado empleando diversas técnicas de crecimiento, entre las que podemos destacar la reportada por Le Ru *et al.*, basada en la introducción de una capa semilla de QDs para, aprovechando el campo de tensiones generado por el QD, crecer una segunda capa de puntos de mayor altura.⁵ Otro método empleado por diferentes grupos consiste en alternar la deposición de los elementos del grupo III y el grupo V (ALE, "Atomic layer Epitaxy")^{6,7} durante el crecimiento de QDs.^{8,9} Aplicando esta técnica se obtienen distribuciones de QDs de InGaAs/GaAs con PL y electroluminiscencia centrada en 1.3 μm . Los QDs crecidos por este método se caracterizan por alcanzar un gran tamaño (hasta 23 nm de altura en la referencia [8]) debido al aumento de longitud de difusión superficial de los átomos de In y Ga.

También se consigue aumentar el tamaño de los QDs introduciendo una pausa bajo flujo de As en el crecimiento, tras la formación de los QDs. De esta forma se puede aprovechar el proceso de maduración (*ripening*) de las nanoestructuras, durante el cual el In migra de los QDs más pequeños a los más grandes, dando lugar a nanoestructuras de mayor altura y optimizando a la vez la distribución de tamaño.¹⁰ Conviene puntualizar que este último método también lleva asociada una caída en la densidad de QDs, por lo que su aplicación en el crecimiento de dispositivos laser resulta en principio menos interesante.

La aproximación empleada a lo largo de este trabajo se basa en la variación de la temperatura del sustrato durante el crecimiento de QDs. El crecimiento se realiza a alta temperatura durante la formación de los puntos con el fin de promover un aumento en la movilidad superficial del In, obteniendo así una distribución de tamaño de QDs óptima. La temperatura del sustrato se baja antes de comenzar el recubrimiento con GaAs para minimizar la segregación de In y prevenir su difusión fuera de los QDs. Detalles de este método se pueden encontrar, por ejemplo, en la referencia [11].

Las condiciones obtenidas en nuestro reactor que optimizan la distribución de tamaños de los QDs de InAs (altura promedio $h_{\text{QD}} > 8\text{nm}$ con una desviación de la distribución $\omega = 1.45\text{ nm}$; densidad superficial de QDs $\delta \sim 10^{10}\text{ QDs/cm}^2$ y emisión de PL a temperatura ambiente centrada en $\lambda = 1261.9\text{ nm}$) son: una temperatura de formación de QDs $T = 510^\circ\text{C}$ y una temperatura

(nominal) de recubrimiento $T=440^{\circ}\text{C}$. En la práctica los cambios de temperatura son demasiado rápidos como para poder establecer el valor exacto de la temperatura del sustrato en el momento en el que empieza el recubrimiento, pero sí que resulta factible reproducir el experimento programando el reactor MBE usando siempre los mismos parámetros de temperatura y duración de cada paso. El efecto de la temperatura del sustrato, así como el de otras variables presentes durante el crecimiento por MBE de QDs de InAs/GaAs se discutirán en mayor profundidad en la introducción del capítulo 4 de esta memoria.

Estos métodos de crecimiento permiten obtener QDs de gran tamaño, si bien la tensión acumulada en los mismos actúa como factor limitante, ya que puede llevar a la formación de dislocaciones en las nanoestructuras. Por tanto, extender hacia el rojo la energía de emisión requiere el empleo de otras estrategias.

Existen distintas aproximaciones con objeto de obtener longitudes de onda de emisión cercanas a las de interés tecnológico a partir de QDs crecidos en sustratos de GaAs, de las que se pueden destacar el empleo de capas reductoras de tensión ("*Strain reducing layers*", SRL) a modo de recubrimiento o rodeando al QD (estructuras tipo "*dot in a well, DWELL*") y/o la incorporación de diferentes materiales, como N o Sb, que den lugar a la formación de aleaciones de menor *bandgap*.

Las SRL de InGaAs se han empleado satisfactoriamente en el crecimiento de nanoestructuras emitiendo en longitudes de onda cercanas a las ventanas de interés tecnológico. Los mecanismos asociados a la presencia de estas capas de InGaAs, mediante los que se explica el desplazamiento hacia el rojo de la energía de emisión de los QDs son: la dispersión de la tensión sobre las islas;¹² el incremento de tamaño de los QDs;^{13,14} los cambios en la composición efectiva de las nanoestructuras;¹⁵ y la disminución del *bandgap* de la barrera.¹⁶

Entre otros se pueden destacar los trabajos de Ledentsov *et al.*,¹⁷ presentando PL a temperatura ambiente con máximo en $1.49\ \mu\text{m}$ a partir del crecimiento de QDs en capas metamórficas de InGaAs, o los resultados de Le Ru *et al.*,¹⁸ presentando PL a $1.48\ \mu\text{m}$ obtenida a partir de capas dobles de QDs recubiertas con InGaAs. Distintos grupos han conseguido sintonizar la emisión de las nanoestructuras variando el contenido de In del pozo cuántico de InGaAs.^{16,19}

Gran cantidad de grupos de investigación han tratado de obtener la extensión de la longitud de onda de emisión de los QDs hacia el rojo mediante la introducción de N tanto en las nanoestructuras como en el recubrimiento. La introducción de pequeñas cantidades de N en las heteroestructuras semiconductoras desplaza sensiblemente la energía de emisión debido a la singular dependencia del *bandgap* de los compuestos III-V con la composición de N.²⁰ La sustitución de un átomo de As por un átomo de N, más pequeño y caracterizado por una gran electronegatividad afecta a la estructura electrónica local del material semiconductor. La interacción anti-enlazante entre los estados localizados del N y los estados extendidos de la banda de conducción divide a la última en dos bandas, siendo causante la sub-banda de baja energía de la reducción del *bandgap* con la concentración de N.²¹ Además, la introducción de N en los QDs de InAs disminuye el parámetro de red localmente, ayudando así a la disminución de la tensión compresiva sobre las nanoestructuras.

Sopanen *et al.* han sintonizado la PL de QDs de GaInAsN entre $1.3\ \mu\text{m}$ y $1.5\ \mu\text{m}$ aumentando la concentración de N en las nanoestructuras.²² Ustinov *et al.* han obtenido PL a

1.55 μm recubriendo QDs de InAs con capas de InGaAsN y confinando la estructura resultante en una matriz de GaAs(N). Mediante esta aproximación han obtenido una intensidad de la PL comparable a la reportada en QWs de InGaAsN. La introducción de N en heteroestructuras semiconductoras presenta dificultades como el ensanchamiento de la distribución de tamaños de los conjuntos de QDs, (con el consiguiente aumento de la FWHM de los espectros de PL),²³ o la pérdida de intensidad de PL con respecto a los QDs de InAs/GaAs a medida que el espectro se desplaza hacia el rojo.²²

3.1.2 Introducción de Sb en heteroestructuras semiconductoras.

La introducción de Sb en heteroestructuras semiconductoras ha generado gran interés debido a la pequeña diferencia en energía entre las bandas de valencia y conducción de algunos de sus compuestos, como el InSb y el GaSb (0.235 eV y 0.812 eV respectivamente),²⁴ muy adecuada para dispositivos en el infrarrojo medio y cercano. Además, los compuestos de Sb se caracterizan por tener una muy pequeña afinidad electrónica (diferencia en energía entre el nivel de vacío y la banda de conducción), lo que afecta al alineamiento de los niveles energéticos de las heteroestructuras. La incorporación de Sb en fosfuros y arseniuros desplaza los niveles disminuyendo la diferencia de energía con el nivel de vacío, lo cual se puede emplear para aumentar el confinamiento de los huecos, disminuyendo su escape térmico a temperatura ambiente.

Este desplazamiento de los niveles también puede dar lugar a alineamientos tipo II en las intercaras con otros compuestos III-V. Un alineamiento de bandas de tipo II puede ser de interés en aquellos dispositivos en los que se requiere separar el electrón del hueco, por ejemplo en células solares.²⁵

3.1.2.1 Segregación de Sb: Anillos Cuánticos de GaSb.

El crecimiento epitaxial de los compuestos de Sb sobre sustratos de GaAs presenta ciertas dificultades, ya que todos ellos tienen un parámetro de red mucho mayor que el del GaAs. Los compuestos III-Sb introducen gran cantidad de tensión en la epitaxia aumentando la probabilidad de generación de defectos y dislocaciones. Además el Sb presenta una característica singular, y es que el enlace Sb-Sb es más fuerte que el enlace Ga-Sb (2.6 eV y 1.5 eV respectivamente), lo que, junto con su mayor radio covalente en comparación con el As, da lugar a la formación de una capa segregada de Sb en el frente de crecimiento sobre sustratos de GaAs, generalmente sin orden de largo alcance.^{26,27} La incorporación del Sb en arseniuros se puede ver favorecida por la escasez de As y por el aumento de la entropía que representa una aleación ternaria desordenada (GaAsSb) frente a un compuesto binario puro (GaAs) más Sb en estado elemental. Este proceso de segregación afecta especialmente a los perfiles de composición cerca de las intercaras entre los diferentes compuestos de una heteroestructura.

La formación de estas capas segregadas de Sb no solo afecta a las epitaxias variando su perfil de composición, ya que estas capas actúan como surfactante, minimizando la tensión superficial (energía por unidad de superficie). Al modificar la tensión superficial, afecta a las condiciones de equilibrio de todos los procesos que ocurren en el frente de crecimiento, como la

formación, evolución y disolución de los QDs. La presencia de Sb también modifica las barreras energéticas de todos los procesos que ocurren en la superficie (difusión, reconstrucción, adsorción, desorción, etc.), por lo que se modifica la cinética, es decir la velocidad de estos procesos.

Tratando de comprender estos procesos hemos estudiado el crecimiento y posterior recubrimiento de QDs de GaSb/GaAs. El esquema de crecimiento seguido para la obtención de QDs de GaSb/GaAs se expone a continuación.

El crecimiento de las nanoestructuras se realizó a una temperatura $T=480^{\circ}\text{C}$ y un ritmo de crecimiento 0.1 ML/s . La diferencia de parámetro de red entre GaSb y GaAs es del 7%, por lo que tras el crecimiento de un espesor crítico $\theta\sim 1.8\text{ ML}$ de GaSb sobre GaAs (001) observamos el patrón de difracción RHEED característico de la formación de islas tridimensionales. La cantidad de GaSb nominal depositada se completó hasta 2 ML . Tras el crecimiento de las 2 ML de GaSb la superficie se sometió a un flujo de Sb durante 20 s . El recubrimiento con GaAs se realizó a un ritmo de crecimiento de 0.4 ML/s en dos etapas. Primero 10 nm a la temperatura de formación de los QDs de GaSb, terminando el recubrimiento a una temperatura de sustrato $T=570^{\circ}\text{C}$. Los valores de las presiones de As y Sb durante el crecimiento fueron $P_{\text{As}}=1.9\cdot 10^{-6}\text{ mbar}$ y $P_{\text{Sb}}=7.0\cdot 10^{-7}\text{ mbar}$.

Puntos cuánticos de GaSb crecidos en estas condiciones se han introducido en distintas estructuras, como un diodo PiN, donde estudiar los niveles electrónicos de los QDs.²⁸ En esta estructura se ha registrado PL centrada en 1.057 eV proveniente de las nanoestructuras de GaSb. El desplazamiento hacia el azul de la longitud de onda de emisión al aumentar la potencia de excitación prueba el alineamiento tipo II de estas estructuras, con los huecos confinados en niveles profundos (501 meV) y los electrones confinados débilmente por un potencial Coulombiano (46 meV). Este trabajo, llevado a cabo por Alonso *et al.*, se puede consultar en la referencia [28].

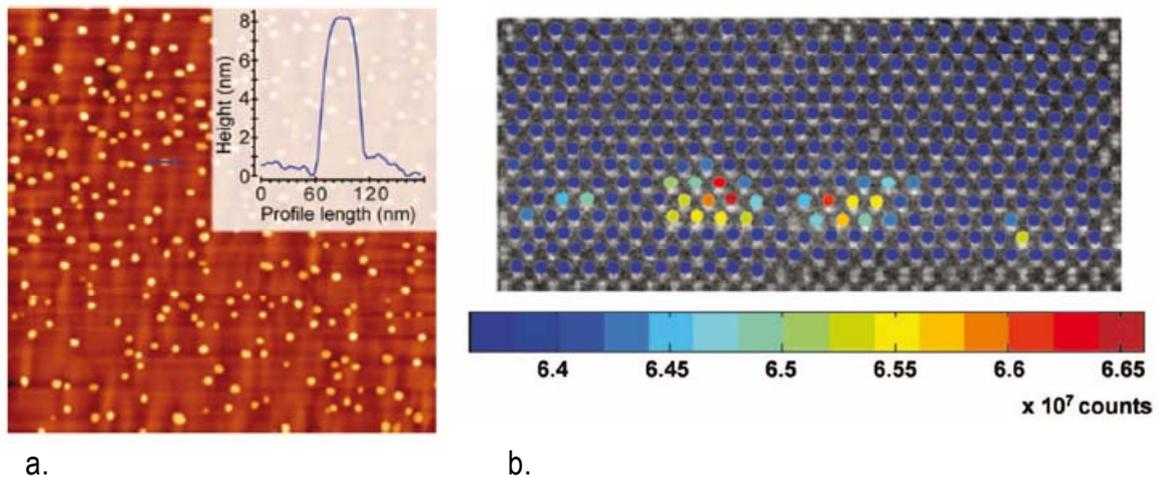


Figura 3.1.a: Micrografía AFM ($2\times 2\ \mu\text{m}^2$) de una superficie con QDs de GaSb/GaAs. La escala de color va desde 0-20 nm. La inserción muestra el perfil de una de las nanoestructuras. **b:** Imagen construida a partir de la intensidad de contraste integrada en cada celda unidad en un experimento TEM en modo *contraste en Z*. La escala de color es una medida de la concentración de Sb.

La importancia de los procesos de segregación en QDs de GaSb queda patente al comparar las medidas de topografía (imágenes AFM) de los QDs sin recubrir con las imágenes

TEM* obtenidas de los QDs recubiertos. Ambos resultados aparecen comparados en la figura 3.1. Los QDs sin recubrir presentan una altura y una dimensión lateral promedio $h=11.2 \pm 2.0$ nm y $w= 30 \pm 10$ nm respectivamente, mientras que en las imágenes TEM se observan nanoestructuras de dimensión lateral del orden de 1-10 nm y alturas entre 0.6 y 1.2 nm. Es decir, durante el proceso de recubrimiento los QDs disminuyen de tamaño en la dirección de crecimiento un orden de magnitud.

Como se comentó anteriormente, se ha reportado la formación de una capa flotante de GaSb en el frente de crecimiento de heteroestructuras de GaSb/GaAs.^{26,27} Los átomos de Sb llegan a la capa flotante a partir de reacciones de intercambio entre los elementos del grupo V, Sb-As, al comenzar el recubrimiento con GaAs. La intensidad de este proceso aumenta debido a la combinación de dos factores: el alto contenido en Sb de las reconstrucciones superficiales de Sb y la debilidad relativa del enlace Ga-Sb en comparación con otros enlaces como Ga-As o incluso Sb-Sb.²⁹ Una parte de ese Sb se reincorpora a la epitaxia, dando lugar a un perfil de segregación que decae de forma exponencial como los que se pueden observar en la figura 3.2.b.³⁰

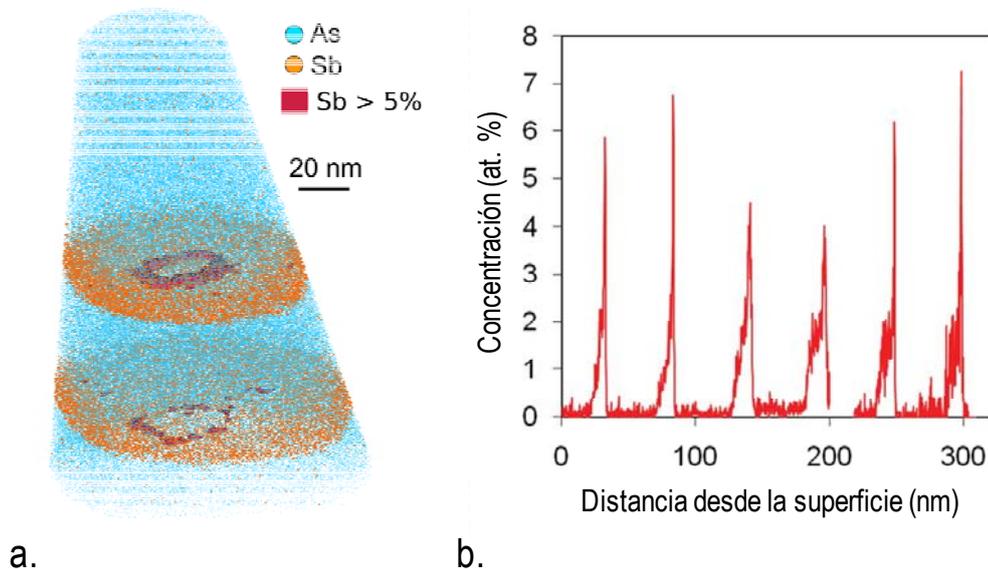


Figura 3.2.a: Distribución atómica tridimensional obtenida mediante la técnica *atom probe* de anillos cuánticos de GaSb. El color verde señala las zonas en las que la concentración de Sb es superior al 5%. **b:** Perfiles de concentración de Sb de las WL de una epitaxia con seis capas apiladas de QDs de GaSb.

Estos procesos, además de causar la descomposición parcial de las nanoestructuras inducen cambios en la morfología de las mismas. En la figura 3.1.2 se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica de microscopía *atom probe* en una estructura con seis capas de QDs de GaSb.† Esta técnica se basa en la sublimación por efecto campo y posterior identificación de los especímenes atómicos en base al tiempo de vuelo de los iones.³¹ En la

* El contraste TEM de las imágenes mostradas está altamente correlacionado con el número atómico Z (*modo contraste Z*), lo que permite discriminar los átomos de As y Ga ($Z_{As}=33$ y $Z_{Ga}=31$) y los de Sb ($Z_{Sb}=51$). Las imágenes TEM mostradas han sido registradas en el departamento de Ciencia de los materiales de la Universidad de Cádiz por los Drs. S. Molina, T. Ben y A. Beltrán.

† Estos experimentos fueron realizados por la Dr. E. A. Marquis, en el Departamento de Materiales de la Universidad de Oxford. (Estos resultados se han enviado recientemente a la revista *Ultramicroscopy*)

figura se muestra la reconstrucción tridimensional de una región de la en la que se observan estructuras ricas en Sb (color verde en la figura) con forma de anillo (diámetro $\Phi=20$ nm). La concentración de Sb en los anillos de Ga(As_xSb_{1-x}) oscila entre $x=30$ y $x=36$.

La formación de estructuras en forma de anillo durante el proceso de recubrimiento de QDs de GaSb también ha sido deducida por Timm *et al.* a partir de experimentos X-STM.³² La formación de anillos en este sistema se debe a la tensión causada por la diferencia de parámetro de red entre ambos compuestos generada en la intercara entre el QD y el GaAs durante el recubrimiento. La probabilidad de rotura de los enlaces Ga-Sb altamente tensados del centro de la nanoestructura mediante los procesos de intercambio antes mencionados es más alta, dando lugar a la formación de anillos.

3.1.2.2 Introducción de Sb en QDs de InAs.

Las dos aproximaciones principales basadas en el empleo de compuestos de Sb en heteroestructuras semiconductoras con QDs consisten en tratar de introducir Sb en el interior de las nanoestructuras durante el crecimiento y/o en la matriz continente de los QDs, ya sea en forma de SRL o en una estructura tipo DWELL.

Distintos grupos de investigación han empleado diferentes estrategias con el objetivo de introducir Sb en QDs de InAs. Las propiedades del InAsSb dependen de la concentración de Sb, por ejemplo, para una concentración de Sb del 65 % el parámetro de red del material es un 2.3% menor que el del InSb, por lo que introduce menos tensión en las heteroestructuras. Además presenta un mínimo en el *bandgap* para esta concentración de Sb de 0.11 eV, aproximadamente la mitad del intervalo de energía prohibida del InSb.³³ Estas dos características lo convierten en un material muy interesante para la fabricación de QDs emitiendo en longitudes de onda largas.

Además, la presencia del Sb en el frente de crecimiento afecta a la morfología de las nanoestructuras. Por ejemplo, las ya mencionadas propiedades surfactantes del Sb sobre QDs de InAs fueron descritas por Pötschke *et al.*³⁴ En este trabajo se reporta un aumento del proceso de maduración (*ripening*) de los QDs al ser expuestos a Sb debido a una aceleración de la cinética de crecimiento hacia el equilibrio relacionada con el efecto surfactante del Sb, con los consiguientes cambios en la densidad del conjunto de nanoestructuras, así como en su tamaño.

La principal dificultad encontrada para obtener altas concentraciones de Sb en las nanoestructuras es la tendencia de este a segregarse en el frente de crecimiento. Algunos ejemplos de las aproximaciones presentes en la literatura son la exposición previa de la superficie de GaAs a Sb, la co-deposición de In, As y Sb o la exposición de los QDs a flujo de Sb tras su crecimiento. Los resultados obtenidos se resumen a continuación.

Al exponer la superficie de GaAs a Sb inmediatamente antes del crecimiento de los QDs, la cantidad de InAs necesaria para la formación de islas 3D disminuye un 50% y la densidad superficial de QDs aumenta un factor 2.³⁵ Mediante este método, Sun *et al.*³⁵ observaron incorporación de Sb en las nanoestructuras combinando caracterización XPS y STM. En un trabajo posterior, Guimard *et al.*³⁶ presentaron PL de nanoestructuras de InAs(Sb) recubiertas de una SRL de In_{0.12}Ga_{0.88}As con su máximo en 1.3 μ m.

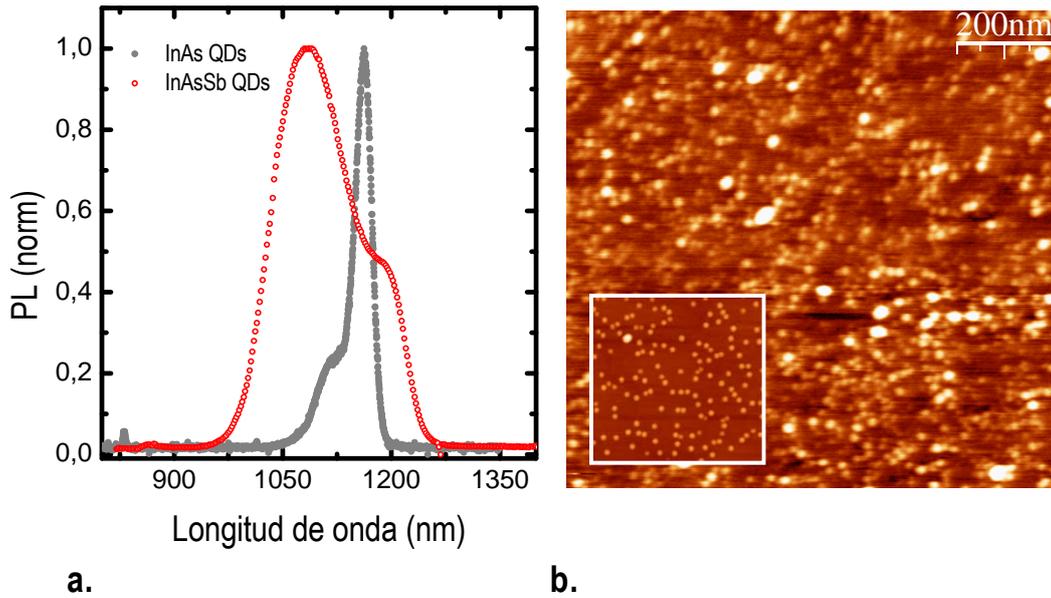


Figura 3.3.a: Espectro de PL (normalizado) de QDs de InAsSb crecidos mediante co-deposición simultánea de los tres elementos comparado con el espectro de luminiscencia de un conjunto de QDs de InAs tomado como referencia. **b:** Imagen AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de un conjunto de QDs de InAsSb crecidos mediante el mismo procedimiento. La distribución de tamaño es sensiblemente peor que la de la distribución de puntos de InAs de referencia (en la esquina inferior, también de superficie $1 \times 1 \mu\text{m}^2$).

La co-deposición simultánea de los tres materiales (In, As y Sb) sobre sustratos de GaAs da lugar a la formación de QDs, si bien distintos grupos han observado un ensanchamiento en la distribución de tamaño y un desplazamiento hacia el azul de la PL con respecto a la deposición de InAs sin Sb.^{37, 33} En la figura 3.3 presentamos resultados similares obtenidos creciendo QDs de InAsSb seleccionando una temperatura de sustrato $T=480^\circ\text{C}$ y una relación de presiones $P_{\text{As/Sb}}=10$.

Las diferentes condiciones de la exposición a Sb (presión del haz, temperatura del sustrato) presentes en la literatura han derivado en resultados diversos. Rihani *et al.*, han reportado un aumento del tamaño de los QDs al aumentar la presión de Sb ($P_{\text{Sb}}=1.8 \cdot 10^{-6}$ mbar, temperatura del sustrato $T=490^\circ\text{C}$). Sorprendentemente este aumento de tamaño iba acompañado de un desplazamiento hacia el azul de la longitud de onda de la señal de PL.³⁸ Sin embargo, Kudo *et al.* han reportado un desplazamiento hacia el rojo de 100 nm (hasta 1169 nm) al exponer los QDs a un flujo de Sb de presión $P_{\text{Sb}}=3.7 \cdot 10^{-8}$ mbar, con una temperatura de sustrato $T=400^\circ\text{C}$. Las distintas condiciones de crecimiento empleadas y la diferencia de dos órdenes de magnitud en la presión parcial del Sb pueden explicar resultados tan dispares.

El empleo de SRL de Ga(As)Sb también ha atraído el interés de distintos grupos de investigación. Akahane *et al.* y Liu *et al.* han obtenido PL de QDs de InAs a $1.4 \mu\text{m}$ recubriéndolos con capas de GaAsSb.^{39,40} Mediante una aproximación similar, Ripalda *et al.*, recubriendo QDs de InGaAs con GaAsSb han presentado emisión a temperatura ambiente a $1.62 \mu\text{m}$.⁴¹ El desplazamiento hacia el rojo de la emisión fue justificado en base a una transición hacia un alineamiento tipo II de los niveles energéticos en el sistema, con el electrón confinado en el QD y la función de onda del hueco extendida en el QW, solo confinada por interacción *Coulombiana*. En estructuras similares Liu *et al.* han observado que la transición entre alineamientos de bandas (de tipo I a tipo II) ocurre a partir de una concentración de Sb del 14%

en el pozo de GaAsSb,⁴² Recientemente, Ulloa *et al.* han desarrollado un método que permite sintonizar la energía de emisión entre 1.15 μm y 1.50 μm aumentando la concentración x de Sb de un QW (4.5 nm de anchura) de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ crecido a modo de recubrimiento de QDs de InAs/GaAs.⁴³

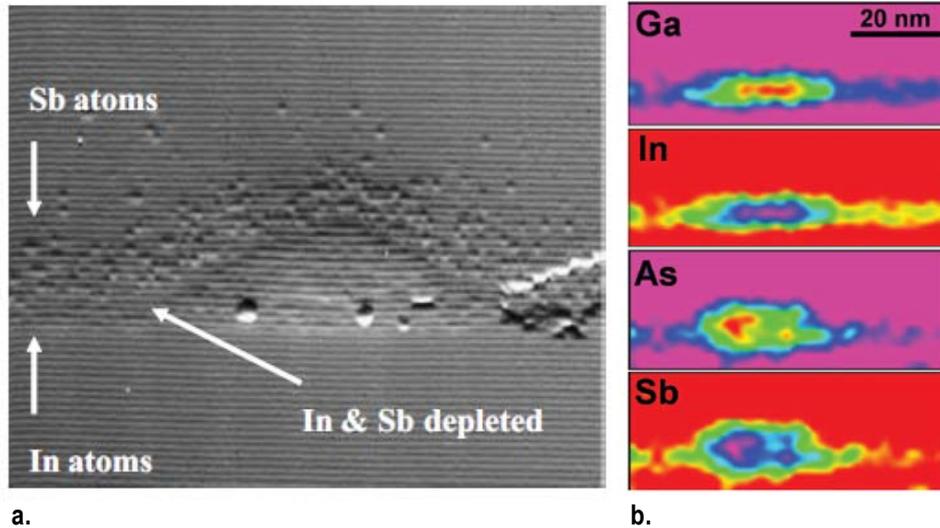


Figura 3.4.a: Imagen X-STM de un QD de InAs recubierto con GaAsSb. El autor hace énfasis en la zona libre de Sb e In (pese a que el QW se creciera directamente sobre la nanoestructura) en el límite entre el QD y la SRL. **b:** Contenido de Ga, In, As y Sb de la estructura resultante del recubrimiento de puntos cuánticos de InAs con 2 monocapas de GaSb. La gama de colores va del rojo (mínima concentración) al violeta (máxima concentración). El Sb se encuentra principalmente en el interior de la isla, en concentraciones de hasta un 60 %. Las imágenes han sido extraídas de las referencias [45] y [46] respectivamente.

El origen del desplazamiento hacia el rojo de la longitud de onda de emisión de los QDs recubiertos con Ga(As)Sb no se encuentra únicamente en el alineamiento de bandas asociado a la presencia de compuestos de Sb y el efecto sobre las mismas de la relajación de la tensión. Resultados recientes evidencian una reducción en la descomposición de los QDs durante el recubrimiento cuando este se realiza con GaAsSb,⁴⁴ llegando a una supresión total de la descomposición de las nanoestructuras para una concentración de Sb en el pozo de GaAsSb del 14%.

Dependiendo de cómo y cuando se produzca la deposición de Sb, se pueden obtener resultados drásticamente diferentes en cuanto a la estructura y composición del material resultante. Si comparamos los trabajos de Haxha *et al.*,⁴⁵ en el que se presenta caracterización X-STM de QDs recubiertos de $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, con $x \leq 20\%$ con el realizado por Molina *et al.*,⁴⁶ discutiendo la caracterización TEM de QDs de InAs recubiertos con GaSb encontramos resultados sensiblemente diferentes. Mientras el primero observa una ausencia total de Sb en el interior del QD, además de segregación de In y Sb, los perfiles de concentración presentados por Molina *et al.* indican concentraciones de hasta un 60% de Sb en el interior de las nanoestructuras. Las diferencias se deben principalmente a que en el primer caso el Sb se deposita junto con As, por lo que compite con este para incorporarse en el cristal, mientras que en el segundo caso el Sb se deposita con la célula de As cerrada. Uno de los detalles más interesantes de la figura 3.4.a. es la zona libre de Sb situada entre la nanoestructura y el QW.

Tratando de comprender estos resultados hemos registrado la evolución de la acumulación de tensión *in situ* durante el crecimiento de un pozo de GaAsSb en GaAs [Fig. 3.5].

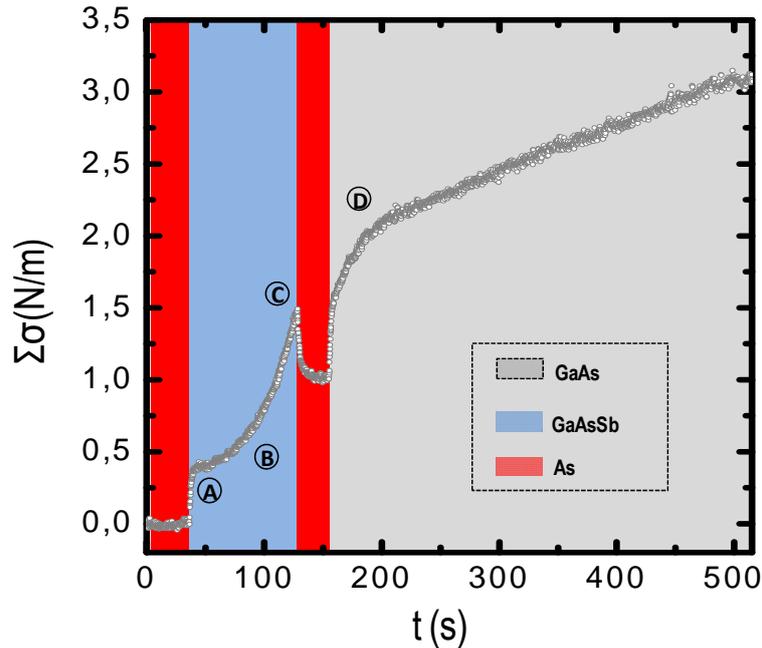


Figura 3.5: Evolución de la tensión acumulada durante el crecimiento de un pozo de GaAsSb de anchura nominal $\lambda=13$ nm, a una temperatura $T=425^\circ\text{C}$.

El QW se creció a una $T=425^\circ\text{C}$, con una relación de presiones $\text{As/Sb}=1/2$. Al abrir la célula de Sb (punto A) se observa un aumento brusco de la tensión acumulada ($\Sigma\sigma$), probablemente asociado al efecto surfactante del Sb (una disminución de la tensión superficial tiene un efecto equivalente a un aumento de la tensión acumulada en el volumen). Durante el crecimiento del pozo (entre los puntos A y C) se observan dos regímenes: uno con un menor ritmo de incorporación de Sb (entre A y B) y otro con un mayor ritmo de incorporación (entre B y C). La incorporación retardada del Sb afecta al QW, que presenta un gradiente de composición del mismo. Este resultado podría explicar la zona de vaciado de Sb observada por Haxha *et al.*⁴⁵ al recubrir los QDs de InAs con GaAsSb [Fig. 3.4.a]. Estas diferencias se pueden asociar a una competencia entre As y Sb en las primeras ML de crecimiento del QW. Al no existir esta competencia en el recubrimiento directo de los QDs con GaSb (referencia [46]), el Sb disfruta de un contacto directo con las nanoestructuras, permitiendo su incorporación en las mismas mediante fenómenos de intercambio Sb/As. Al cerrar la célula de Sb, este se ve rápidamente desplazado de la superficie por el As, por lo que al cesar el efecto surfactante del Sb aumenta la tensión superficial, lo que tiene un efecto sobre la curvatura de muestra equivalente a una disminución de la tensión acumulada en el volumen. Tras un pequeño intervalo de tiempo ($t=20\text{s}$) bajo flujo de As, comienza el crecimiento de GaAs durante el cual se incorporan al cristal los restos de Sb segregado en la superficie. La integración de Sb en la red desde la capa segregada, está caracterizada por dos ritmos de incorporación (antes y después del punto D) debido a un aumento intencionado de la temperatura del sustrato (La temperatura se incrementó para optimizar el crecimiento de la capa recubridora de GaAs hasta $T_{\text{MBE}}=580^\circ\text{C}$).

3.1.3 Exposición de las nanoestructuras a flujo de Sb.

En trabajos previos a los resultados presentados en este manuscrito se han comparado los efectos de la incorporación de Sb en diferentes partes de heteroestructuras con QDs de InAs en las propiedades ópticas de los mismos.⁴⁷ Las estructuras estudiadas consisten en:

- QDs expuestos a un flujo de Sb durante 10 s ($P_{Sb}=1.5 \cdot 10^{-7}$ mbar), tras su formación y antes de proceder al recubrimiento.
- QDs recubiertos con GaSb
- QDs recubiertos con 3 ML de GaAs y 2 ML de GaSb tras exponerlos a un flujo de Sb durante 10 s ($P_{Sb}=1.5 \cdot 10^{-7}$ mbar).

Importantes diferencias en la energía e intensidad de la luminiscencia de los QDs se observan entre las estructuras descritas. La figura 3.4 muestra los espectros de PL obtenidos de las estructuras citadas comparados con el espectro de una muestra de QDs de InAs.

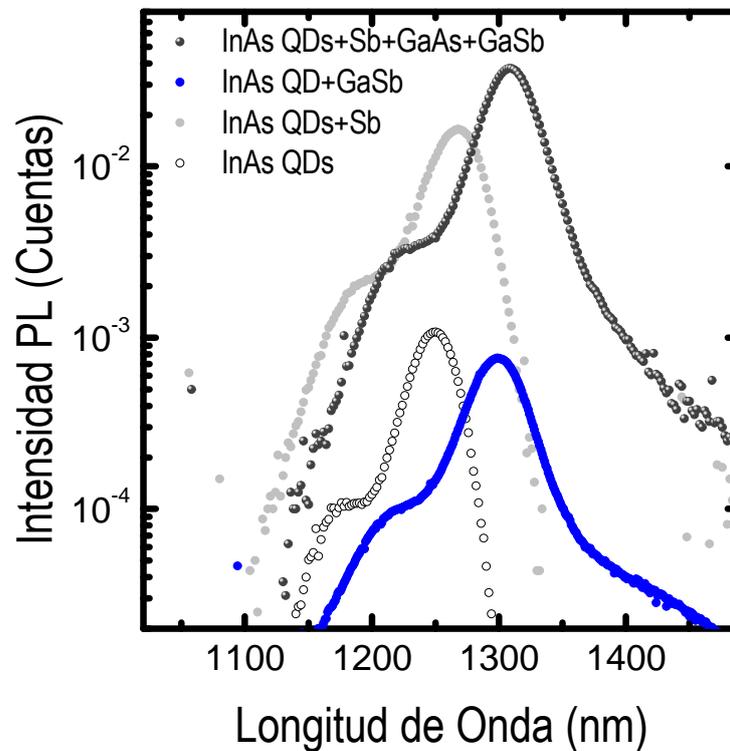


Figura 3.6: Espectros de PL medidos a temperatura ambiente de las distintas estructuras fabricadas con objeto de incorporar Sb en el entorno de los QDs de InAs. Las muestras expuestas a 10 s bajo flujo de Sb presentan una intensidad de PL un orden de magnitud mayor que las recubiertas (con GaAs o GaSb) directamente.

Los QDs recubiertos con GaSb presentan una PL de intensidad sensiblemente menor (un factor 50) que aquellos que cuentan con una capa espaciadora de 3 ML de GaAs entre las nanoestructuras y el QW de GaSb y ligeramente menor que la obtenida de la muestra de referencia de QDs de InAs. Los QDs se crecen a partir de una capa de InAs de espesor cercano al recubrimiento crítico que da lugar a dislocaciones. La tensión extra aportada por la capa de GaSb podría aumentar la densidad de defectos, disminuyendo así la recombinación radiativa en

las nanoestructuras. El espaciador de 3 ML de GaAs bien podría disminuir esta tensión y, por tanto la densidad de defectos. Pese a estos detalles, la mayor diferencia en intensidad entre las epitaxias estudiadas se presenta entre las muestras expuestas a un flujo de Sb previo al recubrimiento y aquellas recubiertas directamente, ya sea por GaAs o por GaSb. Si bien la incorporación de pozos de GaSb implica un mayor desplazamiento hacia el rojo, las mejores cualidades ópticas se obtienen al exponer los QDs a Sb.

A raíz de estos resultados se ha llevado a cabo un estudio de la PL de los QDs de InAs/GaAs cuando estos son expuestos a un intervalo de tiempo ($t=10$ s) bajo flujo de Sb en función de la presión del mismo. Los primeros resultados se presentan en la figura 3.7, donde se muestra la PL a baja y alta temperatura de QDs de InAs para diferentes presiones de Sb. La mejora en la calidad óptica de las muestras se evidencia en los espectros de luminiscencia, sobre todo a temperatura ambiente. Al incrementar la presión de Sb, la emisión de los QDs se desplaza hacia longitudes de onda más largas (73 meV para un valor de la presión de Sb $P_{Sb}=3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar). En condiciones óptimas la intensidad de la PL a temperatura ambiente aumenta un orden de magnitud, con una FWHM=18.8 meV.

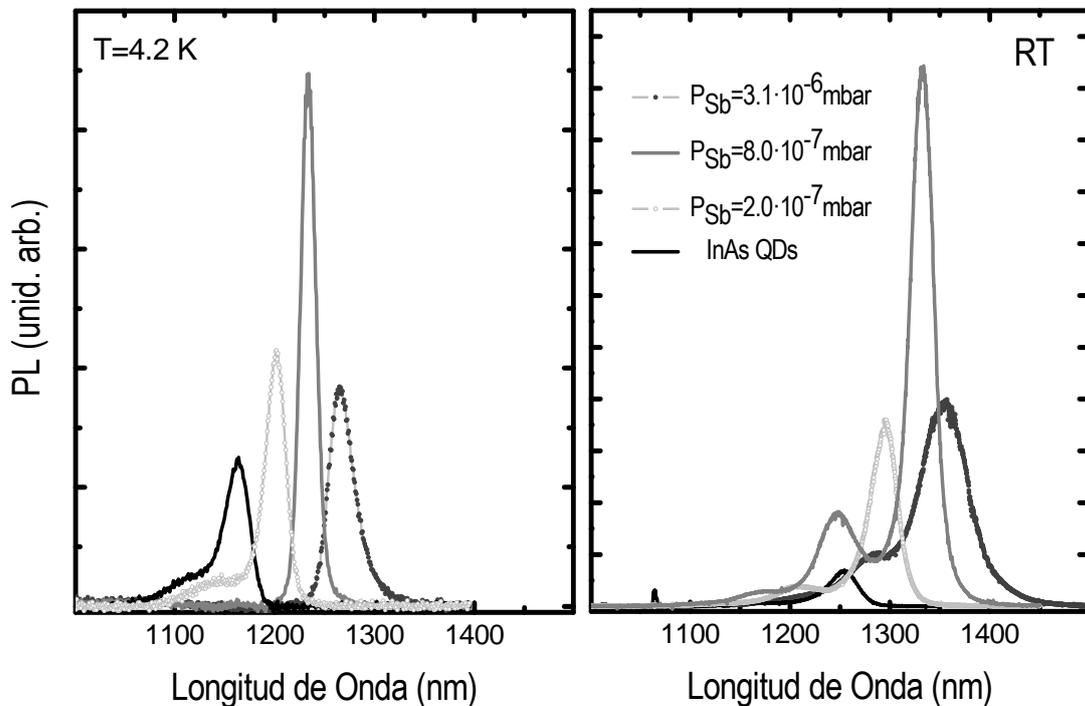


Figura 3.7: Espectros de PL de QDs de InAs expuestos a diferentes presiones de Sb, registrados a: a: $T=4.2$ K y b: temperatura ambiente.

Con el objeto de comprender la naturaleza de los procesos que motivan la mejora de las propiedades ópticas de los QDs de InAs al ser expuestos a Sb se ha realizado un estudio estructural en base a los datos recabados mediante diferentes técnicas (TEM, X-STM,...). Los resultados de este estudio unidos a la caracterización previa (PL, AFM, RHEED,...) se presentan en los apartados 2 y 3 de este capítulo. En el último apartado del capítulo se presentará caracterización óptica realizada en las nanoestructuras resultantes de la exposición a Sb de QDs de InAs.

3.2 Caracterización previa: fotoluminiscencia, topografía, RHEED.

Las epitaxias con QDs de InAs(Sb) se han crecido en substratos de GaAs (001) semiaislante en el reactor MBEII del IMM. El crecimiento fue monitorizado utilizando la técnica de difracción de electrones rasantes de alta energía (RHEED). Tras depositar 1.65 ML de InAs sobre GaAs a una temperatura del sustrato de 510°C, se observó el cambio de diagrama de difracción RHEED característico de la transición 2D-3D, signo inequívoco de la formación de QDs. Tratando de obtener densidades cercanas a 10^{10} QD/cm², se aumentó la cantidad de

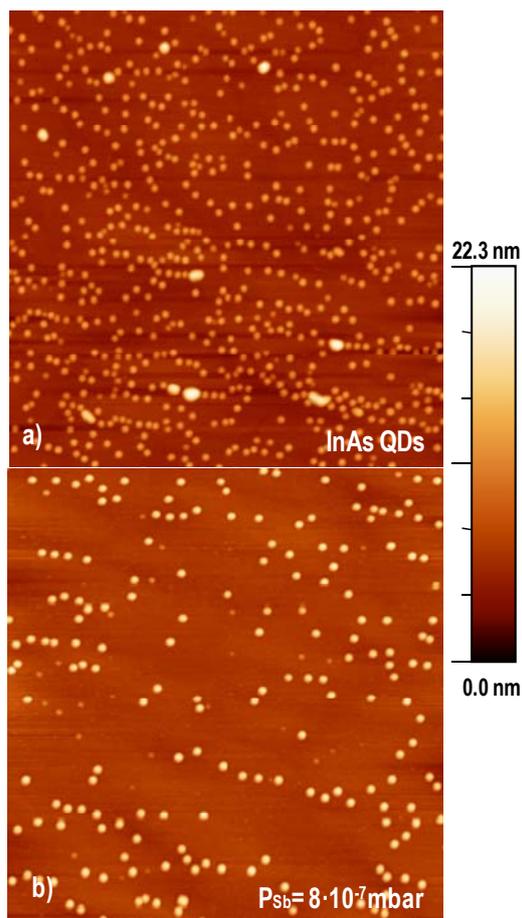


Figura 3.8: Imágenes AFM de la superficie de dos conjuntos de QDs expuestos durante 10 s a flujo de a: As y b: Sb tras su crecimiento.

InAs hasta un espesor total depositado de 2.6ML. El InAs fue depositado a una velocidad de crecimiento de 0.02ML/s. Inmediatamente después del crecimiento de los QDs y antes del recubrimiento con GaAs, las nanoestructuras fueron expuestas a un flujo de Sb durante 10s. Haciendo pasar las moléculas de Sb₄ por un filamento caliente (Cracker Sb) rompemos sus enlaces Sb₂-Sb₂ obteniendo un flujo compuesto de Sb₂ y Sb atómico, más reactivo. Para este experimento cinco muestras se han crecido variando la presión del flujo de Sb entre $2.0 \cdot 10^{-7}$ y $3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar. En el reactor MBEII del IMM estas presiones son equivalentes a velocidades de crecimiento de GaSb entre 0.02ML/s y 0.38ML/s en condiciones limitadas por el flujo de grupo V. Estas velocidades han sido calibradas a partir de la temperatura a la que se produce el cambio de transición de la reconstrucción superficial (1x3) a la (2x5) del GaSb(100).⁴⁸ Para estudiar la influencia de la duración de la parada bajo flujo de Sb, otras tres muestras fueron crecidas con paradas de 10s, 30s y 100s. A modo de experimento control se han crecido epitaxias en las que el paso bajo flujo de Sb se ha substituido por una

parada del crecimiento bajo flujo de As ($P_{As} = 2.0 \cdot 10^{-6}$ mbar). En nuestro reactor MBE esta presión se corresponde a un ritmo de incorporación de As de 1.5ML/s, calibrado registrando las oscilaciones RHEED durante un crecimiento de GaAs limitado por el flujo de As. El recubrimiento de las nanoestructuras se realizó a una temperatura de 460°C los primeros 20nm, subiéndola a 580°C durante una interrupción del crecimiento de 5 minutos a un ritmo constante 0.4°C/s. a esta temperatura se continuó con el proceso de recubrimiento hasta un total de 105 nm. En la superficie de cada muestra se creció otra capa de QDs bajo condiciones

idénticas de crecimiento para su caracterización estructural. Las medidas de PL se realizaron en un sistema experimental estándar utilizando como fuente de excitación un láser Nd:YAG ($\lambda_{exc} = 532$ nm). El diámetro de la sección del haz láser al incidir en la muestra es de aproximadamente 200 μm . Los espectros de PL mostrados fueron medidos a temperatura ambiente con una potencia de excitación de 10mW, empleando un detector multicanal de InGaAs. La caracterización topográfica de la superficie de las muestras se ha llevado a cabo con un microscopio de fuerzas atómicas (AFM) "nanotec SPE", en modo dinámico.

En la figura 3.8 se comparan dos imágenes AFM de dos superficies de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de dos conjuntos de QDs expuestos a As (b) y a Sb (b) tras su crecimiento. Incluso empleando presiones moderadas de Sb, la exposición a este material cambia completamente la densidad superficial de nanoestructuras y la distribución de tamaño del conjunto. Tratando de cuantificar estos cambios, se ha llevado a cabo un estudio estadístico a partir de las imágenes AFM, midiendo la densidad superficial de los QDs en función de su altura en cada una de las superficies expuestas a las diferentes presiones de Sb. El mismo estudio se ha completado en las muestras expuestas a Sb durante distintos intervalos de tiempo. Los histogramas resultantes, con un paso en altura de 1 nm se presentan en las figuras 3.9(a-f) y 3.8 (a-c) acompañados de los espectros de PL medidos a temperatura ambiente en las mismas epitaxias.

La densidad de los QDs de referencia, expuestos a una presión de As ($P_{As} = 2.0 \cdot 10^{-6}$ mbar) durante un intervalo de 10s es $\delta = 1.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Al exponer el frente de crecimiento a Sb, la densidad comienza a disminuir, llegando a un valor mínimo $\delta = 5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ para una exposición de 10s bajo flujo de Sb con $P_{Sb} = 8.0 \cdot 10^{-7}$ mbar. Al aumentar la presión de Sb se mide un incremento en la densidad (hasta $\delta = 8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ para $P_{Sb} = 3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar). Al aumentar el tiempo de exposición, manteniendo la presión constante e igual a $P_{Sb} = 3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar la densidad superficial de QDs baja ligeramente manteniéndose en torno a valores cercanos a $\delta = 4.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

El conjunto de QDs expuesto a As muestra una distribución de tamaños bastante ancha centrada en $h = 8 \text{ nm}$, con desviación estándar $w = 1.45 \text{ nm}$. En la figura 3.9.c, correspondiente a los QDs expuestos a una presión $P_{Sb} = 4.0 \cdot 10^{-7}$ mbar, se identifica una distribución de tamaños claramente bimodal, formada por dos subconjuntos con máximos en 12.0 nm and 4.5 nm con desviación estándar $w = 0.79 \text{ nm}$ y $w = 0.99 \text{ nm}$ respectivamente.

Aumentando ligeramente la presión de Sb hasta $P_{Sb} = 8.0 \cdot 10^{-7}$ mbar, el tamaño promedio de los QDs alcanza un máximo. Para esta presión se obtiene una distribución de tamaño óptima ($w = 0.78 \text{ nm}$) centrada en 13.0 nm [Fig 3.9.d]. Continuando hacia presiones de Sb mayores el análisis de las imágenes AFM revela que la altura promedio de los conjuntos de QDs primero satura para comenzar a disminuir, mientras que la distribución de tamaño se ensancha.

La densidad de QDs de gran tamaño (con alturas por encima de 16 nm) disminuye al exponer la superficie a Sb (ver figura 3.8.a comparada con la figura 3.8.b). Uno de los factores que afecta al tamaño de los QDs es el ritmo de sublimación de In a la temperatura de crecimiento. La formación de InSb durante la exposición a Sb en los QDs pseudomórficos está limitada por el gran aumento de la tensión inducido por la incorporación de Sb. Es conocido que los QDs de gran tamaño son metamórficos, por tanto en este caso la barrera de tensión para la formación de enlaces In-Sb es mucho menor. Estos enlaces son mucho más débiles

que los In-As. A la temperatura de crecimiento empleada en este trabajo el ritmo de evaporación del InAs es mucho menor que el del InSb, limitándose así la máxima altura de los QDs.

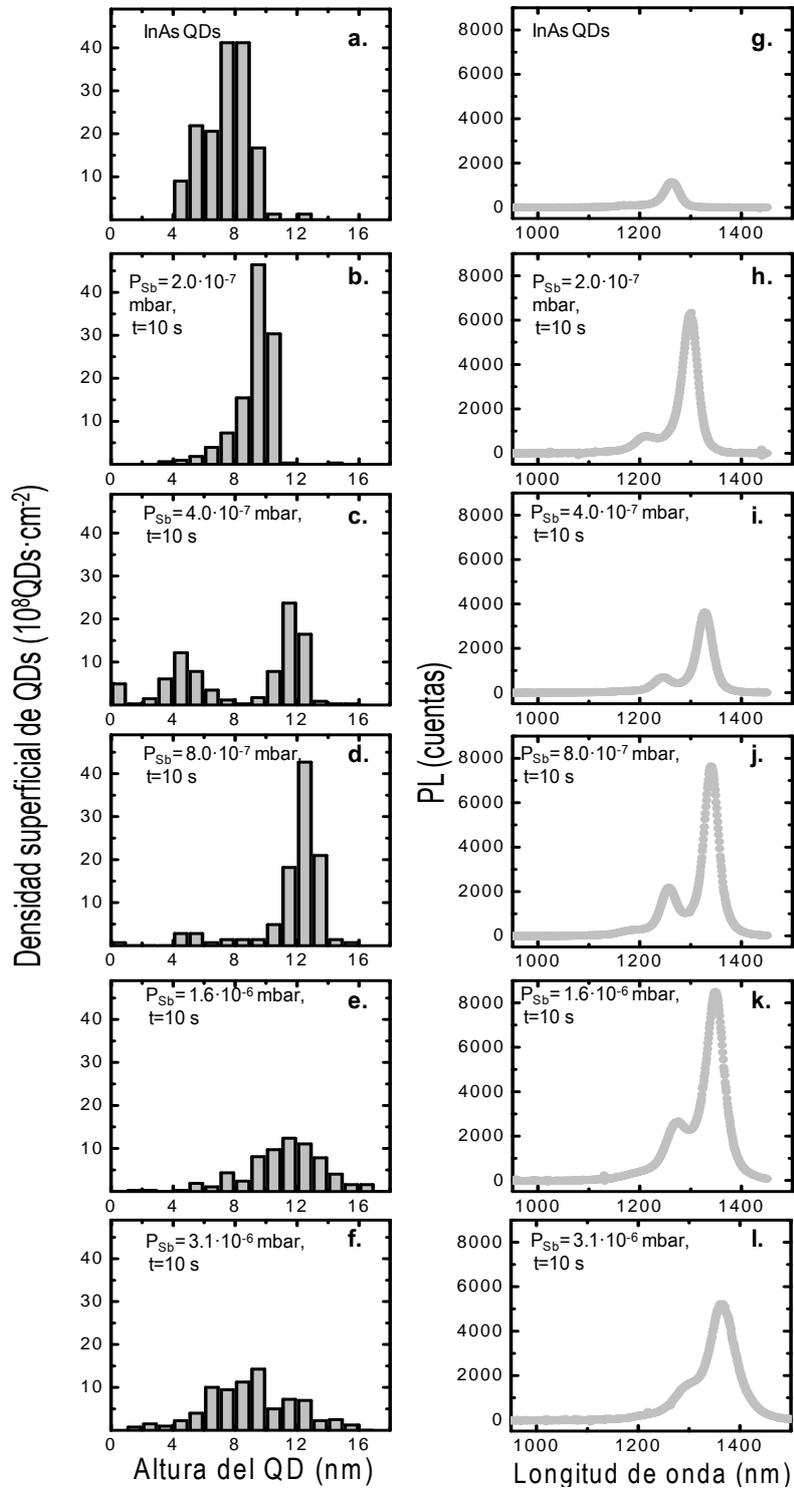


Figura 3.9 (a-f): Histogramas relacionando altura y densidad superficial de QDs expuestos a diferentes presiones de Sb durante los 10s posteriores a su crecimiento. (g-l): Espectros de PL medidos en la capa recubierta crecida en idénticas condiciones a las capas estudiadas mediante AFM.

Al aumentar el tiempo de exposición utilizando la presión de Sb más alta también aparece una distribución bimodal, [Fig.3.10.b] registrándose una mezcla de puntos de hasta 15nm de altura e islas precursoras de 1 ó 2 nm.

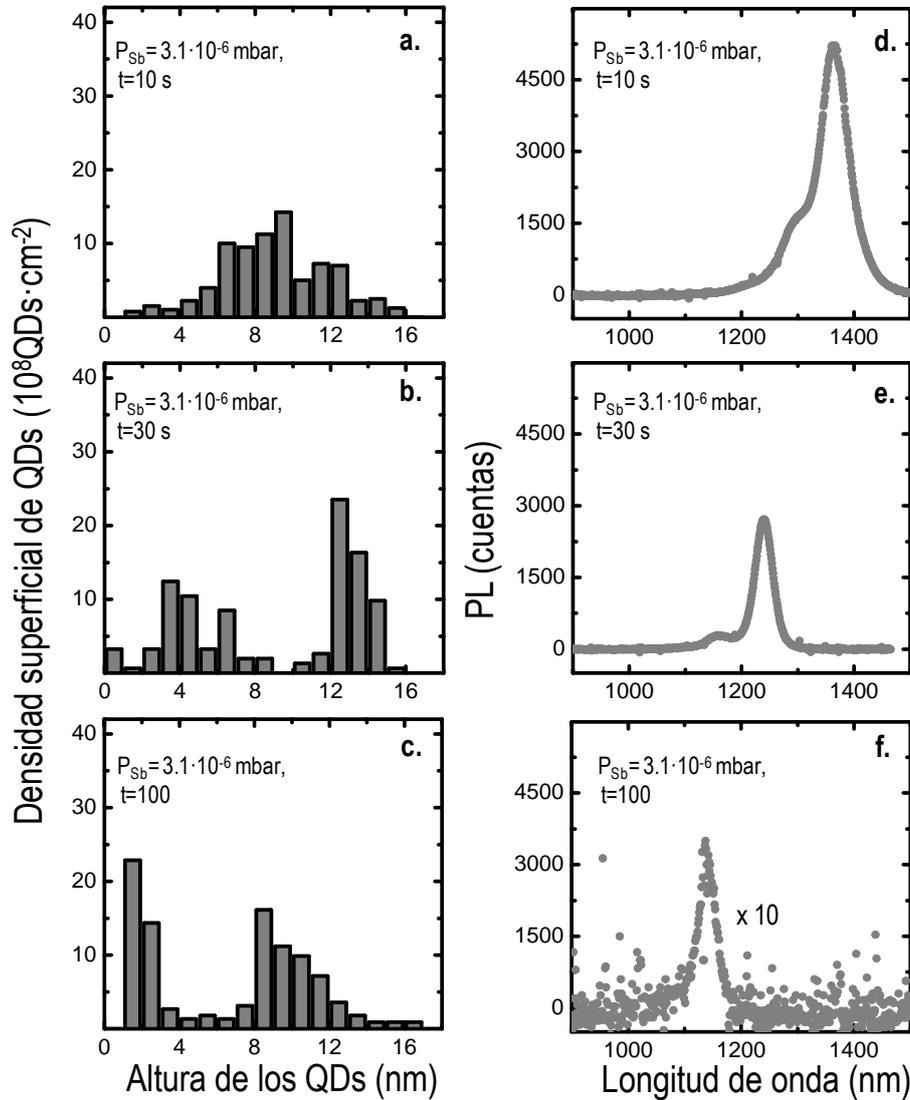


Figura 3.10 (a-c): Histogramas relacionando altura y densidad superficial de QDs expuestos a una presión de Sb ($P_{Sb} = 3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar) durante distintos intervalos de tiempo (10s, 30s, 100s). **(d-f):** Espectros de PL medidos en la capa recubierta crecida en idénticas condiciones a las capas estudiadas mediante AFM.

Los espectros de PL de los conjuntos de QDs expuestos a diferentes presiones de Sb durante un intervalo de 10 s previo a su recubrimiento se presentan en la figura 3.7 (g-l). En estos espectros, medidos a temperatura ambiente, las contribuciones observadas a longitudes de onda más cortas se corresponden con emisión proveniente de sus estados excitados. La exposición a Sb resulta en un desplazamiento hacia el rojo de hasta 73 meV.

A modo de estimación podemos comentar que un incremento de tamaño de los QDs de 7 a 12 nm se puede traducir, según los cálculos de la estructura electrónica de los puntos en función de su altura encontrado en la literatura, en un desplazamiento hacia el rojo de 70 meV.^{49,50} pese a que partimos de la suposición de que los QDs expuestos a Sb no tienen la

misma estequiometría que los puntos de InAs/GaAs, este valor nos sirve como aproximación para comprender el efecto del tamaño en la estructura electrónica de los QDs.

La intensidad de la PL también comienza a disminuir al aplicar flujo de Sb de presión superior a $1.6 \cdot 10^{-6}$ mbar, mostrando también un mínimo local para QDs expuestos a $P_{Sb} = 4.0 \cdot 10^{-7}$ mbar [Fig.3.9.i]. Este mínimo coincide con la aparición de una distribución bimodal, y con una caída de la densidad de QDs más grandes, como deducimos de los histogramas obtenidos de las imágenes AFM [Fig 3.9.c]. La principal contribución a la PL a temperatura ambiente proviene de los QDs de mayor tamaño, debido al escape térmico de los excitones de los QDs más pequeños a esta temperatura. Los QDs más pequeños poseen energías menores de confinamiento, por lo que los portadores confinados en los mismos son más fáciles de excitar térmicamente fuera del QD.

En las muestras expuestas a flujo de Sb durante intervalos de tiempo largos, la energía de PL presenta un fuerte corrimiento hacia el azul (hasta 180meV para una exposición de 100s) y una disminución de la intensidad de la PL al aumentar los tiempos de exposición a Sb. Las densidades medidas por AFM no disminuyen en la misma medida que la intensidad de la PL, lo que sugiere una disminución de la fuerza de oscilador y/o la aparición de centros de recombinación no radiativos a altas dosis de Sb, probablemente asociados a defectos estructurales debidos a la tensión acumulada por la incorporación de Sb. Este efecto aparece claramente en los QDs sometidos a un flujo de Sb durante 30s, con una presión de Sb $P_{Sb} = 3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Esta muestra presenta una distribución bimodal, con la contribución principal centrada en 13.5nm, (similar a la principal distribución de QD de la muestra optimizada ($P_{Sb} = 8.0 \cdot 10^{-7}$ mbar)), pero el máximo de emisión en PL está en 1240nm, correspondiente al otro máximo de la distribución (5.5nm) [Fig. 3.10 b y e].

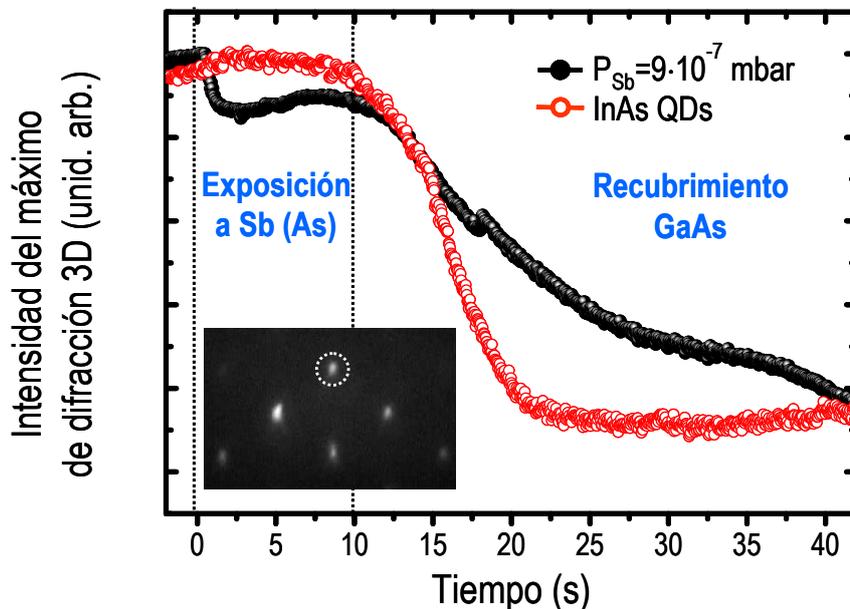


Figura 3.11: Evolución del máximo de difracción RHEED 002 en dos conjuntos de QDs: uno expuesto a $P_{Sb} = 9 \cdot 10^{-7}$ mbar y uno de referencia expuesto a As ($P_{As} = 2 \cdot 10^{-6}$ mbar). La inserción muestra el patrón RHEED inmediatamente antes de la exposición a Sb.

En la figura 3.11 se muestra la evolución de la intensidad del máximo de transmisión 002 del patrón RHEED, usualmente empleado para detectar la presencia de QDs en la superficie de la epitaxia *in situ*. Inmediatamente después de comenzar la exposición a Sb, la intensidad de este máximo disminuye bruscamente en comparación con la medida al exponer QDs a flujo de As₄. Esta pérdida de intensidad del patrón RHEED se debe a la formación de una capa flotante de Sb en la superficie del cristal. Además, al exponer los QDs a Sb, los máximos de transmisión permanecen visible durante tiempos más largos durante el proceso de recubrimiento con GaAs. Esto se ajusta con los trabajos previamente reportados por Liu *et al.* y Ulloa *et al.*⁴³ En estos trabajos se observó que la descomposición parcial de los QDs durante el proceso de recubrimiento con GaAs era menor en presencia de Sb. Esto también es consistente con el desplazamiento de la longitud de onda de emisión hacia el rojo de los QDs expuestos a Sb en comparación a los expuestos a As₄.

3.3 Caracterización estructural de Puntos cuánticos de InAs/GaAs expuestos a Sb.

Los resultados de la caracterización mediante AFM y PL presentados en el apartado anterior parecen indicar dos vías para explicar el desplazamiento hacia el rojo de la longitud de onda de emisión: la incorporación de Sb en los QDs y en la barrera (afectando a la estequiometría y campo de tensión asociado al QD) o diferencias en el proceso de recubrimiento de los QDs que afecten a su tamaño al finalizar el mismo. Las dos opciones afectarían al potencial de confinamiento de los portadores y por tanto a la energía de recombinación de excitones confinados en las nanoestructuras. Tratando de obtener más información acerca de estos aspectos se han caracterizado las nanoestructuras por diferentes técnicas microscópicas como X-STM y TEM.

Con objeto de optimizar el material empleado para la caracterización estructural de las nanoestructuras recubiertas mediante TEM y X-STM, se ha crecido una epitaxia con cuatro capas apiladas de QDs. La primera capa está formada por QDs de InAs, a modo de referencia mientras que el resto contienen QDs expuestos durante 10 s a las mismas presiones de Sb empleadas en los experimentos del apartado anterior: $2.0 \cdot 10^{-7}$ mbar, $8.0 \cdot 10^{-7}$ mbar y $3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

3.3.1 Caracterización de QDs de InAs(Sb) mediante microscopía electrónica de transmisión.

La técnica TEM transversal requiere un tratamiento previo de la epitaxia. 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. La epitaxia ha de ser pulida hasta alcanzar espesores por debajo de 20 μm mediante una suspensión en agua de polvo de diamante.⁵¹ Después se procede al adelgazamiento por bombardeo iónico, empleando iones de Ar⁺ acelerados mediante un potencial $V = 4.5$ kV. Finalmente, la muestra es erosionada levemente con un paso de baja

energía (2 kV) tratando de minimizar la cantidad de superficie amorfa. Los experimentos TEM se han llevado a cabo en microscopios JEOL 1200EX y Jeol 2000FX operando a 120 y 200 kV respectivamente. Las imágenes han sido obtenidas en configuración de campo oscuro, en la reflexión 002. La caracterización TEM fue realizada por la Dr. A. M. Beltrán, y el Prof. S. Molina, pertenecientes al Departamento de física de materiales de la Universidad de Cádiz y por la Dr. A. M. Sánchez del departamento de física de la Universidad de Warwick (UK).

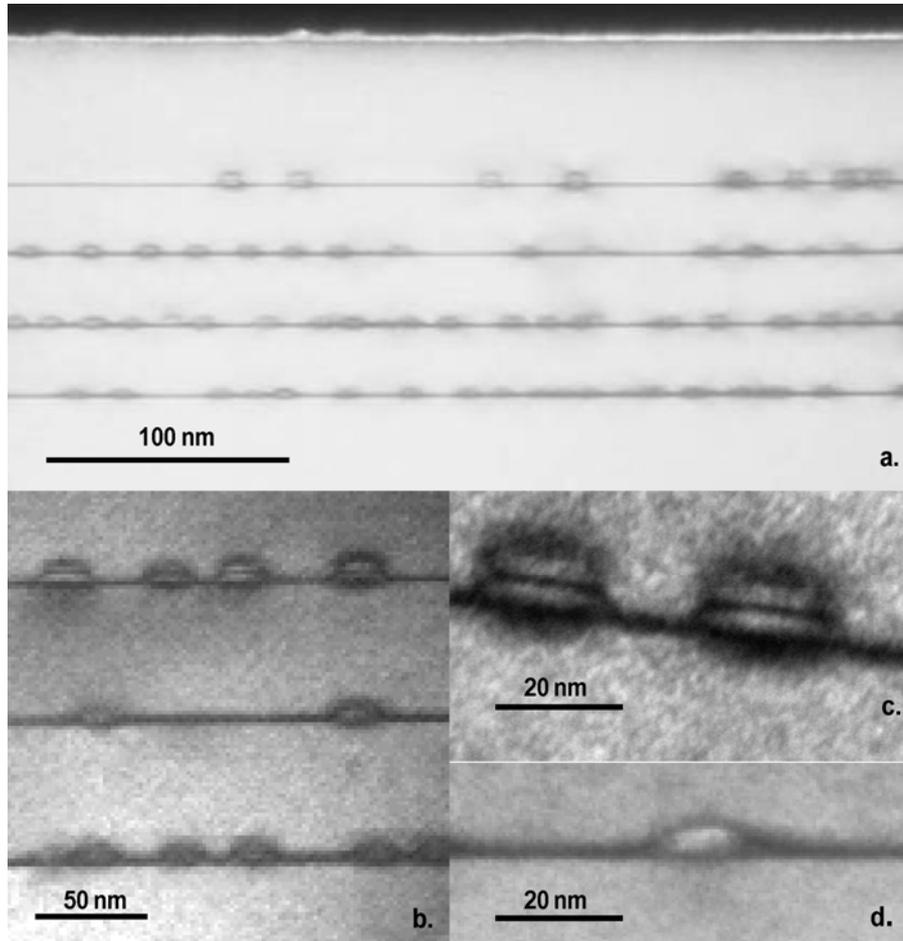


Figura 3.12: Imágenes TEM tomadas en configuración de campo oscuro mostrando: **a:** Vista general de la epitaxia. La primera capa (desde abajo) está formada por QDs de InAs expuestos a As, mientras que las tres siguientes capas se han sometido a un paso previo al recubrimiento de 10s bajo las siguientes presiones de Sb: $P_{Sb}=2.0 \cdot 10^{-7}$ mbar, $P_{Sb}=8.0 \cdot 10^{-7}$ mbar, y $P_{Sb}=3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar. **b:** Detalle de las tres capas expuestas a Sb. **c:** Detalle de un QD expuesto a la presión más alta de Sb ($P_{Sb}=3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar). **d:** Punto cuántico de referencia de InAs expuesto a As antes del recubrimiento con GaAs.

La caracterización TEM revela que el material crecido en el reactor MBE2 del IMM presenta una buena calidad, con una densidad de defectos relativamente baja (10^7cm^{-2}). El primer objetivo de la caracterización TEM consistió en identificar posibles variaciones en el tamaño de las nanoestructuras tras el proceso de recubrimiento en relacionadas con la presión de Sb durante la exposición previa al recubrimiento con GaAs.

En la figura 3.12.a se muestra una imagen TEM transversal tomada en configuración de campo oscuro 002 donde se pueden identificar las cuatro capas de QDs objeto de la caracterización estructural. La primera capa (siguiendo la dirección de crecimiento) es la capa

de referencia, formada por QDs de InAs, sin flujo de Sb. Las tres siguientes capas han sido expuestas a las presiones de Sb comentadas anteriormente, en orden ascendente. Los QDs expuestos a la presión más alta de Sb ($3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar) parecen divididos en dos zonas de contraste brillante con una franja oscura en el medio de las nanoestructuras [Fig. 3.12.c].

Las estadísticas de tamaño de los QDs aparecen resumidas en la figura 3.13.a. Los resultados TEM han de ser interpretados teniendo en cuenta que los efectos de la tensión se extienden más allá de los límites de las nanoestructuras, dando lugar a una sobre-estimación sistemática de las dimensiones de las mismas. Al exponer los QDs de InAs a Sb aumenta su altura [Fig. 3.13.a], si bien parece permanecer prácticamente constante al variar la presión del flujo de Sb. El diámetro de la base de los QDs tampoco presenta variaciones al ser expuestos a Sb permaneciendo constante ($\Phi \sim 20$ nm).

Este incremento en el tamaño de las nanoestructuras ajusta bien con el desplazamiento hacia el rojo de la longitud de onda de emisión de la PL al aumentar la presión de Sb, si bien no está correlacionado con los resultados de la caracterización superficial mediante AFM. Los QDs sin recubrir alcanzan un máximo de altura a una presión intermedia de Sb, mientras la emisión se sigue desplazando hacia el rojo. Es natural que los resultados de PL ajusten mejor con la caracterización de nanoestructuras enterradas, además los resultados de TEM y RHEED indican que la exposición a Sb ralentiza el proceso de descomposición parcial de los QDs, resultando en QDs más altos medidos por TEM.

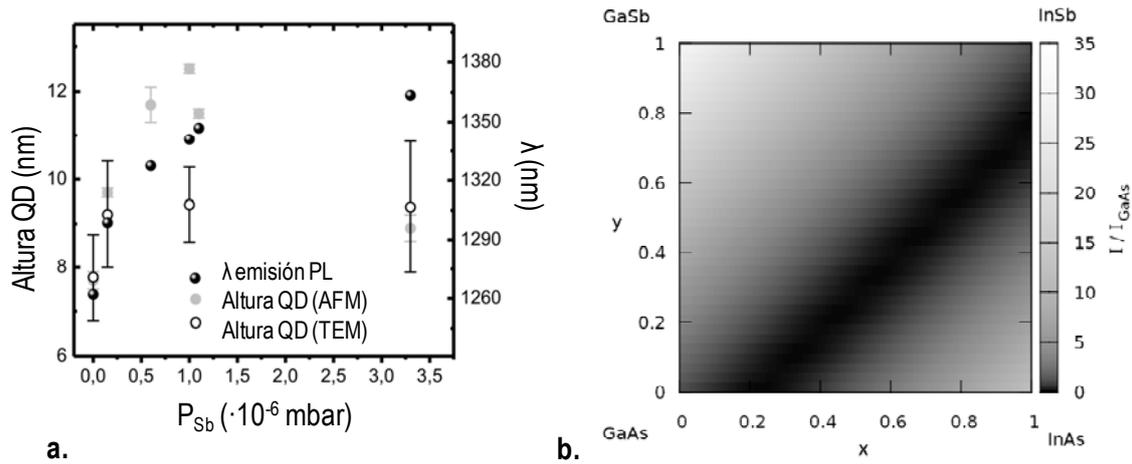


Figura 3.13.a: Resumen de las alturas promedio obtenidas empleando las técnicas AFM y TEM frente a la longitud de onda de emisión para cada presión de Sb empleada. **B:** Intensidad del patrón de difracción 002 calculada en función de la composición del sistema $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$.

Los cambios en la PL también pueden estar relacionados con variaciones en la composición de las nanoestructuras y la matriz de GaAs en la que se encuentran confinadas. El contraste observado en las imágenes TEM expuestas en la figura 3.12 tiene su base en la sensibilidad a la composición de la reflexión 002. En base a la cinemática de difracción,^{52,53} la intensidad de el haz difractado 002 en función de la composición y los factores atómicos de scattering (f) se puede aproximar mediante:

$$I \propto (f_{\text{In}}x - f_{\text{Sb}}y + f_{\text{Ga}}(1-x) - f_{\text{As}}(1-y))^2 \quad (\text{Ec.3.1})$$

La figura 3.13.b muestra la intensidad de la difracción electrónica en la dirección 002 calculada en función de la composición del cuaternario $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$, normalizando para el valor de la intensidad en $x = y = 0$. La zona de contraste más oscuro se corresponde a

aleaciones de composición $y \approx x - 0.22$. Podemos por tanto interpretar la región oscura divisora de los QDs expuestos a Sb [Fig. 3.12.b y c] como una zona de composición cercana a la condición: $y \approx x - 0.22$ evidenciando la presencia de átomos de Sb dentro de los QDs, ya que la concentración de In dentro de los puntos de InAs/GaAs es superior al 22%.⁵⁴

Una explicación alternativa a estos resultados se basaría en una concentración muy baja de In dentro de los puntos, si bien esto discreparía de la longitud de onda de emisión medida en los experimentos de PL. Como se puede observar en la figura. 3.10.d., los puntos de la capa de referencia de QDs de InAs QDs, sin exposición a Sb, no presentan la capa intermedia de contraste oscuro observada en los QDs de InAs(Sb).

3.3.2 Microscopía de efecto túnel en sección transversal de QDs de InAs(Sb).

Las imágenes X-STM estudiadas en esta sección se han obtenido a temperatura ambiente, en condiciones de ultra alto vacío ($p < 4 \cdot 10^{-11}$ mbar) tras fragmentar la muestra *in situ*, permitiendo el acceso a la superficie (110) de la epitaxia. Esta técnica y el sistema experimental empleado se han detallado en la sección 2.3.2 del capítulo 2 de esta memoria. Todas las imágenes mostradas en este apartado se han obtenido a voltajes superiores a 2.0 V, suficientes para suprimir el contraste electrónico en este tipo de muestras.⁵⁵

El principal interés de estos datos reside en la posibilidad de obtener una medida de la composición del QD, además de ver el efecto de la incorporación de Sb en propiedades como parámetro de red dentro del punto. En la figura 3.14. Se comparan las imágenes de topografía de dos QDs de InAs, expuestos respectivamente a una presión de As ($P_{As}=2.0 \cdot 10^{-6}$ mbar) y una presión de Sb ($P_{Sb}=8.0 \cdot 10^{-7}$ mbar). Las líneas perpendiculares a la dirección de crecimiento [001] representan las cadenas atómicas zigzagueantes III-V ("zig-zag chains") en la superficie zinc-blenda (110).

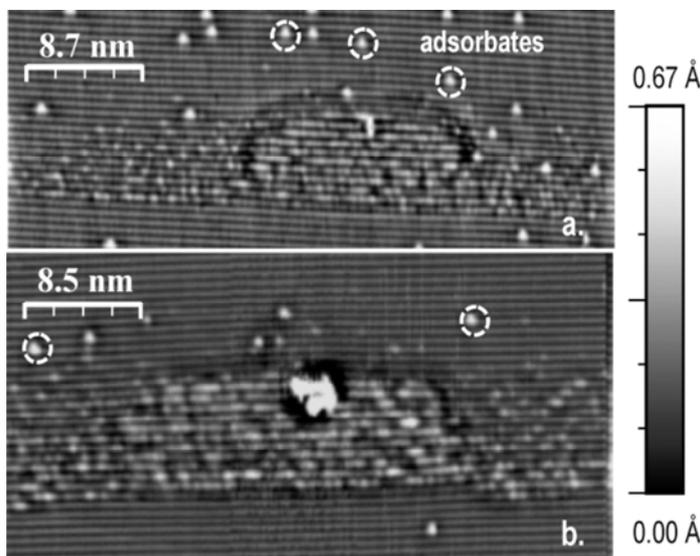


Figura. 3.14: Imágenes X-STM de a: QD de InAs empleado como referencia, expuesto a una presión de As $P_{As}=2.0 \cdot 10^{-6}$ mbar. b: QD de InAs expuesto a un flujo de Sb ($P_{Sb}=8.0 \cdot 10^{-7}$ mbar) durante 10 s antes de ser recubierto. En la parte superior del QD se puede observar un defecto producido al fragmentar la epitaxia *in situ*. En estas condiciones de crecimiento se optimizan las propiedades ópticas. Las imágenes han sido tratadas borrando las componentes de baja frecuencia mediante un filtro de Fourier.

Tratando de estimar la concentración de Sb en los QDs se ha procedido a contar los átomos de dicho elemento en la superficie accesible de los QDs. Se han analizado las imágenes tomadas aplicando voltaje negativo punta-superficie, de forma que los átomos pertenecientes al grupo V aparezcan más brillantes. Con objeto de eliminar las componentes de baja frecuencia asociadas a la relajación de la superficie tras la fractura de la muestra las imágenes se han tratado con un filtro de *Fourier* [Fig.3.14].

Debido a diferencias a nivel local en la estructura electrónica y a que el Sb es un

átomo con mayor radio covalente que el As, la señal túnel es ligeramente mayor cuando la punta pasa por encima de un átomo de Sb en comparación a cuando lo hace encima de un átomo de As. Con objeto de diferenciar ambos átomos en las imágenes STM hemos trazado perfiles a lo largo de la dirección de crecimiento, comparando la señal túnel de todos los átomos de la sección de los QDs. Durante éste análisis solo se han etiquetado como Sb aquellos átomos que provocaron una contracción del piezoeléctrico mayor que la máxima observada durante la inspección de la muestra de referencia de InAs. Los resultados de composición obtenidos han de interpretarse por tanto como una estimación a la baja de la composición de Sb en los QDs.

La incertidumbre asociada a estos datos se debe a la distribución aleatoria de átomos enterrados de In y Sb en la aleación cuaternaria de $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$, causantes de fluctuaciones en la morfología superficial que solo pueden ser canceladas parcialmente al tratar las imágenes con un filtro pasa-alta de *Fourier*. Los valores obtenidos por este método, que han de ser interpretados como un límite inferior a la concentración de Sb, se presentan en la Tabla 3.1. En ella se han separado las concentraciones de la mitad superior y la mitad inferior de las nanoestructuras. La concentración de Sb medida es sensiblemente mayor en la mitad superior de los QDs, lo que podría explicar el contraste observado en las imágenes TEM.

En la figura 3.15.a se presenta el perfil de distancia entre planos atómicos a lo largo de la dirección de crecimiento tomado en el centro de la sección de un QD expuesto a la mayor presión de Sb ($P_{Sb}=3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar). El perfil ha sido obtenido promediando el espacio entre capas atómicas consecutivas en diferentes puntos del QD. Los perfiles del parámetro de red dentro de los QDs de InAs/GaAs reproducen los encontrados en la literatura,⁵⁴ correspondiendo a una concentración de In $x=0.8$ en la base y $x=1.0$ en el vértice de un QD de $In_xGa_{1-x}As/GaAs$. El parámetro de red en la cima del QD de InAs expuesto a la presión más alta de Sb es 0.71 nm, claramente superior al espaciado entre planos atómicos estimado y medido en QDs de InAs, y coincidente con espaciado entre planos atómicos medido por Timm *et al.* En QDs de GaSb/GaAs.⁵⁶

P_{Sb} (mbar)	Concentración de Sb en la mitad inferior de los QDs (%)	Concentración de Sb en la mitad superior de los QDs (%)
$2.0 \cdot 10^{-7}$	$\geq 8.7 \pm 2.6$	$\geq 14.0 \pm 4.4$
$8.0 \cdot 10^{-7}$	$\geq 5.4 \pm 2.1$	$\geq 11.6 \pm 3.5$
$3.1 \cdot 10^{-6}$	$\geq 9.8 \pm 5.3$	$\geq 18.2 \pm 8.6$

Tabla 3.1: Concentración de Sb en las mitades inferior y superior de los QDs para las distintas presiones de Sb empleadas.

La exposición a Sb también afecta a la composición de las WLs. En la figura 3.15.b se presentan los perfiles de relajación de tensión tras la fractura *in situ* de la epitaxia con QDs de InAs comparada con la expuesta a la mayor presión de Sb empleada. En la misma figura se presenta el contenido de Sb en función de la distancia a la WL (medida en la dirección de

crecimiento). Estas concentraciones se han obtenido mediante el conteo directa de átomos a partir de las imágenes X-STM. La relajación de la superficie tras la fractura *in situ* de la epitaxia está relacionada con la tensión acumulada durante el crecimiento epitaxial y, por tanto, relacionada también con la composición de la aleación. En el presente caso se observa que al integrar la relajación de la superficie expuesta a Sb y comparar el resultado con el obtenido en la muestra de referencia, obtenemos una mayor relajación en la primera. La WL de InAs produce un perfil de deformación que sugiere un decaimiento exponencial del contenido de In a lo largo de la dirección de crecimiento, debido a un lento proceso de incorporación de átomos de In a la epitaxia desde una capa segregada de In flotando sobre el frente de crecimiento.

Perfiles de composición similares se han reportado para el caso de la segregación de Sb durante el crecimiento heteroepitaxial de GaSb en GaAs.²⁹ La relajación de la superficie de la muestra expuesta a Sb debida a la tensión presenta además un máximo local situado 4 nm sobre la WL, sugiriendo un aumento de la incorporación de Sb 4 nm después de iniciar el recubrimiento. Una posible causa de este cambio en el ritmo de incorporación de Sb se discutirá posteriormente.

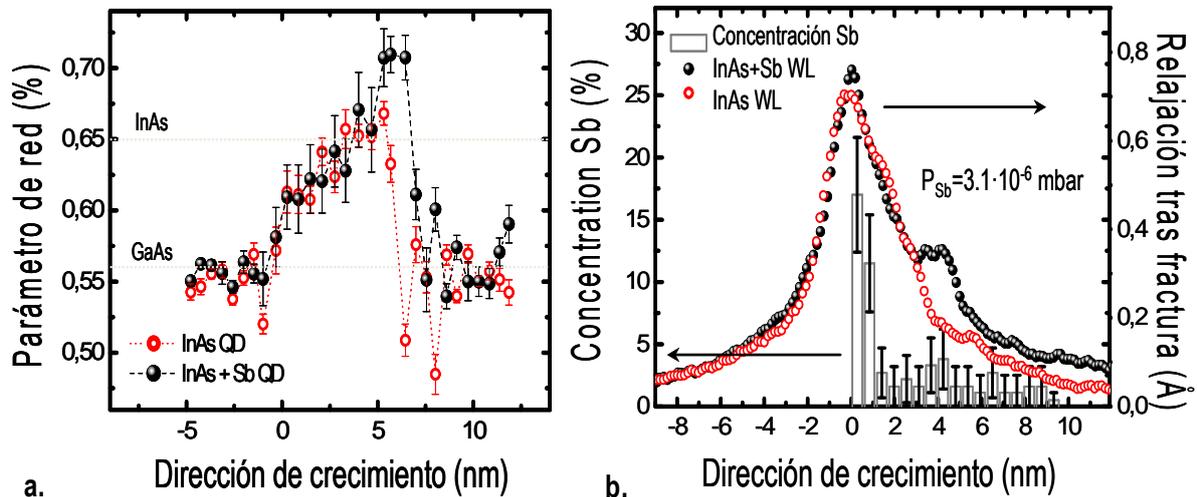


Figura 3.15.a: Distancia entre cadenas atómicas medida a lo largo de la dirección de crecimiento en QDs expuestos durante 10 s a As (circunferencias rojas) y Sb (esferas negras). La presión de Sb empleada fue $P_{Sb} = 3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar. El origen de distancias (0 nm) se ha tomado en la base de los QDs. Las barras de error representan la desviación estándar del valor medio. **b:** Perfiles de relajación de la superficie (110) de dos epitaxias causada por una WL de InAs expuesta a As y una WL de InAs expuesta a Sb ($P_{Sb} = 3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar). La última se puede comparar con la distribución de Sb a lo largo de la dirección [001]. La concentración de Sb se ha estimado mediante conteo directo de átomos a partir de las imágenes X-STM. El origen de distancias (0 nm) se ha situado en la primera ML de la WL. Las barras de error representan el intervalo

3.3.2 Acumulación de tensión debida a la incorporación de Sb.

Interesados en cuantificar la cantidad de Sb incorporado en la epitaxia durante el proceso de exposición y posterior recubrimiento, hemos medido la tensión acumulada en un sustrato de GaAs de aproximadamente 100 μm de espesor, cortado con forma de palanca (típicamente 5x20 mm^2). El sustrato se sujeta mecánicamente a un porta-muestras por un extremo mientras el otro se deja libre. En este apartado se discutirán las medidas de la

acumulación de tensión ($\Sigma\sigma$), obtenidas registrando la curvatura del sustrato a partir de de medidas ópticas de alta sensibilidad durante el crecimiento heteroepitaxial.^{57,58} La curvatura se obtiene comparando el camino óptico de un haz laser incidente en el extremo sujeto de la palanca y otro en extremo libre. La evolución de la $\Sigma\sigma$ ha sido registrada para dos exposiciones a Sb de presión: $3.6 \cdot 10^{-7}$ y $3.4 \cdot 10^{-6}$ mbar. En los experimentos control, el flujo de Sb₄ ha sido sustituido por flujo de As₄. Una descripción más detallada de esta técnica se puede encontrar en el capítulo 2 de esta memoria (sección 2.2.2.). a lo largo de este apartado recuperaremos algunas de las ecuaciones comentadas en esa sección.

La tensión generada en la intercara de dos compuestos de distinto parámetro de red es la causante de la formación de QDs, por esta razón las medidas de tensión acumulada *in situ* aportan información acerca de los procesos de crecimiento de los QDs difícil de obtener empleando otras técnicas.⁵⁹ La curvatura del sustrato se relaciona con la tensión acumulada en la epitaxia mediante la expresión:

$$\frac{-Y_s h_s^2}{6R(1-\nu_s)} = \Sigma\sigma + \tau, \quad (\text{Ec.3.2})$$

donde R es el radio de curvatura de la palanca, h_s es el espesor del sustrato, $\Sigma\sigma$ es la tensión acumulada en la capa epitaxial, τ es la tensión superficial, y Y_s y ν_s son respectivamente el módulo de Young y el coeficiente de *Poisson* del sustrato.

La figura 3.16 muestra la evolución de la tensión acumulada a lo largo de la dirección [110] durante la formación y posterior recubrimiento de los QDs de InAs QD expuestos a As₄ y a dos presiones de Sb distintas. La evolución de la tensión acumulada en QDs de InAs ha sido estudiada con anterioridad por García *et al.*⁵⁹ El cambio de la pendiente de $\Sigma\sigma$ es consecuencia de la formación de QDs de InAs/GaAs. El incremento de la $\Sigma\sigma$ durante el recubrimiento de las nanoestructuras se debe a la incorporación de átomos de In y Sb que, hasta ese momento no se habían incorporado en la red de GaAs. Estos átomos no contribuyen efectivamente a $\Sigma\sigma$, ya que o se encuentran segregados en el frente de crecimiento como capa surfactante o en el vértice de los QDs, donde la mínima tensión permite la relajación elástica.

La tensión acumulada $\Sigma\sigma$ responde a la expresión:

$$\Sigma\sigma = \int \sigma(z) dz = \int M(z) \varepsilon(z) dz, \quad (\text{Ec.3.3})$$

donde $\varepsilon = -0.07164(x+1.09y)$ es la tensión introducida por un compuesto cuaternario In_xGa_{1-x}As_{1-y}Sb_y crecido epitaxialmente en GaAs,⁶⁰ y M es el módulo biaxial obtenido (en unidades 10¹⁰ N/m²) de:

$$M = c_{11} + c_{12} - 2c_{12}^2/c_{11} = 12.39-4.45x-3.19y+1.62xy \quad (\text{Ec.3.4})$$

La derivada de $\Sigma\sigma(z)$ es la tensión $\sigma(z)$ en función de z y se relaciona con la composición de la aleación de la siguiente forma:

$$\sigma = ax + by + cxy + dx^2 + ey^2 + fx^2y + gxy^2, \quad (\text{Ec.3.5})$$

donde los factores $a, b, c, d, e, f,$ y g son -8.87, -9.67, 5.76, 3.19, 2.49, -1.16, y -1.27 (en 10⁹ N/m²), respectivamente.⁶⁰ Entonces, el efecto de la incorporación de Sb es solo ligeramente superior al efecto de la incorporación del In, y considerando $x, y \ll 1$ la tensión acumulada es aproximadamente proporcional a la suma del contenido de In y el contenido de Sb incorporados a la epitaxia. Durante las primeras 8 ML del recubrimiento con GaAs, todas las láminas, con o sin Sb, acumulan aproximadamente la misma tensión, 2.4 N/m. Los efectos

que pudiera tener el In segregado en la incorporación de Sb (y el Sb segregado sobre la incorporación de In) durante el recubrimiento han sido estudiados recientemente por Haxha *et al.* y Sánchez *et al.*⁶¹ Aplicando la (Ec.3.5) obtenemos que la tensión acumulada durante el crecimiento de las primeras 8 ML del recubrimiento de GaAs es equivalente a 8 ML de una aleación de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ cumpliendo la condición $0.125 \geq x + y \geq 0.112$. La cantidad total de Sb incorporada se puede estimar a partir de la (Ec.3.5) y las curvas de $\Sigma\sigma$ mostradas en la figura 3.16. Para ello asumimos que la cantidad incorporada de In es la misma durante el proceso de recubrimiento independientemente de la presión de Sb empleada (es decir, consideramos despreciable el efecto de la presencia de Sb en el ritmo de evaporación de In), despreciando también la aportación de los cambios de reconstrucción superficial a la tensión acumulada que, como discutiremos más adelante, aportan una tensión un orden de magnitud menor a la medida en los experimentos. En las muestras expuestas a presiones de Sb $3.6 \cdot 10^{-7}$ mbar y $3.3 \cdot 10^{-6}$ mbar, obtenemos una incorporación de Sb igual a 0.4 ML y 0.6 ML respectivamente. La exposición total a Sb varía para estas presiones entre 0.4 ML y 3.8 ML (en términos de crecimiento limitado por el grupo V), correspondiendo a presiones desde $3.6 \cdot 10^{-7}$ mbar hasta $3.3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Resulta sorprendente que al aumentar un orden de magnitud la presión del haz de Sb no cambia significativamente la cantidad del mismo que se incorpora en la epitaxia. La incorporación de Sb a la temperatura del recubrimiento satura en 0.6 ML y a partir de este punto es prácticamente independiente de la presión de Sb.

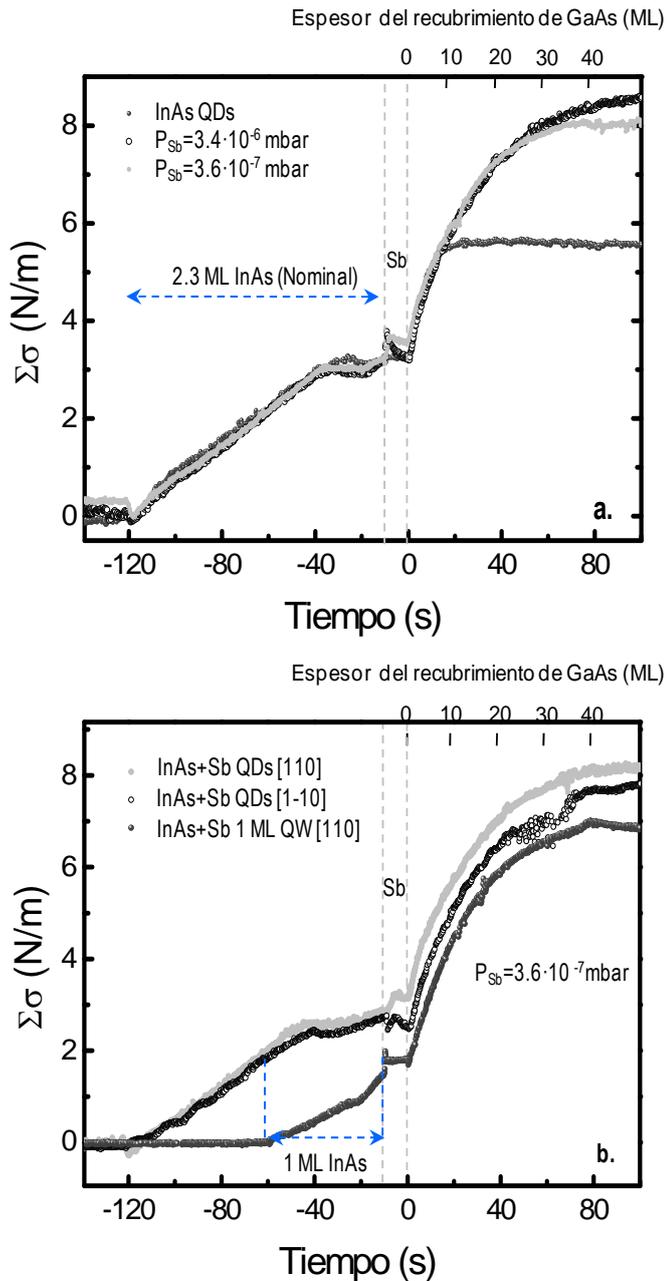


Fig.3.16: Evolución de la tensión acumulada durante el crecimiento de QDs, exposición a Sb y posterior recubrimiento con GaAs en diferentes casos: **a:** InAs QD expuestos a dos presiones de Sb ($P_{\text{Sb}} = 3.6 \cdot 10^{-7}$ mbar y $P_{\text{Sb}} = 3.4 \cdot 10^{-6}$ mbar), y experimento control empleando As ($P_{\text{As}} = 2.0 \cdot 10^{-6}$ mbar). **b:** Empleando una presión $P_{\text{Sb}} = 3.6 \cdot 10^{-7}$ mbar, se han expuesto a Sb dos substratos con QDs alargados en las direcciones cristalográficas [110] y [1-10]. También se presenta el efecto de la exposición a Sb de un QW de 1 ML de InAs sobre GaAs.

En la figura 3.14.b se presenta la evolución de $\Sigma\sigma$ en dos direcciones cristalográficas perpendiculares: $[1\ 1\ 0]$ y $[1-1\ 0]$. Cuando la superficie de la epitaxia es expuesta a Sb, una singularidad dependiente de la dirección cristalográfica aparece en la $\Sigma\sigma$. Este tipo de efectos anisótropos en la $\Sigma\sigma$ y la tensión superficial se pueden atribuir a cambios en la reconstrucción superficial,⁶² al efecto de surfactantes, o a la formación de estructuras con una anisotropía clara como por ejemplo hilos cuánticos.⁶³ El segundo mecanismo resulta menos plausible, teniendo en cuenta que los cambios en la tensión acumulada introducidos en el paso de exposición a Sb (0.5 N/m) es comparable con la tensión introducida por los cambios de reconstrucción en GaAs,⁶⁴ y no se ha encontrado una anisotropía morfológica clara en la inspección mediante AFM.

Los experimentos de medida de la tensión acumulada muestran que el Sb se incorpora principalmente durante el recubrimiento con GaAs. Tratando de separar las contribuciones a la tensión acumulada debida a incorporación de Sb en los QDs o en la WL, hemos registrado la en una epitaxia consistente en un pozo cuántico de InAs/GaAs de 1 ML de espesor para, previamente a su recubrimiento, exponerlo a durante 10 s a un flujo de Sb de presión $P_{Sb}=3.6\cdot 10^{-7}$ mbar. Las curvas de acumulación de tensión correspondientes a la epitaxia con 1ML de InAs y las muestras con QDs son acentuadamente similares excepto durante el intervalo de tiempo en que están expuestas a Sb. El conocido efecto surfactante del Sb en las superficies semiconductoras implica una disminución de la tensión superficial.³⁴ Al considerarse la tensión acumulada compresiva negativa, esta reducción en la tensión superficial aparece como un incremento en la tensión compresiva acumulada, explicando el cambio inmediato en la curvatura de todas las muestras al ser expuestas a Sb. La muestra sin QDs inmediatamente acumula 0.5 N/m, para después mantenerse constante durante el resto de exposición a Sb. Sin embargo, las muestras con nanoestructuras presentan una dependencia de la tensión acumulada en el paso de exposición a Sb más compleja, presumiblemente debido a la interacción del Sb con los QDs. Merece la pena acentuar el hecho de que ambos tipos de epitaxias, con o sin QDs, acumulan la misma cantidad de tensión durante el recubrimiento (5 N/m).

3.3.4 Discusión y conclusiones.

Durante los apartados 3.2 y 3.3 se han explicado las condiciones de crecimiento para obtener QDs con una emisión centrada en 1340 nm a temperatura ambiente, con una FWHM=18.8 meV y un aumento de la intensidad de la PL de un orden de magnitud comparado con las muestras de referencia de InAs/GaAs. Este tipo de nanoestructuras se consiguen exponiendo los QDs de InAs durante 10s a una presión de Sb: $P_{Sb}= 8.0\cdot 10^{-7}$ mbar. La dependencia de los niveles energéticos de un QD con el tamaño de los mismos es menor en puntos de mayor tamaño.⁶⁵ Este efecto, añadido a la mejora de las distribuciones de tamaño observadas al exponer los QDs a una presión moderada de Sb explican el estrechamiento de la emisión de PL.

Los cambios en el tamaño y densidad de los QDs se pueden relacionar con el aumento del efecto de maduración (*"ripening effect"*) en presencia de Sb reportado por Pötsche *et al.*⁶⁶ durante este proceso algunos puntos crecen a expensas de otros, cambiando la distribución de tamaños. Además, como ya se ha comentado, la exposición a Sb limita el tamaño máximo de los QDs. En los QDs de gran tamaño (mayor que 16 nm) la barrera energética a la formación de InSb, debida a la tensión es menor. El InSb se sublima a un mayor ritmo a la temperatura de crecimiento de este trabajo, por lo que los clusters (ricos en Sb) se evaporaran con mayor facilidad. Durante el paso de exposición a Sb previo al recubrimiento, al menos la mitad del In depositado se encuentra segregado en la superficie, sin incorporarse al material, como se puede deducir de los experimentos de acumulación de tensión.⁵⁹

Existen dos causas posibles que explican el desplazamiento hacia el rojo y el aumento de la intensidad de la PL: el aumento de tamaño de los QDs (aumento relativo a los no expuestos a Sb) durante el recubrimiento y los cambios en la estructura electrónica causados por la incorporación de Sb. Ambos efectos aumentan la energía de activación térmica si bien la incorporación de Sb en las nanoestructuras también implica un desplazamiento hacia mayores energías de las bandas de conducción y valencia y, consecuentemente, un confinamiento más profundo de los huecos.⁶⁷ La intensidad de la PL a temperatura ambiente está limitada por el escape térmico de huecos,⁶⁸ por tanto un incremento de la energía de confinamiento de los huecos en los puntos expuestos a Sb explicaría el aumento de la intensidad de la PL a temperatura ambiente. La diversidad de los procesos que tienen lugar durante y tras la exposición de Sb (maduración de los QDs, formación de la capa segregada de Sb, incorporación durante el recubrimiento,..) complican la descripción de la dinámica del crecimiento en los momentos posteriores a la formación de QDs. Tratando de facilitar la percepción conjunta de estos fenómenos, los principales procesos se presentan esquematizados en la figura 3.17.

Los perfiles de concentración de Sb muestran una incorporación preferencial de los átomos de Sb en la mitad superior de los QDs. Diversos trabajos han notificado el hecho de que el parámetro de red es mayor en la parte superior de los QDs sin recubrir que en ninguna otra parte de la superficie del cristal.^{69,70} este ensanchamiento de la red en el ápice de los puntos facilita la incorporación de átomos de radio covalente grande, como el Sb. La concentración de Sb en los QDs no presenta una fuerte dependencia con la presión del haz de Sb al que fueron expuestos durante el crecimiento para dosis por encima de 0.4 ML (realizando una equivalencia al número de monocapas de GaSb crecidas heteroepitaxialmente sobre GaAs), saturando a partir de exposiciones equivalentes a 0.6 ML. Los cambios estructurales (de composición y tamaño) de los QDs al ser expuestos a Sb explican la variación de sus propiedades ópticas. Este tema se tratará con mayor profundidad en el siguiente apartado.

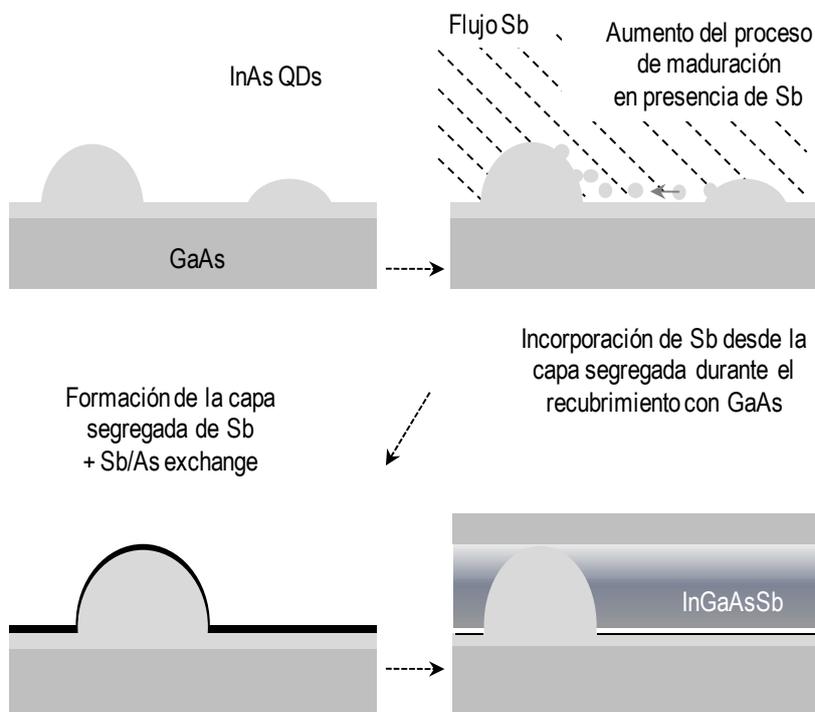


Figura 3.17: Representación esquemática de los distintos procesos que tienen lugar en el frente de crecimiento durante y tras la exposición a Sb de la superficie de la epitaxia.

Los efectos de la exposición a Sb se observan principalmente durante el recubrimiento. La intensidad del proceso de segregación de Sb durante el recubrimiento con GaAs es debido al radio covalente del Sb y al hecho de que los enlaces Sb-Sb son más fuertes que los enlaces Ga-Sb (2.6 eV y 1.5 eV respectivamente).^{26, 27}

La tensión acumulada durante las primeras fases del crecimiento es la misma en presencia o ausencia de Sb [Fig. 3.16.a], sugiriendo que la incorporación de Sb e In son, hasta cierto punto, mutuamente excluyentes durante el crecimiento en sustratos de GaAs. Esto explicaría el máximo local observado en los perfiles de relajación de la superficie tras la fractura *in situ* previa a la inspección X-STM que aparece 4 nm (~ 10 ML) por encima de la WL [Fig. 3.15.b]. La franja entre contrastes brillantes en los QDs expuestos a Sb observado en las imágenes TEM también se encuentra aproximadamente a esa distancia de la base del QD, observándose una mayor concentración de Sb en la mitad superior de las nanoestructuras.

En resumen, distintos cambios estructurales se producen en la WL y los QDs a 4 nm de la base de ambos, distancia coincidente con aquella a la que finaliza la incorporación del In segregado durante el recubrimiento en la muestra de referencia de QDs de InAs/GaAs [Fig. 3.16.a]. Estos resultados sugieren una incorporación preferencial del In en la epitaxia hasta que es consumido, momento en que el Sb comienza a incorporarse.

3.4 Caracterización óptica de Puntos cuánticos de InAs/GaAs expuestos a Sb.

En la sección anterior se han presentado los resultados obtenidos mediante diversas técnicas de caracterización estructural aplicadas a QDs de InAs expuestos a Sb. Los resultados mostraban incorporación de Sb en las nanoestructuras y su recubrimiento de GaAs, resaltando una incorporación preferente en la parte superior de las nanoestructuras expuestas a altas presiones de Sb. Esta incorporación de Sb, además de cambiar la estequiometría de los puntos afecta al campo de tensiones de la heteroestructura. La variación de estos dos parámetros, acompañada del aumento de tamaño producido por la exposición a Sb durante el crecimiento, afecta a la energía de confinamiento de los portadores en estas nanoestructuras y, por tanto, a su energía de emisión. La primera inspección de las propiedades ópticas de los QDs expuestos a Sb permitió observar un desplazamiento hacia el rojo de la longitud de onda de emisión, así como un aumento de la intensidad de la emisión de la PL.

En esta sección se presenta la caracterización óptica de QDs de InAsSb bajo distintas condiciones de excitación y temperatura. A estos resultados se les suma el estudio de la dependencia de la PL de estas nanoestructuras bajo la acción de un campo magnético. A continuación se presentarán los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas de caracterización óptica, siendo discutidos en conjunto en el apartado final.

3.4.1 Fotoluminiscencia

3.4.1.1 Fotoluminiscencia de QDs de InAs expuestos a Sb. Dependencia de la PL con la temperatura. Energía de activación.

Los experimentos de caracterización óptica se han realizado en una serie de epitaxias con QDs de InAs expuestos a distintas presiones de Sb. Además de la muestra de referencia con QDs de InAs expuestos a As, se han seleccionado las tres muestras mejor caracterizadas estructuralmente (aquellas de las que contamos con datos AFM, TEM y X-STM).

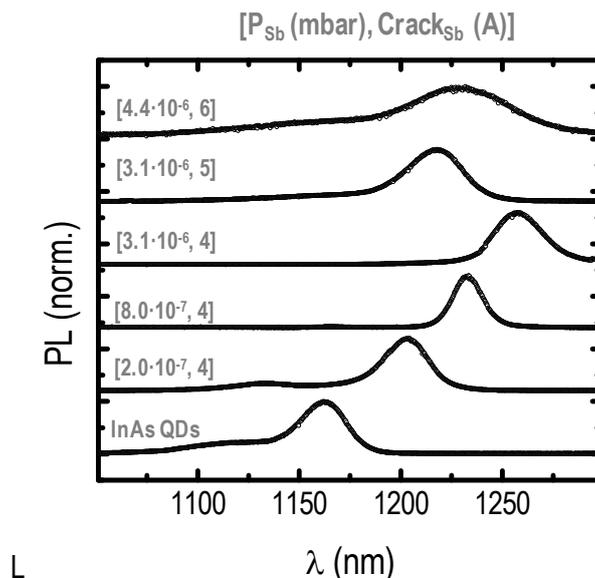


Figura 3.18: Espectros de PL normalizados de QDs de InAs expuestos a distintos flujos de Sb. Los espectros han sido obtenidos a $T=28$ K, excitando con un laser de Ar ($\lambda=532$ nm, $P_{exc}=1$ mW)

Estas son las correspondientes a unas presiones de Sb $P_{Sb}=2.0\cdot 10^{-7}$ mbar, $P_{Sb}=8.0\cdot 10^{-7}$ mbar y $P_{Sb}=3.1\cdot 10^{-6}$ mbar (haciendo pasar una corriente por el Crackers_{Sb} de 4 A). La serie se ha

completado con dos muestras de QDs sometidas a exposición de Sb en las siguientes condiciones: $[P_{Sb} = 3.1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}, Cracker_{Sb} = 5 \text{ A}]$ y $[P_{Sb} = 4.4 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}, Cracker_{Sb} = 6 \text{ A}]$. Al aumentar la temperatura del $Cracker_{Sb}$ aumentamos la densidad relativa de dímeros y átomos de Sb en el haz evaporado frente a la de tetrámeros.⁷¹ Al ser las fases Sb y Sb_2 más reactivas que la Sb_4 , obtenemos exposiciones efectivas más altas.

En la figura 3.18 se presentan los espectros de PL obtenidos en la serie de muestras descrita. Los espectros se han obtenido excitando con la línea $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$ de un laser de Argón, ($P_{exc} = 1 \text{ mW}$) a una temperatura $T = 28 \text{ K}$. en el sistema de detección de PL del laboratorio de óptica del IMM. Detalles de este sistema se pueden encontrar en la sección 2.4.1.

En la figura 3.19 se resumen las principales características obtenidas mediante ajuste *Gaussiano* de los espectros de PL del estado fundamental de los QDs de InAs expuestos a diferentes flujos de Sb. En ella se puede observar la evolución de la intensidad integrada, la energía de emisión y la anchura a media altura de la fotoluminiscencia de las distintas muestras a $T = 28 \text{ K}$ y a temperatura ambiente.

Al aumentar la exposición de Sb se observa un desplazamiento hacia el rojo de la longitud de onda de emisión de las nanoestructuras con respecto a aquellas expuestas a As. El desplazamiento es máximo ($\Delta E = 82 \text{ meV}$) para una exposición a Sb igual a $[P_{Sb} = 3.1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}, Cracker_{Sb} = 4 \text{ A}]$. Este desplazamiento hacia el rojo viene acompañado de un aumento de la intensidad integrada y un estrechamiento de la anchura de la banda de emisión.

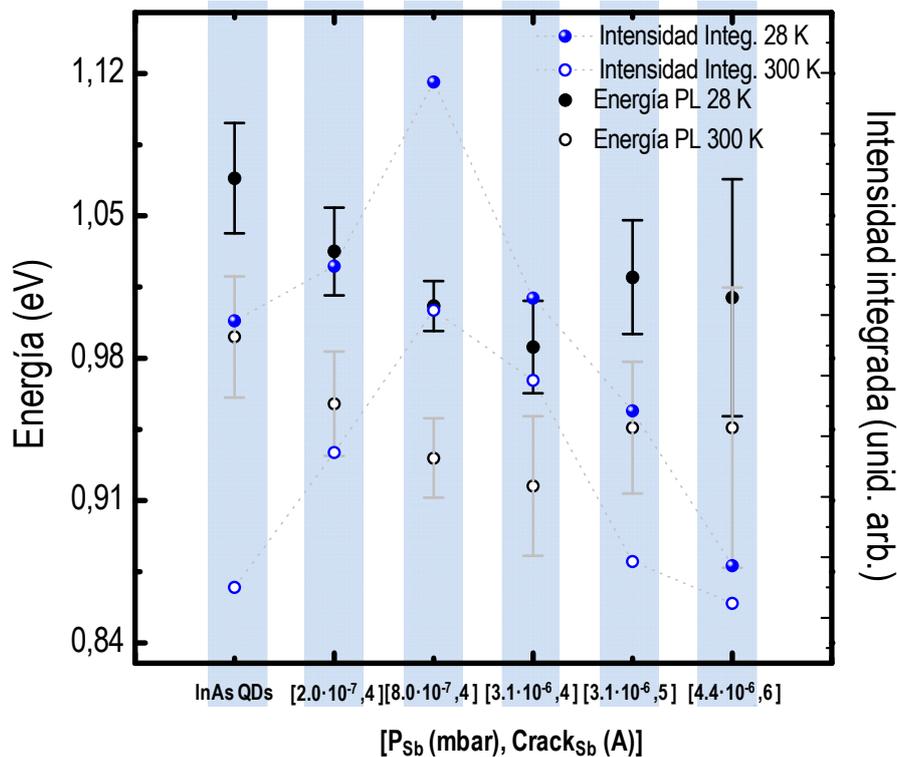


Figura 3.19: Resumen de las energías de emisión y la intensidad integrada del estado fundamental de los QDs expuestas a diferentes flujos de Sb. Las barras de error asociadas a cada energía se corresponden a la FWHM de las respectivas bandas de emisión. Las bandas azules son una guía para el ojo, asociando cada flujo de Sb (etiquetado con una presión y la corriente de $Cracker_{Sb}$ empleada) con los valores obtenidos en la caracterización óptica.

Las características óptimas se obtienen al exponer los QDs de InAs a un flujo $[P_{Sb} = 8.0 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}, Cracker_{Sb} = 4 \text{ A}]$. En estas condiciones se obtiene PL a baja temperatura a 1.006 eV, si bien la calidad de la emisión de los QDs queda patente a temperatura ambiente, donde se observa un aumento de un orden de magnitud en la intensidad a temperatura ambiente de la emisión centrada en 1340 nm (0.925 eV) y una anchura a media altura $FWHM = 18.8 \text{ meV}$.

Al aumentar aún más la exposición [$P_{Sb} = 3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $Crack_{Sb} = 5$ A], se produce un pequeño desplazamiento hacia el azul de la longitud de onda de emisión, obteniéndose PL en $T = 28$ K a una energía $E = 1.012$ eV. Al continuar aumentando el flujo de Sb la PL se vuelve a desplazar ligeramente hacia el rojo con respecto a esta última ($\Delta E = 12$ meV), mientras la intensidad integrada continúa cayendo y la FWHM aumenta hasta llegar a un máximo de 68.88 meV a temperatura ambiente.

La exposición de las nanoestructuras a cantidades moderadas de Sb parece mejorar sus propiedades ópticas, si bien las exposiciones altas ($P_{Sb} > 3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar) llevan asociada una disminución de la intensidad, así como un ensanchamiento de la FWHM de los espectros. Este deterioro de las propiedades ópticas es más acentuado a temperatura ambiente.

Se ha realizado también un estudio de la dependencia de la intensidad de la PL con la temperatura de las muestras obtenidas exponiendo QDs de InAs a distintos flujos de Sb.

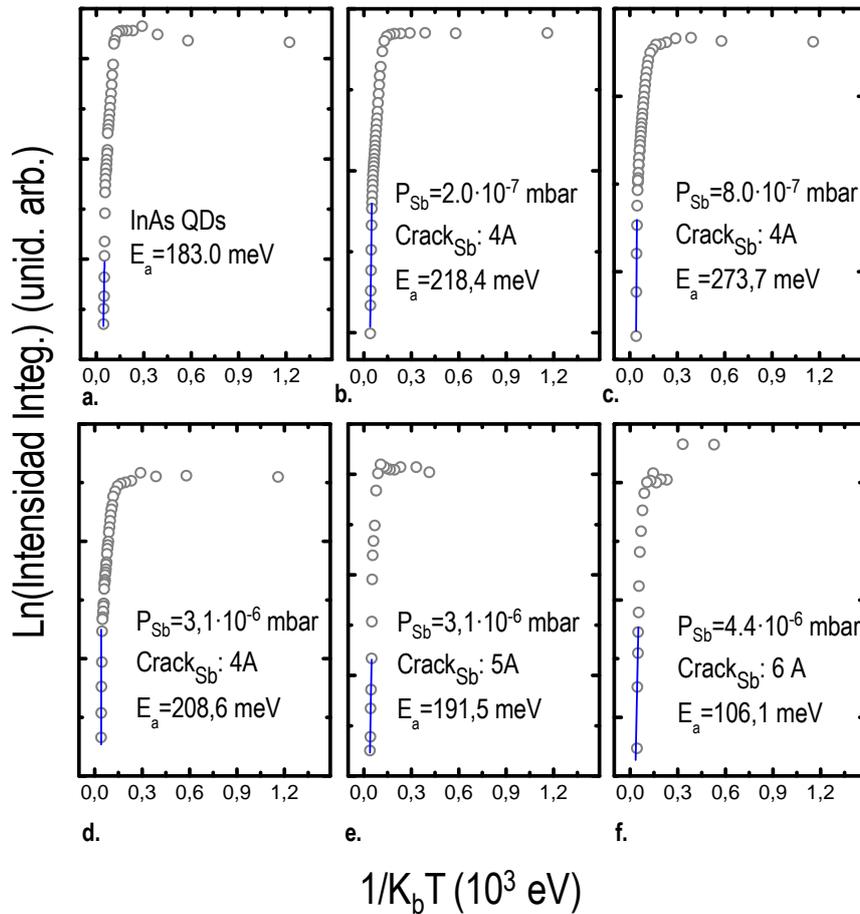


Figura 3.20: Gráficos tipo Arrhenius empleados para obtener la energía de activación de los QDs expuestos a distintos flujos de Sb.

La recombinación radiativa y no radiativa de portadores (excitones) en nanoestructuras variará de distinta forma con la temperatura en función del grado de confinamiento de los portadores en los QDs. Los distintos grados de confinamiento de los QDs debido a los cambios de tamaño, composición y campo de tensiones inducidos durante la exposición a Sb y el posterior recubrimiento con GaAs han de mostrarse en la dependencia con la temperatura. Los espectros se han obtenido en el sistema de detección de PL del IMM. El experimento se ha llevado a cabo excitando una región circular de $200 \mu\text{m}$ de radio con una potencia $P = 10$ mW y una longitud de onda $\lambda_{exc} = 532$ nm. Se han registrado espectros en temperaturas comprendidas entre 28 K y 300 K. La variación de la intensidad integrada de la PL en ese rango de

temperatura nos permite calcular la energía de activación del proceso de emisión termoiónica de portadores confinados en las nanoestructuras hacia la barrera.

En la figura 3.20 se presentan las gráficas tipo *Arrhenius* empleadas para obtener las energías de activación. El valor de la energía de activación aumenta un 50% en el caso óptimo ($P_{Sb}=8.0 \cdot 10^{-7}$ mbar, $Crack_{Sb}=4$ A) con respecto al valor obtenido en la muestra de referencia de QDs de InAs/GaAs. Al continuar aumentando la dosis de Sb la energía disminuye hasta llegar a ser inferior a la energía de referencia al exponer al conjunto de QDs de InAs a la dosis más alta ($P_{Sb}=4.4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $Crack_{Sb}=6$ A).

3.4.1.2 Fotoluminiscencia de QDs de InAsSb en función de la potencia y energía de excitación.

En este apartado identificaremos la posición energética de las transiciones entre estados excitados de los QDs expuestos a diferentes flujos de Sb. Estas transiciones, representadas esquemáticamente en la figura 3.21, habrán de cumplir las reglas de selección obtenidas de la aproximación del dipolo, es decir, solo los estados con el mismo momento angular pueden dar lugar a transiciones ópticas.

Los niveles discretos característicos del potencial de confinamiento de los QDs se pueden identificar aumentando la potencia de excitación durante un experimento de PL.^{72,73} Al aumentar

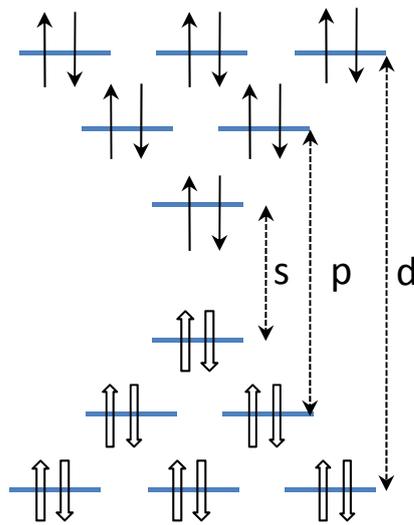


Figura 3.21: Representación de las transiciones ópticas permitidas en la aproximación del oscilador armónico. Las flechas sólidas representan electrones y las abiertas huecos. Las transiciones han sido etiquetadas en analogía con los niveles atómicos: s, p, d..

la densidad de excitación se observa la dependencia característica de llenado de estados en sistemas con confinamiento de portadores en las tres dimensionales. La probabilidad de decaimiento desde la barrera y posterior recombinación de portadores será mayor en el estado fundamental, más favorable energéticamente. Sin embargo, la densidad de estados del estado fundamental de los QDs está limitada por el principio de exclusión de Pauli, por lo que al llegar a la saturación del mismo, cuando la población de portadores supera la densidad de estados (fundamentales) disponibles, se comienza a observar luminiscencia generada en transiciones entre estados superiores.

Otra forma de identificar las transiciones generadas en los estados excitados de los QDs consiste en registrar la PL en el estado fundamental en función de la longitud de onda de excitación. Asumiendo las condiciones expuestas en el apartado 2.4.2 (baja temperatura y alta calidad cristalográfica de las muestras), podemos equiparar el espectro de PL registrado en función de la energía de excitación (PLE) con un espectro de absorción. El espectro de PLE presentará resonancias intra-banda a las energías correspondientes a las transiciones con

mayor fuerza de oscilador y con mayor densidad de estados.

En la figura 3.22 se muestran los espectros obtenidos mediante ambas técnicas experimentales llevados a cabo en los QDs expuestos a las distintas dosis de Sb. La dependencia con la potencia de excitación se ha obtenido a una temperatura $T=28$ K, aumentando dos órdenes de magnitud (1 mW – 100 mW) la potencia de un laser de Argón ($\lambda_{exc}=532$ nm). Los espectros de PLE se han obtenido en el sistema experimental descrito en el apartado 2.4.2 de esta memoria, a una temperatura $T=16$ K.

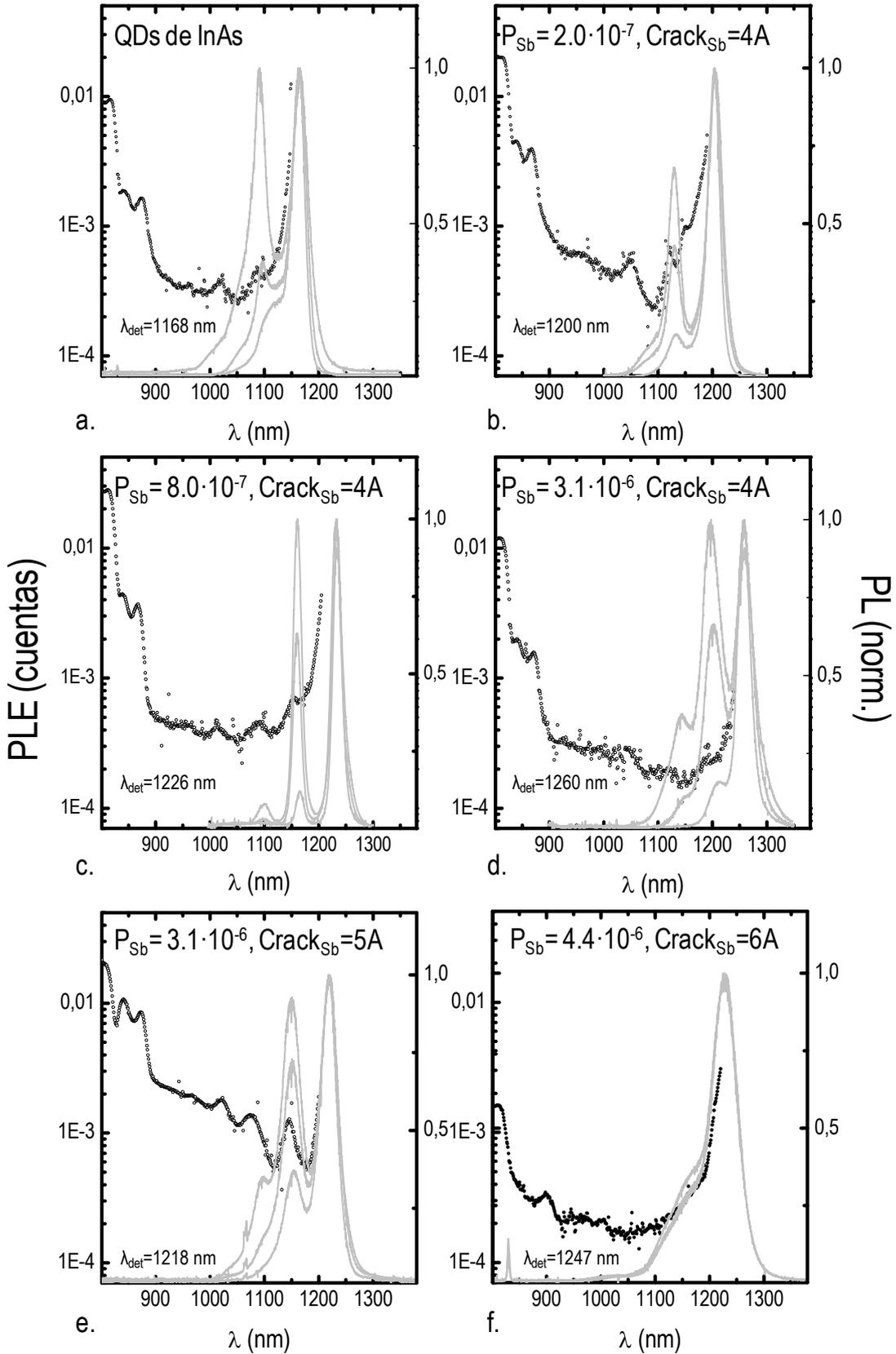


Figura 3.22 (a-f): Espectros de PL bajo distintas condiciones de excitación (normalizados) presentados con los espectros de PLE de las mismas muestras. La energía de detección aparece en la parte inferior izquierda de las figuras. Los espectros de PL han sido registrados a $T = 28$ K y los de PLE a $T = 16$ K.

El límite de absorción del GaAs permanece prácticamente constante en todas las muestras alrededor del valor promedio $E_{\text{GaAs}}=1.521$ eV, de acuerdo con los valores presentes en la literatura.⁷⁴ Así mismo identificamos un nivel de absorción de aceptores común a todas las muestras estudiadas situado en $E=1.481$ eV.⁷⁵

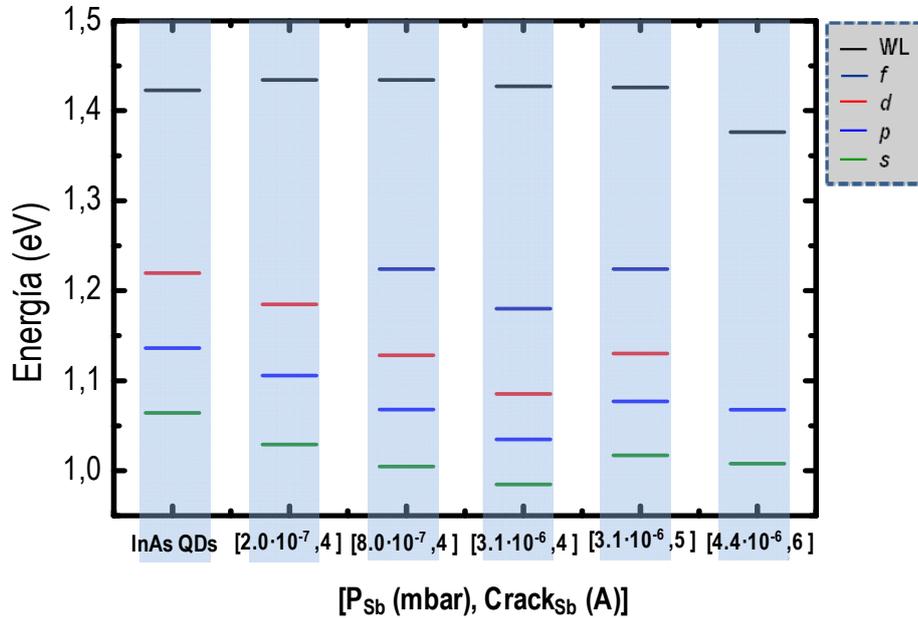


Figura 3.23: Resumen esquemático de las posiciones energéticas de las WL y las transiciones ópticas (*s*, *p*, *d* y *f*) de los QDs expuestos a distintas dosis de Sb. Las bandas azules son una guía para el ojo, asociando cada flujo de Sb (etiquetado con una presión y la corriente de Crack_{Sb} empleada) con los niveles característicos de los QDs obtenidos.

La posición energética de las resonancias observadas en las distintas WLs no presenta grandes variaciones para exposiciones moderadas de Sb. La resonancia de la WL de la muestra de referencia (sin Sb) se encuentra situada en 1.423 eV. Al emplear pequeñas dosis de Sb [$P_{\text{Sb}} \leq 8.0 \cdot 10^{-7}$ mbar, Crack_{Sb}:4 A] se registra un pequeño desplazamiento hacia el azul de 12 meV en el máximo de absorción de la WL con respecto a la muestra de referencia. Al aumentar la dosis hasta [$P_{\text{Sb}} \leq 3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar, Crack_{Sb}:5 A], la posición de la WL vuelve a desplazarse ligeramente hacia la posición energética de la WL de referencia de InAs, situándose 5 meV desplazada hacia el azul con respecto a la misma.

La WL expuesta a la mayor cantidad de Sb [$P_{\text{Sb}} \leq 4.4 \cdot 10^{-6}$ mbar, Crack_{Sb}:6 A] presenta un importante desplazamiento de la resonancia correspondiente a la WL hacia el rojo $\Delta E=47$ meV. Podemos relacionar el desplazamiento hacia menor energía observado al emplear exposiciones moderadas de Sb con un adelgazamiento de la WL de InAs durante la exposición a Sb debido a las propiedades surfactantes del mismo y/o a la evaporación de material debido a la formación de InSb durante la exposición. El posterior desplazamiento hacia el azul habrá de estar causado por un cambio de estequiometría debido a la incorporación de Sb en la WL.

Al aumentar la cantidad de Sb, los estados excitados se mueven primero hacia el rojo y a continuación hacia el azul acompañando a la transición del estado fundamental. Las transiciones entre estados excitados *p* y *d* de los QDs se comportan de acuerdo a un potencial tipo oscilador armónico. La diferencia energética entre estos estados (E_s-E_p y E_p-E_d) se mantiene prácticamente constante. Los QDs expuestos a dosis de Sb $P_{\text{Sb}} \geq [4.4 \cdot 10^{-6}$ mbar, Crack_{Sb}:6A] presentan resonancias en el espectro de PLE que asociamos a estados excitados tipo *f*. el grado de deslocalización de la función de onda de estos estados es mayor, por lo que la distancia energética entre los estados *f* y los *d* es sensiblemente mayor, alejándose de [Fig. 3. 24].

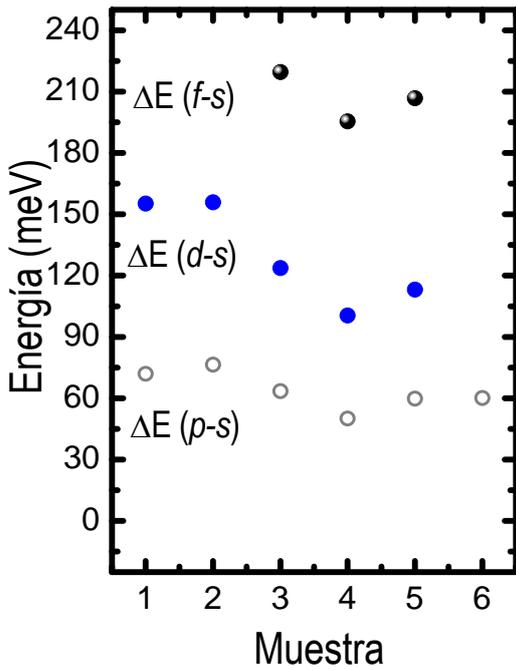


Figura 3.24: Diferencia en energía entre las transiciones p , d y f con la transición fundamental (s) de los QDs. El eje **Muestra** está enumerado del 1 al 6, correspondiendo en orden ascendente a las dosis de Sb. ($x=1$ se corresponde con la muestra de referencia de InAs y $x=6$ con la expuesta a la mayor dosis de Sb).

Al comparar la diferencia energética entre estados para las muestras con distinto contenido de Sb se observa una contracción de los niveles energéticos mientras el estado fundamental se desplaza hacia el rojo. La diferencia entre estados (E_s-E_p y E_p-E_d) llega a un mínimo $\Delta E= 50$ meV en las muestras expuestas a una dosis de Sb: $[P_{Sb}=3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar, $Crack_{Sb}:4$ A], cerca de 30 meV menor que la medida en la muestra de referencia.

La muestra expuesta a la mayor dosis de Sb presenta una distribución de tamaños bimodal, si bien aumentando la potencia se puede identificar un estado excitado [Fig. 3.25.a].

Esta muestra presenta un desplazamiento hacia el azul de la energía del estado fundamental de la PL al aumentar la potencia. Este comportamiento ha sido asociado por varios autores con un alineamiento de bandas tipo II.^{28,76,77} Los portadores fuera de equilibrio se acumulan en zonas separadas del semiconductor. En el caso de los compuestos con alto contenido en Sb, dada su baja electroafinidad, los huecos quedarán confinados en la nanoestructura mientras los electrones, atraídos por interacción de *Coulomb* forman niveles en la barrera. Cuando

la concentración de portadores es alta, la magnitud del campo eléctrico generada entre las dos concentraciones de carga tan extremadamente cercanas es suficiente para inclinar las bandas, produciendo el desplazamiento hacia el azul de la energía de recombinación de PL.

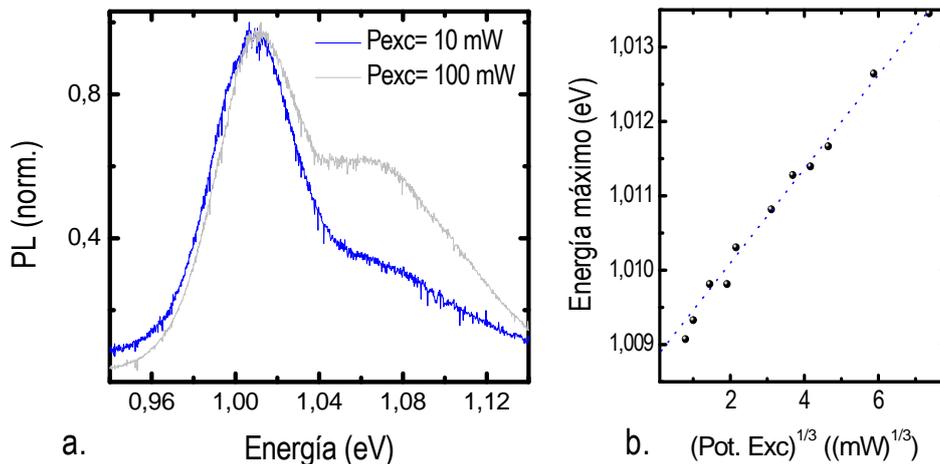


Figura 3.25.a: Espectros de PL de los QDs expuestos a la mayor dosis de Sb. El desplazamiento hacia el azul de la energía de emisión al aumentar la potencia indica un alineamiento tipo II. **b:** Dependencia lineal entre el máximo del espectro de PL y la raíz cúbica de la potencia, confirmando el alineamiento tipo II estas nanoestructuras.

Para mayor claridad en la figura 3.25 se presentan los espectros obtenidos en dicha muestra para dos potencias separadas un orden de magnitud ($P_{exc}=10$ mW y $P_{exc}= 100$ mW), apreciándose claramente el desplazamiento hacia el azul. Se ha comprobado que la magnitud de

este desplazamiento es proporcional a la raíz cúbica de la potencia de excitación [Fig. 3.25.b], método empleado usualmente para identificar este tipo de transiciones.⁷⁸

3.4.2 Fotoluminiscencia de QDs de InAsSb bajo la acción de campo magnético.

En este apartado presentaremos los resultados obtenidos al caracterizar la emisión de los QDs de InAsSb bajo la acción de un campo magnético paralelo a la dirección de crecimiento. El comportamiento de la emisión de los QDs de InAs en estas condiciones ha sido estudiado por distintos autores.^{79,80,81} En la primera parte de este apartado se presentará una breve discusión teórica de los efectos del campo magnético sobre los niveles energéticos de un QD, para, a continuación presentar los resultados obtenidos en QDs de InAs expuestos a distintas presiones de Sb.

3.4.2.1 Descripción teórica del comportamiento de una partícula bajo la acción de un campo magnético.

Un electrón desplazándose por un semiconductor verá afectado en su momento orbital y su espín bajo la acción de un campo magnético. Al aplicar un campo magnético sobre una partícula cargada está tiende a minimizar la energía alineando su momento magnético con el campo:

$$E_{Mag} = -\mu \cdot B \quad (Ec.3.6)$$

La acción del campo magnético sobre el momento orbital del electrón resulta en el desplazamiento diamagnético de la energía del mismo. Partiendo del hamiltoniano que describe el comportamiento de una partícula de carga q confinada en un potencial V :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m^*} (\vec{p} - q\vec{A})^2 + V, \quad (Ec.3.7)$$

donde A es el potencial vector asociado al campo magnético aplicado B según la expresión: $B = \nabla \times A$, m^* es la masa efectiva y p el momento de la partícula. Este hamiltoniano tendrá soluciones del tipo:

$$\mathcal{H}\psi = E\psi, \quad (Ec.3.8)$$

donde E son los autovalores de las autofunciones ψ .

En presencia de un campo magnético perpendicular, los niveles energéticos de la partícula confinada en un potencial tipo oscilador armónico (como primera aproximación a un QD) vienen dados por la expresión calculada por Fock y Darwin:^{82,83}

$$E_{l,m_z,n} = (2l + 1 + |m_z|)\hbar\sqrt{\frac{\omega_c^2}{4} + \omega_{x,y}^2} + \frac{m_z}{2}\hbar\omega_c + \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_z, \quad (Ec.3.9)$$

donde n , l y m_z son el número cuántico principal, el asociado al momento angular y el correspondiente a la proyección de este en el eje del campo B ; ω_i con $i \in (x, y, z)$, son las frecuencias del oscilador armónico en cada una de las direcciones de confinamiento y $\omega_c = \frac{qB}{m^*}$ es la frecuencia ciclotrón de un portador bajo la acción de un campo magnético.

Así, evaluando en el estado fundamental:

$$E_{0,0,0} = \hbar\sqrt{\frac{\omega_c^2}{4} + \omega_{x,y}^2} + \frac{1}{2}\hbar\omega_z, \quad (Ec.3.10)$$

En general, si el campo aplicado no es muy grande $\omega_c < \omega_i$, por lo que, expandiendo por Taylor obtenemos:

$$E_{0,0,0} = \hbar\omega_{x,y} + \frac{\hbar\omega_c^2}{4\omega_{x,y}} + \frac{1}{2}\hbar\omega_z = E_0 + \frac{e^2 l_{x,y}^2 B^2}{8m^*} = E_0 + \alpha_d B^2, \quad (\text{Ec.3.11})$$

donde se ha empleado la definición introducida en el capítulo 1 de la extensión lateral de la función de onda $l_{x,y} = \sqrt{\frac{2\hbar}{m^*\omega_{x,y}}}$. Así, la evolución del estado fundamental de un portador confinado en un potencial tipo oscilador armónico está modulada por un confinamiento parabólico adicional en el plano lateral resultando en un aumento de la energía de dicho estado proporcional a B^2 .

Esta dependencia cuadrática (conocida como desplazamiento diamagnético) se cuantifica mediante el coeficiente diamagnético α_d . A partir de la (Ec.3.10) tenemos que $\alpha_d = \frac{e^2 l_{x,y}^2}{8m^*}$, por lo que QDs que tengan asociados a su estado fundamental funciones de onda de una mayor extensión lateral $l_{x,y}$ (y por tanto pequeñas frecuencias de confinamiento $\omega_{x,y}$) tendrán un desplazamiento diamagnético mayor. La magnitud $l_{x,y}$ está íntimamente asociada con las dimensiones laterales de las nanoestructuras.

Cuando el campo magnético es suficientemente grande, el confinamiento lateral causado por el mismo cobra importancia frente al asociado a las dimensiones de los QDs y se hace necesaria la definición de una nueva magnitud, la longitud magnética $l_B = \frac{\hbar^2}{\sqrt{|eB|}}$, obtenida sustituyendo $\omega_{x,y}$ por $\omega = \sqrt{\omega_{x,y}^2 + \omega_c^2}$ en la definición de la extensión lateral de la función de onda $l_{x,y}$.

Además de afectar al momento orbital del electrón, el campo magnético afecta al espín del mismo. El hamiltoniano que gobierna esta interacción es el conocido como hamiltoniano de Zeeman, que para el caso de un electrón:

$$\mathcal{H}_Z = g_0 \mu_B \mathbf{s} \cdot \mathbf{B} \quad (\text{Ec. 3.12})$$

El momento magnético de una electrón libre se relaciona con el espín mediante:

$$\mu_S = g_0 \mu_B \mathbf{s} \quad (\text{Ec. 3.13})$$

Donde g_0 es el factor giromagnético, $\mu_B = \frac{e}{2m} = 5.79 \cdot 10^{-5} \text{eV/T}$ es el magnetón de Bohr.

En el caso de un electrón confinado en un semiconductor, el factor giromagnético se sustituye por un factor g efectivo dependiente de la estructura electrónica. En el caso de los electrones, este factor g relaciona linealmente el campo aplicado y el desplazamiento energético Zeeman (E_Z):

$$\Delta E_{Zeeman} = g \mu_B B \quad (\text{Ec.3.14})$$

Los experimentos presentados en esta memoria estudian la PL en función del campo magnético, por tanto nos interesa comprender el efecto del campo magnético sobre un excitón. Cuando un electrón y un hueco están confinados en un QD experimentan entre sí dos tipos de interacciones, la *Coulombiana* y la de intercambio (realmente esto se puede extender a dos portadores del mismo tipo). Ambas interacciones pueden ser tratadas como perturbaciones en sistemas como los QDs de InAs/GaAs, ya que el valor estimado para la primera es del orden de 10-20 meV,^{81,84} mientras que la segunda toma valores un orden de magnitud menores.⁸⁵ La

energía de Coulomb para interacciones entre dos portadores en estados i, j se puede obtener resolviendo la integral:⁸⁶

$$E_{i,j}^C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \iint \frac{|\psi_i(r_1)|^2 |\psi_j(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2, \quad (\text{Ec. 3.15})$$

y la energía de intercambio:

$$E_{i,j}^C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \iint \frac{\psi_i(r_1)^* \psi_j(r_2)^* \psi_i(r_2) \psi_j(r_1)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2, \quad (\text{Ec. 3.16})$$

donde $\psi(r)$ son las funciones de onda y r_1 y r_2 las posiciones de los portadores. La primera integral (Ec. 3.15) representa la interacción electrostática entre los portadores. La segunda, (Ec. 3.16) no tiene una interpretación clásica, surge del principio de anti-simetrización que obliga a la función de onda total de un sistema con varias partículas a ser anti-simétrica. La interacción de intercambio cobra especial interés en sistemas bajo la acción de un campo magnético.

El hamiltoniano de Zeeman para un exciton confinado en un semiconductor:⁸⁷

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B (g_e \mathbf{S}_z - g_h \mathbf{\Sigma}_z) + \mathcal{H}_{intercambio} \quad (\text{Ec. 3.17})$$

donde g_e y g_h son los factores g del electrón y el hueco, $\mathbf{S}_z=1/2$ es el espín del electrón, $\mathbf{\Sigma}_z=1/2$ es el espín *efectivo* del hueco que asociamos formalmente los estados \mathbf{J}_z de la banda de valencia. La compleja estructura de espín de la banda de valencia tiene su origen en los enlaces atómicos del propio semiconductor. Los materiales estudiados en este trabajo son semiconductores de *bandgap* directo, es decir, el mínimo de su banda de conducción y el máximo de la de valencia de encuentran en el mismo punto de la zona de Brillouin. El enlace en un semiconductor III-V es covalente, en el que dos átomos comparten 8 electrones. Cada molécula formada cuenta con dos pares de enlaces (enlazante y antienlazante) formado por orbitales p y s . Al trasladar este alineamiento al rango del cristal obtenemos un límite superior de la banda de valencia con carácter p y un límite inferior de la banda de conducción con carácter s .⁸⁸ Este carácter p de la banda de valencia propicia que los huecos experimenten interacción espín-órbita. El espín del hueco se acopla al momento magnético del mismo exigiendo la definición de un nuevo número cuántico $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{s}$. El momento angular de la banda de valencia es $\mathbf{L}=1$, por lo que $\mathbf{J}=3/2, 1/2$. Podemos desechar $\mathbf{J}=1/2$ correspondiente a la subbanda split-off, ya que se trata de un nivel muy profundo poco poblado por huecos. El estado cuántico $\mathbf{J}_z=3/2$ está degenerado, dando lugar a los estados para el hueco pesado ($J_z=\pm 3/2$) y los estados para el hueco ligero ($J_z=\pm 1/2$), de los que solo tendremos en cuenta los primeros, por ser energéticamente más favorables.⁸⁹

De esta forma, volviendo a la base $(\mathbf{S}_z, \mathbf{\Sigma}_z)$ los estados posibles son:

$$\psi_1 = |1/2, -1/2\rangle, \quad \psi_2 = |-1/2, 1/2\rangle \quad (\text{Ec. 3.18.a})$$

$$\psi_3 = |1/2, 1/2\rangle, \quad \psi_4 = |-1/2, -1/2\rangle \quad (\text{Ec. 3.18.b})$$

En ausencia de campo magnético estos estados están separados por el término de intercambio en dos dobletes $\psi_{1,2}$ y $\psi_{3,4}$, caracterizados por estar formados por espines

‡ Esta relación entre el carácter de los orbitales atómicos y bandas solo es válida en el punto Γ de la zona de Brillouin.

paralelos o antiparalelos. Ambos dobletes se desdoblan al aplicar un campo magnético perpendicular. La energía de este desdoblamiento viene definida por:

$$\Delta E_{1-2} = (g_e + g_h)\mu_B B \quad (\text{Ec. 3.19.a})$$

$$\Delta E_{3-4} = (g_e - g_h)\mu_B B \quad (\text{Ec. 3.19.b})$$

Las configuraciones anti-paralelas cumplen las reglas de selección, de forma que la aniquilación de excitones en el estado ψ_1 (ψ_2) generará luz circularmente polarizada σ^+ (σ^-), mientras que la aniquilación radiativa de los estados ψ_3 y ψ_4 no está permitida. De esta forma, la transición excitónica dominante en un semiconductor, entre la banda de conducción y la de hueco pesado, presenta un desplazamiento Zeeman con factor $g=g_e+g_h$.

Diversos autores han observado un alejamiento del comportamiento lineal del desplazamiento Zeeman en el límite de alto campo magnético,^{87,90} debido a la mezcla de los estados excitónicos. Si bien no se han observado estos efectos en los experimentos realizados para la elaboración de esta memoria, señalamos este aspecto pues será útil durante la discusión del siguiente capítulo.

3.4.2.2 Evolución del espectro de fotoluminiscencia de Puntos Cuánticos de InAsSb/GaAs bajo la acción de un campo magnético.

Los experimentos de magneto-PL presentados en este apartado se han llevado a cabo en colaboración con la Dr. J. Bokland, en el laboratorio de alto campo magnético (HMFL), Universidad de Nijmegen, Holanda. Estos experimentos se han realizado en tres muestras con QDs de InAs expuestos a tres presiones de Sb distintas ($P_{Sb}=2.0 \cdot 10^{-7}$ mbar, $P_{Sb}=8.0 \cdot 10^{-7}$ mbar y $P_{Sb}=3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar) antes de ser recubiertos con GaAs. Durante la exposición a Sb de las tres epitaxias se ha mantenido la corriente del *Cracker* de Sb en 4 A.

La PL de de estos tres conjuntos de QDs se registró entre $B=0$ T y $B=30$ T a intervalos de 0.5 T. La PL se excitó empleando un haz láser de longitud de onda $\lambda_{exc}=532$ nm focalizado a un área iluminada de radio 10 μm , a una temperatura $T=4.2$ K. El sistema de medida del laboratorio de óptica del HMFL permite medir las dos polarizaciones circulares σ^- y σ^+ independientemente, situando una lámina retardadora $\lambda/4$ y un polarizador con sus ejes a 45° . Detalles del sistema experimental se pueden encontrar en la sección 2.4.3 de esta memoria.

Midiendo las dos polarizaciones podemos obtener de forma sencilla los coeficientes que caracterizan el comportamiento de los niveles de un QD bajo la acción de un campo magnético α_d y g . A partir de la (Ec 3.11.) se obtiene:

$$\frac{E(\sigma^+) + E(\sigma^-)}{2} - E_0 = \alpha_d B^2, \quad (\text{Ec. 3.20})$$

El primer sumando elimina la contribución del desplazamiento Zeeman, por lo que mediante un ajuste parabólico a la evolución de la energía con el campo magnético se obtendrá α_d .

Así mismo, de la (Ec. 3.14) se obtiene:

$$g_{ex} = \frac{E(\sigma^+) - E(\sigma^-)}{\mu_B B} \quad (\text{Ec. 3.21})$$

Permitiendo obtener de forma sencilla el factor g a partir de las energías de emisión en las polarizaciones σ^- y σ^+ .

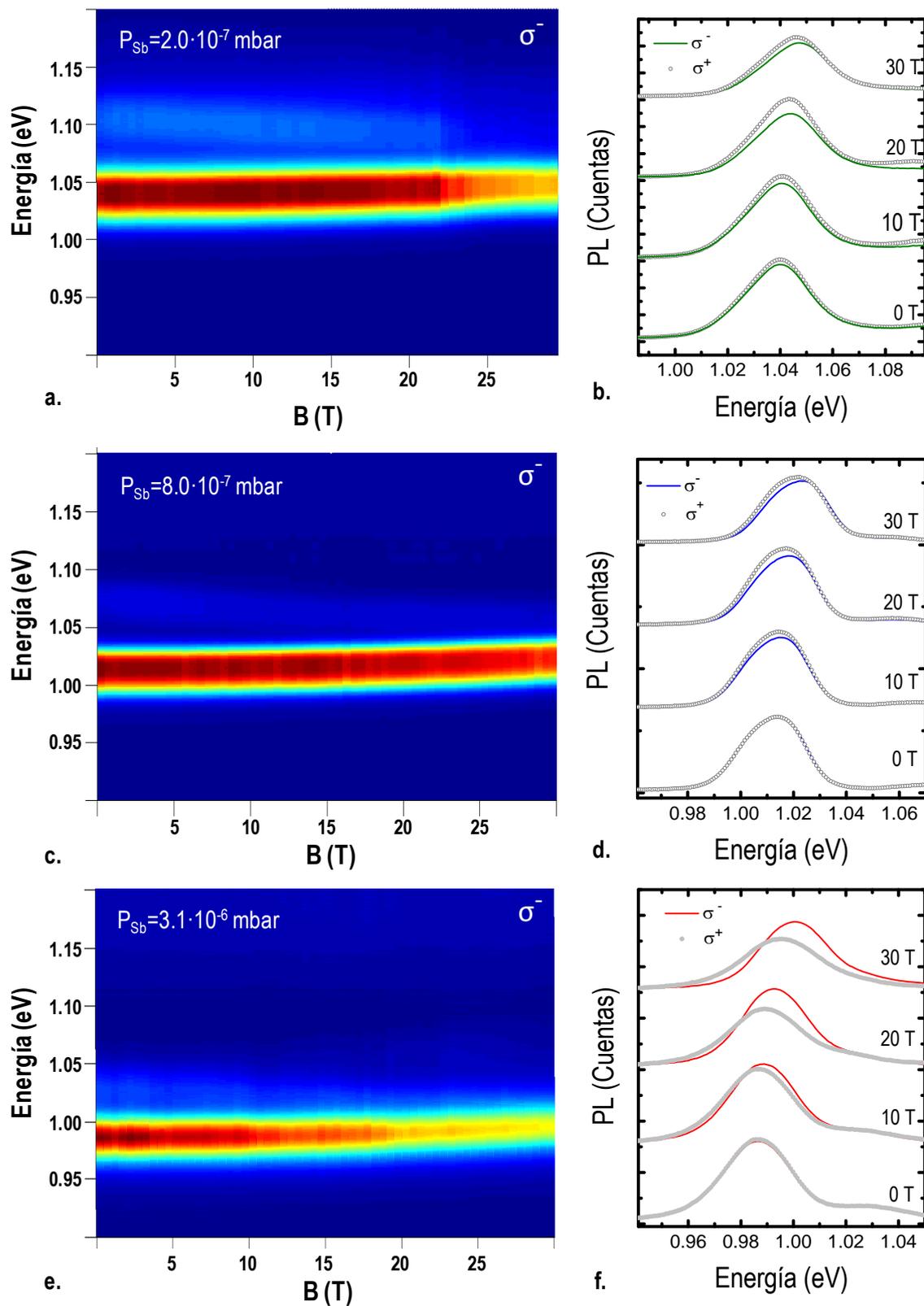


Figura 3.26: Espectros de PL de las tres muestras caracterizadas medidos en ambas polarizaciones. La presión de Sb a la que han sido expuestas las nanoestructuras aparece en la parte superior de cada figura. En las graficas a, c y e se muestran todos los espectros medidos en la polarización σ^- . Los espectros (b, d, f) muestran los espectros de PL en $B=0, 10, 20$ y 30 T. Las curvas se han desplazado en la dirección vertical para ofrecer una mayor claridad.

En la figura 3.26 (a, c y e) se presentan todos los espectros registrados en polarización σ^- en las tres epitaxias estudiadas. La escala de colores indica la intensidad de la transición óptica (de azul-baja a rojo-alta). Los cambios bruscos en esta intensidad se deben a pérdidas de alineamiento del sistema de medida debido a la enorme intensidad de los campos magnéticos empleados en el experimento. Para mayor claridad también se presentan por separado los espectros obtenidos en $B=0, 10, 20$ y 30 T mostrando esta vez los espectros obtenidos registrando la luz circularmente polarizada en ambas direcciones [Fig. 3.26. b,d,f].

Las dos polarizaciones se mueven hacia energías más altas debido al desplazamiento diamagnético. Cualitativamente se observa que la muestra expuesta a un flujo de Sb de presión más alta ($P_{Sb}=3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar) sufre un desplazamiento hacia mayores energías mucho más acentuado que las muestras expuestas a menor presión de Sb. Tratando de cuantificar este comportamiento hemos ajustado mediante curvas *Gaussianas* los espectros de PL en el rango de campo magnético medido (0-30T) en ambas polarizaciones. Las energías obtenidas mediante dicho del ajuste se muestran en la figura 3.27 junto al desplazamiento diamagnético calculado mediante la expresión expuesta en la (Ec. 3.20) y desplazado hasta hacerlo coincidir con las respectivas energía en $B=0$ T.

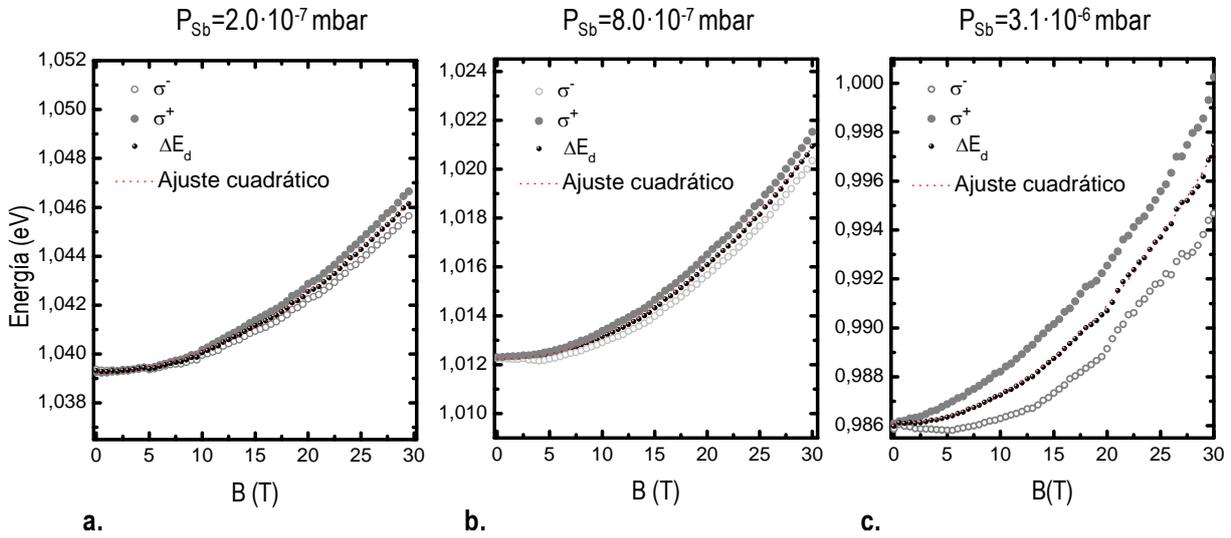


Figura 3.27: Evolución de la energía del estado fundamental de QDs de InAs expuestos a diferentes presiones de Sb (indicadas en la parte superior de cada figura). La anchura de la ventana energética representada es la misma en las gráficas a, b y c con objeto de facilitar la comparación entre los respectivos desplazamientos diamagnéticos.

La inspección de la figura 3.27 indica que tanto el desplazamiento diamagnético como el desplazamiento Zeeman son mucho más notables en la muestra expuesta a la mayor presión de Sb. Los datos obtenidos (factor g , coeficiente diamagnético, desplazamiento Zeeman y desplazamiento diamagnético) aparecen resumidos en la Tabla 3.2.

La relación entre el coeficiente diamagnético y la longitud de decaimiento de la función de onda obtenida anteriormente ($\alpha_d = \frac{e^2 l_{xy}^2}{8m^*}$), indica que la incorporación de Sb en el QD de InAs, induce al aumento de l_{xy} .

Comparando el factor g_{ex} obtenido a partir de la energía de las polarizaciones circulares σ^- y σ^+ con los existentes en la literatura encontramos que el valor medido para la muestra con mayor cantidad de sb ($g_{ex} = -2.84$) se encuentra en un punto intermedio entre el reportado para QDs de GaSb ($g_{ex} = -3.7$),⁹¹ y los presentados por Nakaoka et al.⁹² para QDs de InAs (valores de g_{ex} entre -1 y -2), cercanos a los valores reportados por el mismo autor para QDs de InGaAs (valores de g_{ex} entre -2 y -3). Más sorprendente que estos valores resulta la importante variación

de los mismos al aumentar la presión de Sb. Estos aspectos se discutirán en el siguiente apartado.

P_{Sb}	$2.0 \cdot 10^{-7}$ mbar	$8.0 \cdot 10^{-7}$ mbar	$3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar
g_{ex}	-0.654 ± 0.005	-0.624 ± 0.008	-2.841 ± 0.024
α_d ($\mu\text{eV}/\text{T}^2$)	7.76 ± 0.09	9.93 ± 0.07	12.68 ± 0.19
ΔE_{Zeeman} (meV)	1.02	0.95	5.22
ΔE_d (meV)	6.84	8.78	11.42

Tabla 3.2 Valores obtenidos para el factor g_{ex} , coeficiente diamagnético, desplazamiento Zeeman y desplazamiento diamagnético

Al aumentar la potencia de excitación observamos la evolución de los estados excitados en función del campo magnético. Este tipo de experimentos permite observar la estructura electrónica completa de los QDs, dada la capacidad del campo magnético de romper la degeneración de los diferentes estados.

En la figura 3.28 se presentan los datos experimentales (la intensidad sigue la misma escala de colores que la figura 3.26) superpuestos a los máximos obtenidos mediante ajuste *Gaussiano*. El ensanchamiento no homogéneo de los espectros implica el solapamiento de las señales de los distintos estados. Esto unido a los cambios en la intensidad debidos a la pérdida de alineamiento del sistema experimental influye negativamente en la calidad del ajuste. Al aumentar el campo se observa el desplazamiento hacia el azul del estado s , así como el desdoblamiento del estado p , degenerado en $B=0\text{T}$, en dos estados de momento angular $m_z = -1, 1$

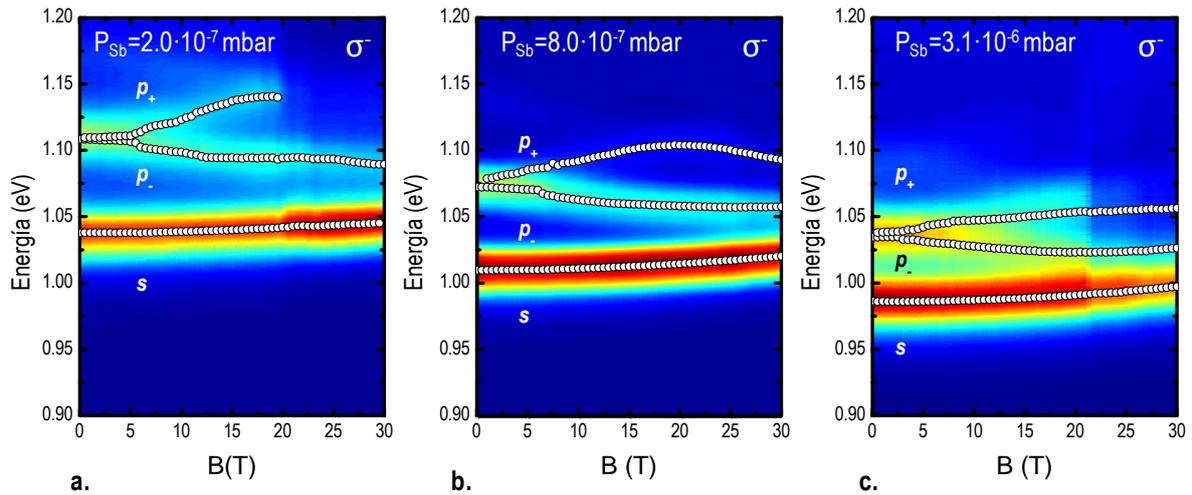


Figura 3.28: Evolución de los estados s y p en función del campo magnético. Los datos experimentales (en escala de color) obtenidos en la polarización σ^- se han superpuesto a los valores de los máximos de energía obtenidos tras el ajuste *Gaussiano* de los espectros.

Podemos asumir que la evolución de la energía de los excitones confinados en los diferentes estados sigue un diagrama Fock-Darwin.[§] Para extender el modelo Fock-Darwin a excitones neutros introducimos la masa reducida electrón-hueco, definida como:⁹³

$$\frac{1}{\mu^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}, \quad (\text{Ec. 3.22})$$

en la frecuencia ciclotrón ($\omega_c = \frac{eB}{\mu^*}$). De la ecuación (Ec. 3.9) se puede obtener, evaluando la energía de los estados p ($n=1, l=1, m_z=\pm 1$) la diferencia energética entre los estados p_+ y p_- ($m_z=1$ y $m_z=-1$ respectivamente):

$$E(p_+) - E(p_-) = \hbar\omega_c = \hbar \frac{eB}{\mu^*}, \quad (\text{Ec. 3.23})$$

así, evaluando la diferencia energética entre los estados p_+ y p_- para un valor del campo magnético aplicado se puede estimar el valor de μ^* en los QDs de InAs expuestos a diferentes presiones de Sb. En los tres casos se observa el desdoblamiento del estado p , degenerado en $B=0T$, en dos estados de momento angular $m_z=-1, 1$. Al aumentar el campo magnético el ajuste se aleja del desdoblamiento lineal predicho por la (Ec. 3.9) debido a interacciones con otros estados por lo que hemos escogido un valor del campo $B=15 T$ para calcular μ^* . Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 3.3 ($m_0= 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, masa del electrón libre).

P_{Sb}	$2.0 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$	$8.0 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$	$3.1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$
μ^*	$0.04 m_0$	$0.056 m_0$	$0.082 m_0$

Tabla 3.3 Valores obtenidos para la masa reducida electrón-hueco a partir de la diferencia energética de los estados p_+ y p_- .

	m_e/m_0	m_h/m_0
GaAs	0,063	0,51
InAs	0,023	0,41
GaSb	0,041	0,4
InSb	0,014	0,43

Tabla 3.4 Masas efectivas de electrones y huecos para los compuestos binarios III-V.

En la tabla 3.4 se presentan los valores de masa efectiva para los compuestos binarios de interés. Dado que las masas efectivas de los huecos son un orden de magnitud mayores que las de los electrones, μ^* viene dado principalmente por la masa efectiva del electrón. Al comparar los valores experimentalmente medidos con los presentados en la tabla 3.4 es importante tener en cuenta que la tensión compresiva debida a las diferencias de parámetro de red con la matriz de

[§] Trabajos recientes reportan una estructura más compleja, debida al anteriormente mencionado carácter p de la banda de valencia, que exigen modelos más sofisticados. Ver por ejemplo referencia [81]. Nos hemos apoyado en un modelo más sencillo ya que esos fenómenos queda fuera del objetivo de este trabajo

GaAs aumenta la masa efectiva tanto de electrones como de huecos de forma bastante significativa con respecto a los valores dados en la tabla 3.4.

3.4.3 Discusión y conclusiones

A lo largo del apartado 3.4 se han presentado los resultados obtenidos mediante distintas técnicas de caracterización óptica. Para simplificar la interpretación de los resultados, no se van a tener en cuenta los posibles cambios de tamaño en las nanoestructuras al variar el contenido de Sb. Partimos de esta aproximación en base a los tamaños medidos por TEM presentados en la sección 3.3.1 de este capítulo. Pese a que la inspección de la superficie mediante AFM evidenciase cambios en las dimensiones y densidad de superficial de nanoestructuras, el estudio estructural de los QDs tras el proceso de recubrimiento indicaba que las dimensiones de los QDs (~ 9.4 nm de altura y ~ 20 nm de diámetro en la base) permanecían prácticamente constantes al

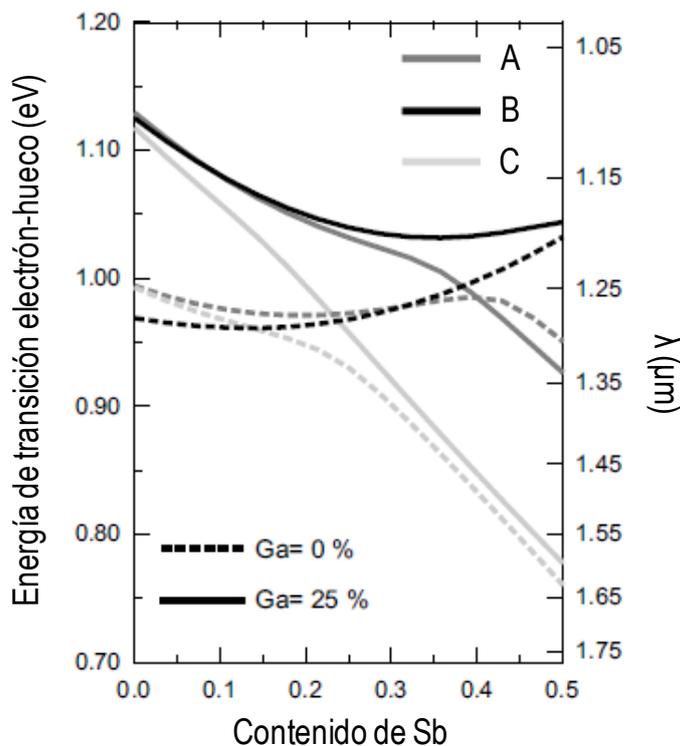


Figura 3.29 Energía de transición electrón-hueco para QDs de $\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaAs}$ (líneas sólidas) y $\text{InAs}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaAs}$ (líneas de puntos). La escala de grises indica el conjunto de parámetros empleado para el cálculo (A, B y C). La imagen ha sido cedida por el Dr. Llorens.

desplazamiento hacia el azul finalizando nuevamente con otro desplazamiento hacia energías más pequeñas. Tratando de comprender este comportamiento nos hemos apoyado en cálculos mediante el método $k \cdot p$ 8×8 realizados por el Dr. Llorens.⁹⁴ El modelo, resuelto con la ayuda del software nextnano++,⁹⁵ consiste en calcular las transiciones electrón-hueco entre la banda de conducción y la de valencia en QDs de $\text{GaInAs}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaAs}$ en función de la concentración y de Sb. En este modelo no se ha tenido en cuenta la atracción *Coulombiana* entre electrón y hueco (~ 20 meV en QDs de InAs/GaAs).⁸⁶ En el cálculo se ha introducido el efecto de la tensión

al variar la presión de Sb (no ha de tenerse en cuenta la muestra de referencia, que si presentaba una diferencia de tamaño en las medidas TEM). También es necesario hacer notar que estamos extendiendo estas medidas a un rango de exposición al Sb superior al estudiado por TEM, asumiendo el error que eso pueda incluir en nuestra discusión.

Al aumentar la presión de Sb a la que se exponen los QDs distintas características de su luminiscencia cambian sensiblemente. La intensidad, energía, energía de activación, posición de los estados excitados y respuesta a la acción de magnético se ven afectadas por la exposición a Sb.

La energía de emisión sufre un desplazamiento hacia el rojo, seguido de un

minimizando la energía elástica causada por la diferencia de parámetro de red con la matriz de GaAs para cada concentración de Sb. El problema se ha resuelto tomando las constantes de los materiales del trabajo de Vurgaftman *et al.* excepto los relativos a la discontinuidad en la banda de valencia (*Valence Band Offsets, VBO*).⁹⁶ La alta dispersión de estos valores presente en la literatura se ha incluido en el trabajo, repitiendo el cálculo con los VBO propuestos por Vurgaftman *et al.*⁹⁶, Wei *et al.*⁹⁷ y Li *et al.*⁹⁸ Nos referiremos a estos trabajos como A, B y C respectivamente. Los resultados de este cálculo se presentan en la figura 3.29. En ella se reproduce el comportamiento de la energía medido en los experimentos de PL en función de la presión de Sb. En los tres cálculos se observa un desplazamiento hacia el rojo de la energía de los QDs para pequeñas concentraciones de Sb, seguido de un desplazamiento hacia el azul (B) o bien una disminución de la pendiente de desplazamiento hacia el rojo (A y C) al aumentar la concentración de Sb. Todos los cálculos predicen una transición hacia un alineamiento tipo II, si bien al escoger los parámetros B esta transición ocurre a concentraciones superiores a $y=0.5$. Para el caso de QDs con un 25% de Ga las transiciones ocurren en $y=0.4$ (A) e $y=0.15$ (C). El lector interesado en los cálculos puede consultar la referencia [94].

El comportamiento de la energía de PL parece indicar un aumento de la concentración de Sb en los QDs al aumentar la presión de Sb del flujo al que son expuestas, como prueba el alineamiento tipo II de la muestra expuesta a [$P_{Sb}= 4.4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $Crack_{Sb}:6$ Å].

Este aumento de concentración de Sb afectará de forma diferente a electrones y huecos. La baja afinidad electrónica del Sb contrasta con la profundidad del confinamiento de los huecos medida en compuestos como el GaSb.⁹⁹ Al aumentar la concentración de Sb, el hueco quedará confinado más profundamente mientras que la barrera para el electrón disminuye. Esto explicaría el aumento de un orden de magnitud de la PL a temperatura ambiente en comparación con los QDs de InAs al emplear presiones moderadas de Sb, ya que el confinamiento menos profundo de los huecos en los QDs sin Sb es típicamente el factor que limita la intensidad de la PL a temperatura ambiente.¹⁰⁰

Al aumentar aún más la concentración de Sb, la barrera de potencial para electrones disminuye, aumentando el escape térmico de electrones y pasando este a ser el factor limitante a la emisión de PL. Esta imagen es consecuente con la evolución de la intensidad de la PL mostrada en la figura 3.19 y las energías de activación calculadas en la figura 3.20. La concentración de los estados electrónicos y su posterior deslocalización podrían explicar la distribución de los estados excitados identificada mediante PL bajo alta potencia de excitación y PLE.

Los cambios en el factor g_{ex} de los QDs se relacionan en la literatura con cambios en la composición, tensión y dimensiones de los QDs. El aumento observado en el factor g_{ex} obtenido para los QDs expuestos a la mayor presión de Sb no puede ser explicado en base a cambios de tamaño, ya que las imágenes TEM indican variaciones pequeñas de tamaño en un amplio rango de concentraciones de Sb, por lo que estos cambios son una evidencia más de la formación de compuestos de Sb dentro de las nanoestructuras.

La evolución del coeficiente diamagnético, considerando el hueco profundamente confinado, parece confirmar la deslocalización de los electrones a medida que aumenta la presión de flujo de Sb al que son sometidas las muestras. El coeficiente α_d está relacionado con la longitud de decaimiento de la función de onda según: $\alpha_d = \frac{e^2 l_{xy}^2}{8\mu^*}$, evaluando el valor de l_{xy} empleando los valores obtenidos para α_d y μ^* obtenemos los valores expuestos en la Tabla 3.4.

P_{Sb}	$2.0 \cdot 10^{-7}$ mbar	$8.0 \cdot 10^{-7}$ mbar	$3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar
l_{xy}	5.37 nm	6.08 nm	6.88 nm

Tabla 3.4. Valores de la longitud de decaimiento de la función de onda excitónica.

Estos resultados prueban cierto grado de deslocalización del excitón al aumentar el contenido de Sb, tal y como predicen los cálculos de la referencia [94].

- ¹ D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures* (Chichester: Wiley, Chichester, 1999).
- ² P. Michler, *Single Quantum Dots, Fundamentals, Applications and New Concepts* (Springer-Verlag Berlín, 2003)
- ³ V.M. Ustinov, N.A. Maleev, A.E. Zhukov, A.R. Kovsh, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2815.
- ⁴ D. Guimard, M. Ishida, N. Hatori, Y. Nakata, H. Sudo, T. Yamamoto, H. Sugawara, Y. Arakawa, *IEEE Photonics Technology Letters*, 20 (2008) 10
- ⁵ P. Howe, B. Abbey, E. C. Le Ru, R. Murray and T. S. Jones, *Thin Solid Films* 464, 225-228 (2004).
- ⁶ F. Briones, L. González and A. Ruiz *Appl. Phys. A* 49 (1989).
- ⁷ F. Briones and A. Ruiz, *Journal of Crystal Growth* 11, 194-199 (1991).
- ⁸ R. P. Mirin, J. P. Ibbetson, K. Nishi, A. C. Gossard, J. E. Bowers, *Appl. Phys. Lett.* 67, 3795 (1995).
- ⁹ D. L. Huffaker and D. G. Deppe, *Appl. Phys. Lett.* 73, 520 (1998).
- ¹⁰ T. J. Krzyzewski and T. S. Jones, *Appl. Phys. Lett.* 96, 668 (2004).
- ¹¹ E. C. Le Ru, P. Howe, T. S. Jones, and R. Murray, *Phys Rev. B* 67, 165303, (2003).
- ¹² K. Nishi, H. Saito, S. Sugou, and J. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1111 (1999).
- ¹³ H. Y. Liu, M. Hopkinson, C. N. Harrison, M. J. Steer, R. Firth, I. R. Sellers, D. J. Mowbray, and M. S. Skolnick, *J. Appl. Phys.* 93, 2931 (2003).
- ¹⁴ A. Bosacchi, P. Frigeri, S. Franchi, P. Allegri, and V. Avanzini, *J. Cryst. Growth* 175/176, 771 (1997).
- ¹⁵ M. V. Maximov, A. F. Tsatsul'nikov, B. V. Volivk, D. S. Sizov, Yu. M. Shernyakov, I. N. Kaiander, A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, S. S. Mikhrin, V.M. Ustinov, Zh. I. Alferov, R. Heitz, V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, D. Bimberg, Yu. G. Musikhin, and W. Neumann, *Phys. Rev. B* 62, 16671 (2000).
- ¹⁶ V. M. Ustinov, N. A. Maleev, A. E. Zhukov, A. R. Kovsh, A. Yu. Egorov, A. V. Lunev, B. V. Volovik, I. L. Krestnikov, Yu. G. Musikhin, N. A. Bert, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, N. N. Ledentsov, and D. Bimberg, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2815 (1999)
- ¹⁷ N.N. Ledentsov, A.R. Kovsh, A. E. Zukov, N.A. Malev, S.S. Mikhrin, A.P. Vasilev, E.S. Semenova, M.V. Maximov, Yu. M. Shernyakov, N.V. Kryzanovskaya, V.M. Ustinov, D. Bimberg, *Electron. Lett.* 39 1126 (2003)
- ¹⁸ E. C. Le Ru, P. Howe, T. S. Jones, R. Murray, *Phys. Status Solidi C* 0, 4013 (2004)
- ¹⁹ J. Tatebayashi, M. Nishioka, and Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* 78, 3469 (2001).
- ²⁰ M Weyers, M. Sato, H. Ando *Japan. J. Appl. Phys.* 31 L853 (1992).
- ²¹ W Shan, K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, J. W. Ager, E E Haller *J. Phys.: Condens. Matter* 16 S3355 (2004)
- ²² M. Sopenan, H. P. Xin, C. W. Tu, *Appl. Phys. Lett.* 76, 994 (2000).
- ²³ R. Gargallo-Caballero, A. Guzmán, J. Miguel-Sánchez, A. Hierro, E. Muñoz, *Mater. Sci. Engi. B* 147, 118 (2007).
- ²⁴ I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Rahm-Mohan, *J. of Appl. Phys.* 89, 5815 (2001).
- ²⁵ L. Cuadra, A. Marti, A. Luque, *Phys. E* 14, 162-165. (2002).
- ²⁶ M.C. Righi, R. Magri,, C.M. Bertoni. *Phys. Rev. B*, 71, 075323 (2005).
- ²⁷ L. J. Whitman, P. M. Thibado, S. C. Erwin, B. R. Bennett, B. V. Shanabrook. *Phys. Rev. Lett.* 79, 693 (1997).
- ²⁸ Diego Alonso-Álvarez, Benito Alén, Jorge M. García, José M. Ripalda, *Appl. Phys. Lett.* 91, 263103 (2007).

- ²⁹ R. Timm, A. Lenz, H. S. Eisele, L. Ivanova, M. Dähne, G. Balakrishnan, D. L. Huffaker, I. Farrer, D. A. Ritchie, *J. Vac. Sci. Tech. B* 26, 1492 (2008).
- ³⁰ J. Steinshneider, J. Harper, M. Weiner, C.-H. Lin, S. S. Pei, D. H. Chow, *Phys. Rev. Lett.* 85, 4562 (2000).
- ³¹ http://en.wikipedia.org/wiki/Atom_probe
- ³² R. Timm, H. Eisele, A. Lenz, L. Ivanova, G. Balakrishnan, D. L. Huffaker, and M. Dahne, *Phys. Rev. Lett.* 101, 256101 (2008).
- ³³ M. Kudo, T. Nakaoka, S. Iwamoto, Y. Arakawa, *Jap. J. Appl. Phys.* 44, L45 (2005).
- ³⁴ K. Pötschke, L. Müller-Kirsch, R. Heitz, R. L. Sellin, U. W. Pohl, D. Bimberg, N. Zakharov, P. Werner, *Physica E*, 21, 606-610 (2004).
- ³⁵ Y. Sun, S. F. Cheng, G. Chen, R. F. Hicks, J. G. Cederberg, . M. Biefeld, *J. Appl. Phys.* 97, 053503 (2005).
- ³⁶ D. Guimard, M. Nishioka, S. Tsukamoto, Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* 89, 183124 (2006).
- ³⁷ J. He, C. J. Reyner, B. L. Liang, K. Nunna, D. L. Huffaker, N. Pavarelli, K. Gradkowski, T. J. Ochalski, G. Huyet, V. G. Drogan, Yu. I. Mazur, and G. J. Salamo, *Nanoletters* (2010).
- ³⁸ J. Rihani, V. sallet, H. J. Christophe, M.-Oueslati, R. Chtourou, *Physica E* 40, 550 (2008).
- ³⁹ K. Akahane, N. Yamamoto, N. Ohtani, *Physica E*, 21, 295 (2004)
- ⁴⁰ Y. Liu, M. J. Steer, T.J. Badcock, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, P. Navaretti, K. M. Groom, M. Hopkinson, R. A. Hogg, *Appl. Phys. Lett.* 86, 143108 (2005).
- ⁴¹ J. M. Ripalda, D. Granados, Y. González, A. M. Sánchez, S. I. Molina, J. M. García,, *Appl. Phys. Lett.* 87, 202108 (2005)
- ⁴² H. Y. Liu, M. J. Steer, T. J. Badcock, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, F. Suarez, J. S. Ng, M. Hopkinson, J. P. R. David, *J. of Appl. Phys.* 99, 046104 (2006).
- ⁴³ J. M. Ulloa, R. Gargallo-Caballero, M. Bozkurt, M. del Moral, A. Guzmán, P. M. Koenraad, and A. Hierro, *Phys. Rev B* 81, 165305 (2010).
- ⁴⁴ J. M. Ulloa, I. W. D. Drouzas, P. M. Koenraad, D. J. Mowbray, M. J. Steer, H. Y. Liu, and M. Hopkinson: *Appl. Phys. Lett.* 90, 213105 (2007).
- ⁴⁵ V. Haxha, I. Drouzas, J. M. Ulloa, M. Bozkurt, P. M. Koenraad, D. J. Mowbray, H. Y. Liu, M. J. Steer, M. Hopkinson, and M. A. Migliorato, *Phys. Rev. B* 80, 165334 (2009).
- ⁴⁶ S. I. Molina, A. M. Sánchez, A. M. Beltrán, D. L. Sales, T. Ben, M. F. Chisholm, M. Varela, S. J. Pennycook, P. L. Galindo, A. J. Papworth, P. J. Goodhew, J. M. Ripalda, *Appl. Phys. Lett.* 91, 263105 (2007).
- ⁴⁷ J. M. Ripalda, D. Alonso-Álvarez, B. Alén, A. G. Taboada, J. M. García, Y. González, and L. González, *Appl. Phys. Lett.* 91, 012111 (2007).
- ⁴⁸ A.S.Bracker, M.J. Yang, B.R. Bennet, J.C. Culbertson, W.J. Moore, *Journal of Crystal Growth* 220, 384-392, (2000)
- ⁴⁹ G. A. Narvaez, G. Bester, and A. Zunger, *J. Appl. Phys.* 98, 043708 (2005).
- ⁵⁰ José M. Llorens, PhD Thesis, Universitat de Valencia (2006).
- ⁵¹ R. Beanland, *Microscopy Today* Jan/Feb, p. 29, (2003).
- ⁵² E. G. Bithell and W. M. Stobbs, *J. Appl. Phys.* 69, 2149 (1991).
- ⁵³ R. Beanland, *Ultramicroscopy* 102 115 (2005).
- ⁵⁴ P. Offermans, P.M. Koenraad, J.H. Wolter, K. Pierz, M. Roy, P. A. Maksym. *Phys. Rev. B*, 72, 165332 (2005).
- ⁵⁵ D.M. Bruls, J.W.A.M Vugs, P.M. Koenraad, H.W.M. Salemink , J.H. Wolter, M. Hopkinson, M.S. Skolnick, F. Long, S.P.A. Gill. *Appl. Phys. Lett.* 81, 1708 (2002).
- ⁵⁶ R. Timm, H. Eisele, A. Lenz, S. K. Becker, J. Grabowski, T.-Y. Kim, L. Müller-Kirsch, K. Pötschke, U. W. Pohl, D. Bimberg, M. Dähne, *Appl. Phys. Lett.* 85, 5890 (2004).
- ⁵⁷ A.J. Schell- Sorokin, R.M. Tromp. *Phys. Rev Lett.* 64, 1039, (1990).
- ⁵⁸ I. Fernandez Martínez, J.L. Costa Kramer, F. Briones. *J. Appl. Phys.* 103, 11 113902 (2008).
- ⁵⁹ J.M. García, J. P. Silveira, F. Briones. *Appl. Phys. Lett.* 77, 409 (2000).
- ⁶⁰ S. Adachi, "Properties of Group IV, III-V, and II-VI Semiconductors", John Wiley&Sons, (2005).
- ⁶¹ A. M. Sanchez, A. M. Beltran, R. Beanland, T. Ben, M. H. Gass, F. de la Peña, M. Walls, A. G. Taboada, J. M. Ripalda, and S. I. Molina, *Nanotechnology* 21 145606 (2010).
- ⁶² D. Fuster, M. U. González, Y. González, L. González, *Surf. Sci.* 600, 23 (2006).

- ⁶³ M. U. González, L. González, J. M. García, Y. González, J. P. Silveira, F. Briones, *Microelectron. J.* 35 13 (2004).
- ⁶⁴ J.P. Silveira, F. Briones, *Journal of Crystal Growth* 201/202 (1999).
- ⁶⁵ L. -W. Wang, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 53, 9579 (1996).
- ⁶⁶ T. J. Krzyzewski and T. S. Jones, *J. Appl. Phys.*, 96, 0021-8979 (2004).
- ⁶⁷ M. Geller, C. Kapteyn, L. Müller-Kirsch, R. Heitz, and D. Bimberg. *Appl. Phys. Lett.* 92, 16 (2008).
- ⁶⁸ W. Lei, M. Offer, A. Lorke, C. Notthoff, C. Meier, O. Wibbelhoff, A.D. Wieck, *Appl. Phys. Lett.* 82, 193111 (2003).
- ⁶⁹ T. Hanada, H. Totsuka, T. Yao. *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 1878-1881, (2001).
- ⁷⁰ C. Pryor, J. Kim, L. W. Wang, A. J. Williamson, and A. Zunger. *J. Appl. Phys.* 83, 2548 (1998).
- ⁷¹ P.D. Brewer, D. H. Chow, and R.H. Miles, *J. vac. Sci. tech.. B* 14 (3), p. 2332 (1996).
- ⁷² M. Bayer, O. Stern, P. Hawrylak, S. Fafard, A. Forchel, *Nature* 405, 923 (2000).
- ⁷³ S. Raymond, X. Guo, J. L. Merz, S. Fafard, *Phys. Rev. B* 59, 7624 (1999).
- ⁷⁴ <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/bandstr.html#Temperature>
- ⁷⁵ E. Hal Bogarbus, H. Barry Bebb, *Phys. Rev.* 176, 3 (1968).
- ⁷⁶ Hatami, M. Grundmann, N. N. Ledentsov, F. Heinrichsdorff, R. Heitz, J. Böhrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov, *Phys. Rev. B* 57, 4635 (1998).
- ⁷⁷ K. Suzuki, R. A. Hogg, and Y. Arakawa, *J. Appl. Phys.* 85, 8349 (1999).
- ⁷⁸ C Y. Jin, H. Y. Liu, S. Y. Zhang, Q. Jiang, S. L. Liew, M. Hopkinson, T. J. Badcock, E. Nabavi, and D. J. Mowbray, *Appl. Phys. Lett.* 91, 021102 (2007).
- ⁷⁹ A. Babinski, G. Ortner, S. Raymond, M. Potemski, m. Bayer, W. Sheng, P. Hawrylak, Z. Wasilevsky, S. Fafard, A. Forchel, *Phys. Rev. B*, 74, 075310 (2006).
- ⁸⁰ A. Kuther, M. Bayer, and A. Forchel, A. Gorbunov, V. B. Timofeev, F. Schäfer, J. P. Reithmaier, *Phys. Rev. B* 58, R7508 (1998).
- ⁸¹ J. H. Blokland, f. J. P. Wijnjen, P. C. M. Christianen, E. L. Tato, U. Zeitler, J. C. Maan, *Phys. Rev. B* 75, 233305 (2007).
- ⁸² V. Fock, *Z Phys.* 47, 446 (1928).
- ⁸³ C. Darwin, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 27, 86 (1930).
- ⁸⁴ B. T. Miller, W. Hansen, S. Manus, r. J. Luyken, A. Lorke, J. P. Kotthaus, S. Huant, G. Medeiros-Ribeiro, P. M. Petroff, *Phys. Rev. B*, 56, 6764 (1997).
- ⁸⁵ R. J. Warburton, C. Schäflein, D. Haft, F. Bickel, A. Lorke, K. Karrai, J. M. Garcia, W. Schoenfeld, P. M. Petroff, *Nature*, 405, 927 (2000)
- ⁸⁶ R. J. Warburton, B. T. Miller, C. S. Dürr, C. Bödefeld, K. Karrai, J. P. Kotthaus, *Phys. Rev. B* 58, 16221 (1998).
- ⁸⁷ N. J. Traynor, R. T. Harley, R. J. Warburton, *Phys. Rev. B* 51, 7361 (1995).
- ⁸⁸ M. Fox, *Optical Properties of Solids*, (Oxford University Press, 2003).
- ⁸⁹ M. Bayer, G. Otner, O. Stern, A. Kuther, A. A. Gorbunov, A. Forchel, P. Hawrylak, S. Fafard, K. Hinzer, T. L. Reinecke, S. N. Walk, J. P. Reithmaier, F. Klopff, F. Schäfer, *Phys. Rev. B*, 65, 195315 (2002).
- ⁹⁰ G. E. W. Bauer, T. Ando, *Phys. Rev. B* 37, 3130 (1998).
- ⁹¹ Tomohiko Satoa, Toshihiko Nakaoka, Makoto Kudob, Yasuhiko Arakawa, *Physica E*, 32, 152 (2006).
- ⁹² T. Nakaoka, T. Saito, J. Tatebayashi, Y. Arakawa, *Phys. Rev. B*, 70, 235337 (2004).
- ⁹³ A. Babinski, M. Potemski, S. Raymond, J. Lapointe, Z. R. Wasilevski, *Phys. Rev. B*, 74, 155301 (2006).
- ⁹⁴ J M Llorens, A G Taboada, J M Ripalda, D Alonso-Álvarez, B Alén, J Martín-Sánchez, J M García, Y González, A M Sánchez, A M Beltrán, P L Galindo, S I Molina *J. Phys. Conf. Ser.* 245 012081 (2010).
- ⁹⁵ S. Birner, T. Zibold, T. Andlauer, T. Kubis, M. Sabathil, A. Trellakis, P. Vogl *IEEE Transactions on Electron Devices* 54 2137, (2007).
- ⁹⁶ I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan *J. Appl. Phys.* 89 5815 (2001).
- ⁹⁷ S. H. Wei, A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2011 (1998).
- ⁹⁸ Y. H. Li, A. Walsh, S. Chen, W. J. Yin, J. H. Yang, J. Li, J. L. F. Da Silva, X. G. Gong, S.H. Wei *Appl. Phys. Lett.* 94, 212109 (2009).
- ⁹⁹ M. Geller, C. Kapteyn, L. Müller-Kirsch, R. Heitz, and D. Bimberg. *Appl. Phys. Lett.* 92, 16 (2008).
- ¹⁰⁰ W. Lei, M. Offer, A. Lorke, C. Notthoff, C. Meier, O. Wibbelhoff, A.D. Wieck, *Appl. Phys. Lett.* 82, 193111 (2003).

Capítulo 4:

Anillos Cuánticos auto-ensamblados de In(Ga)As/GaAs

4.1 Anillos Cuánticos de In(Ga)As/GaAs: estado del arte

4.1.1 Crecimiento de Anillos Cuánticos de In(Ga)As/GaAs por MBE

4.1.2 Caracterización estructural de Anillos Cuánticos.

4.2 Caracterización Óptica de Anillos Cuánticos de In(Ga)As/GaAs.

4.2.1 Fotoluminiscencia de Anillos Cuánticos. Estados excitados. Fotoluminiscencia en función de la energía de excitación.

4.2.2 Dependencia de la fotoluminiscencia con la temperatura.

4.2.3 Diodos Schottky. Crecimiento y procesado.

4.2.4 Caracterización Óptica de Anillos Cuánticos en la zona activa de dispositivos Schottky

4.2.5 Resumen.

4.3 Anillos Cuánticos de In(Ga)As/GaAs bajo la acción de altos campos Magnéticos

4.3.1 Introducción: Efecto Aharonov-Bohm.

4.3.2 Magnetización en QRs. Corrientes permanentes.

4.3.2.1 Crecimiento y caracterización previa. Sistema experimental.

4.3.2.2 Experimentos de magneto-torsión.

4.3.3 Caracterización magneto-óptica de QRs. Excitones bajo la acción de campo magnético.

4.3.3.1 Introducción y estado del arte.

4.3.3.2 Macro-Fotoluminiscencia de QRs bajo la acción de campo magnético.

4.3.3.3 Resultados de micro-fotoluminiscencia. Desdoblamiento energético anómalo en QRs bajo la acción de campo magnético.

4.3.4 Resumen.

4.1 Anillos Cuánticos de In(Ga)As/GaAs: estado del arte

En este capítulo se expondrá el trabajo realizado en nanoestructuras con forma de anillo, consistente en su crecimiento y caracterización óptica y magneto-óptica. Existen diferentes aproximaciones para la obtención de anillos cuánticos (QRs), mediante técnicas como la litografía,¹ o epitaxia *droplet*,^{2,3} ya comentadas en la introducción de esta memoria. En el sistema GaSb/GaAs, la formación de anillos cuánticos se produce de forma espontánea debido a la suma del efecto de la tensión y la segregación del Sb,⁴ mientras que los QRs con mejores cualidades ópticas se obtienen mediante la técnica de recubrimiento parcial y posterior tratamiento térmico (*annealing*) de QDs de In(Ga)As/GaAs crecidos por el método Stranski-Krastanow.^{5,6} En las siguientes líneas se comentará la experiencia adquirida utilizando este método para la obtención de QRs de In(Ga)As/GaAs, detallando las condiciones de crecimiento empleadas. También se expondrán los resultados obtenidos midiendo la acumulación de tensión *in situ*, durante cada paso de la formación de QRs.

Se comentará además en esta introducción la caracterización estructural llevada a cabo por nuestros colaboradores (X-STM, TEM) comparándola con la caracterización realizada utilizando microscopía AFM.

4.1.1 Crecimiento de Anillos Cuánticos de In(Ga)As/GaAs por epitaxia de haces moleculares.

Los QRs se obtienen a partir del recubrimiento parcial de puntos cuánticos (QDs). Para su correcta formación los QRs necesitan evolucionar a partir de QDs de altura $h \geq 8$ nm. Esto trae como consecuencia una caída de densidad cercana al 30% entre las muestras de QRs respecto las de QDs precursores crecidos en las mismas condiciones ya que los QDs menores de 8 nm no evolucionan a QRs.⁷

La ya comentada diferencia de parámetro de red entre el InAs y el GaAs (7%) genera tensión que, en determinadas condiciones, se relaja elásticamente, dando lugar a la formación de QDs tras la deposición de un espesor crítico (θ_c) de InAs: $\theta_c = 1.65$ ML.

La cinética de crecimiento previa a este espesor crítico no es trivial. Se ha reportado la formación de islas bidimensionales de InAs de 2-4 ML de altura durante la deposición de la primera ML de InAs.⁸ La formación de estas islas es clave en el proceso de crecimiento y maduración de los QDs, ya que el In, atraído por el gradiente negativo de tensión tiende a incorporarse en las islas formando nanoestructuras de mayor tamaño. Así, el balance entre los procesos de difusión superficial e incorporación de In a la superficie afecta al tamaño final de las nanoestructuras ya que llevará asociado el desarrollo de las islas ya formadas o el crecimiento de nuevas islas bidimensionales.^{9,10} Diversos factores afectan a este balance como la presión de As, las presiones parciales de las diferentes especies moleculares (tetrámeros o dímeros), la temperatura del substrato o la velocidad de crecimiento del InAs. Las condiciones de crecimiento propicias para la obtención QRs de In(Ga)As/GaAs se explican detalladamente en la tesis doctoral del Dr. D. Granados.⁷ En las siguientes líneas me limitaré a resumir los efectos de los parámetros antes citados en la cinética de crecimiento y su aplicación para la obtención de QDs de gran tamaño.

Durante el crecimiento trabajamos en condiciones de exceso de As. Cuanto mayor es la presión de As, menor es la difusión superficial y mayor el ritmo de incorporación de In, por lo que se favorece la formación de nuevas islas bidimensionales precursoras frente al crecimiento de

las ya formadas. Al emplear As_2 se limita la difusión de In en comparación con la asociada al As_4 , pero se aumenta la velocidad de crecimiento de las islas bidimensionales ya formadas. Las condiciones ideales por tanto, pasan por trabajar con la menor presión posible de As_2 . La presión de As_2 empleada durante el crecimiento de QDs optimizados en el reactor MBE3 del IMM tiene un valor $P_{\text{As}_2} = 1.6 \cdot 10^{-6}$ torr.

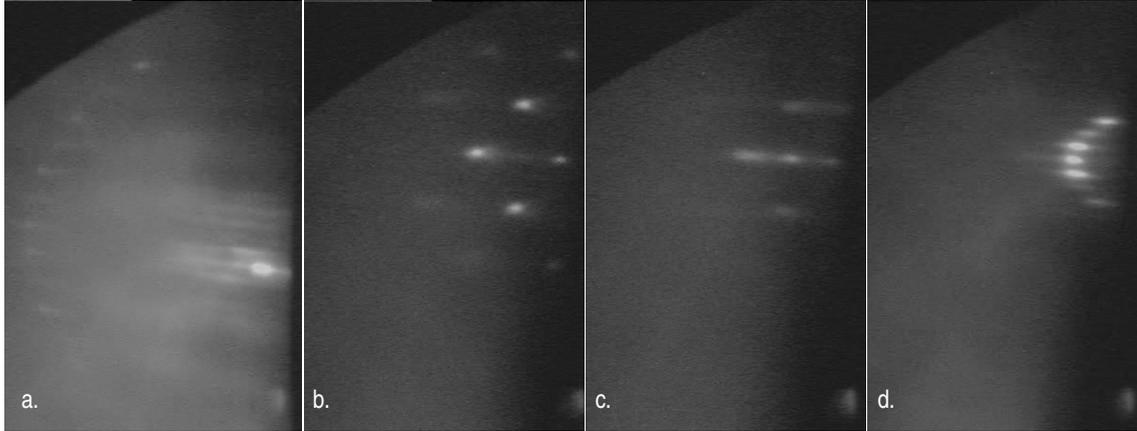


Figura 4.1: Distintas fases del crecimiento de QRs. **a:** Patrón de difracción RHEED intermedio entre la reconstrucción $c(4 \times 4)$ y la (2×4) , adecuado para el crecimiento de QDs de gran tamaño. **b:** Patrón 3D asociado al crecimiento tridimensional y formación de QDs de InAs en la superficie de GaAs. **c:** Patrón de difracción $\times 3$ característico del crecimiento de In(Ga)As sobre GaAs (001) registrado en los momentos posteriores al recubrimiento parcial de los QDs. **d:** superficie de GaAs (001) tras la formación y recubrimiento de los QRs.

Al aumentar la temperatura del sustrato aumenta la longitud de difusión del In sobre la superficie GaAs (001),⁹ obteniéndose así distribuciones más homogéneas de QDs de mayor volumen. Esto va acompañado de una caída de la densidad, para una cantidad fija de In depositado. El aumento de temperatura está limitado por la temperatura de evaporación del In ($T \approx 540^\circ \text{C}$ en las condiciones de crecimiento empleadas), que puede causar una disminución de tamaño y densidad debido a la pérdida de material. Además este aumento de la temperatura implicaría un mayor peso de los procesos de interdifusión In-Ga y segregación de In no deseables con el objeto de mantener una estequiometría rica en In.¹¹

La temperatura de sustrato se escoge tras calibrar el horno en base a la transición de la reconstrucción superficial (2×4) a la $c(4 \times 4)$ del GaAs bajo una presión de As_4 $P_{\text{As}_4} = 2 \cdot 10^{-6}$ torr (esta transición ocurre a 510°C).¹² La temperatura de sustrato optimizada para la obtención de QDs precursores de QRs se ha establecido en $T_S = 530^\circ \text{C}$. A esta temperatura, y a una $P_{\text{As}_4} = 2 \cdot 10^{-6}$ torr el patrón de difracción RHEED muestra una etapa intermedia entre la (2×4) y la $c(4 \times 4)$, la llamada (2×4) incipiente, con un patrón RHEED difuso característico de una superficie $c(4 \times 4)$ muy pobre en As a punto de pasar a la reconstrucción (2×4) . En la figura 4.1 se muestra el patrón RHEED durante cuatro fases del crecimiento de QRs. Primero el patrón correspondiente a la (2×4) incipiente, en el momento en que se empiezan a definir las barras de difracción de la (2×4) pero todavía se distingue el segundo orden de la $c(4 \times 4)$ [Fig. 4.1.a]. Después se muestra el patrón RHEED característico de la formación de QDs [Fig. 4.1.b] para continuar mostrando los momentos posteriores al recubrimiento parcial, con la reconstrucción $\times 3$, característica del In(Ga)As crecido sobre GaAs (001) [Fig. 4.1.c]. La figura 4.1.d muestra la superficie de GaAs (001) tras el crecimiento y posterior recubrimiento de los QRs, durante un tratamiento térmico bajo flujo de As_4 .

La velocidad de crecimiento del InAs es un parámetro clave para el control de la densidad de QDs. Manteniendo constantes la cantidad de InAs y temperatura del sustrato, tanto la densidad como el volumen de las nanoestructuras se incrementan al aumentar la velocidad de

crecimiento.¹³ Esto está relacionado con el equilibrio cinético entre el aporte de In a la superficie, su difusión e incorporación, que se reducen al disminuir la velocidad de crecimiento de InAs.¹⁴ El calibrado de esta velocidad se ha realizado mediante el crecimiento de QDs, midiendo el tiempo transcurrido entre la apertura de la célula y la transición 2D-3D característica de la formación de QDs.

El aporte de In para la formación de QDs precursores de QRs se ha realizado de forma pulsada, mediante una sucesión de 10 pulsos de 0.15 ML de In con un intervalo de tiempo $t=2s$ sin aporte de In a la superficie. Tras estos pulsos, que dan lugar a un espesor nominal total de 1.5 ML, menor que el espesor crítico ($\theta=1.65$ ML), se procede a depositar el In en pulsos de 0.1 ML hasta completar el espesor escogido. La velocidad óptima de crecimiento de InAs para la obtención de QDs con las características deseadas se ha establecido en $V_{InAs}=0.55$ ML/s, si bien esta velocidad está medida durante una deposición continua de In, por lo que la velocidad del crecimiento pulsado es ligeramente menor.

Una vez obtenidas las condiciones óptimas para el crecimiento de QDs de gran tamaño ($T_S=530^\circ C$, $P_{As2}=1.6 \cdot 10^{-6}$ torr, $V_{InAs}=0.55$ ML/s) se procede a la formación de QRs a partir de los mismos. En experimentos llevados a cabo por García *et al.* en 1997 se observaron cambios en la morfología y energía de emisión de las nanoestructuras tras introducir una parada en el proceso de recubrimiento.⁵ Para una correcta evolución hacia la morfología de anillo, la temperatura a la que se realiza el recubrimiento ha de ser escogida cuidadosamente. Variando la temperatura del recubrimiento entre $520^\circ C$ y $470^\circ C$ y el tipo de As se pueden obtener nanoestructuras con diferentes morfologías similares a montes alargados en la dirección [1-10] (*Quantum Mounds*, $T_S=530^\circ C$, $P_{As4}=2 \cdot 10^{-6}$ torr); a montes con un valle entre dos picos (*Quantum Camels*, $T_S=500^\circ C$, $P_{As4}=2 \cdot 10^{-6}$ torr) o la pretendida morfología anular (*Quantum Rings*, $T_S=470^\circ C$, $P_{As2}=1.6 \cdot 10^{-6}$ torr).⁶ Todas estas morfologías surgen de las posibles evoluciones de los QDs originales tras ser recubiertos parcialmente por un espesor de GaAs igual al 20% de la altura de la nanoestructura.

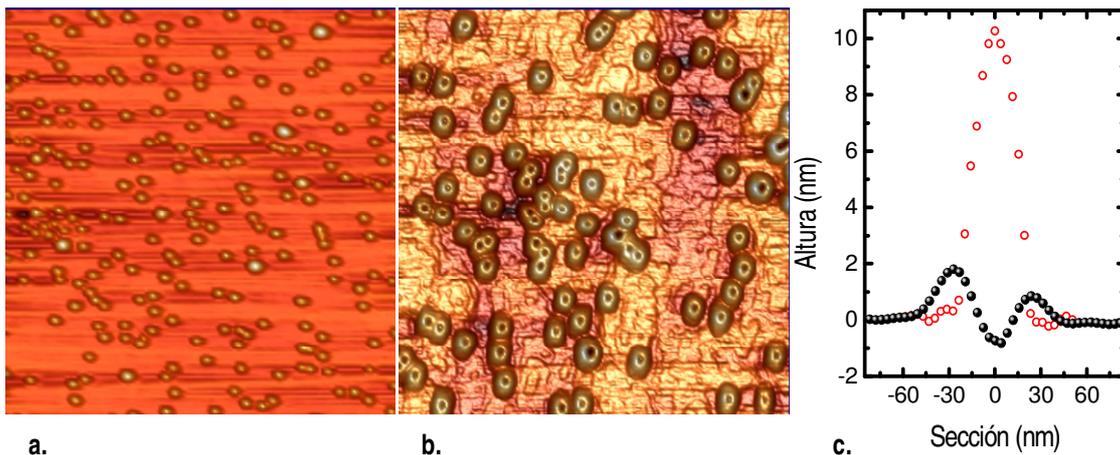


Figura 4.2: Micrografías AFM ($2 \times 2 \mu m$) de (a) QDs crecidos en las condiciones óptimas citadas y (b) QRs obtenidos tras el recubrimiento parcial y posterior *annealing* de los QDs. la densidades de nanoestructuras son $5 \cdot 10^9$ QDs/cm² y $2.2 \cdot 10^9$ QRs/cm² (c.) Comparación de los perfiles obtenidos a partir de las medidas anteriores de un QD y un QR de altura $h_{QD}=1.8$ nm y $h_{QR}=10.5$ nm. Las dimensiones laterales están afectadas por la convolución punta muestra.

Resumiendo, el proceso de crecimiento que da lugar a la evolución de QDs a QRs consiste en un recubrimiento parcial de GaAs (20% de la altura del punto) a $T_S=470^\circ\text{C}$ bajo un flujo de As_2 : $P_{\text{As}_2}=1.6 \cdot 10^{-6}$ torr y una velocidad de crecimiento: $V_{\text{GaAs}}=1\text{ML/s}$, seguido de un proceso de recocido a la temperatura del recubrimiento durante un minuto. Este esquema de crecimiento fuerza el proceso de derrumbamiento del QD y la posterior evolución hacia la geometría anular. Es interesante el contraste con el caso de los anillos de GaSb, en los que la formación de anillos se produce de forma espontánea e inevitable, sin necesidad de recocido, durante el recubrimiento con GaAs de puntos cuánticos de GaSb.

Varios trabajos experimentales y teóricos reportan la coexistencia de una fase líquida de In (InAs) durante el crecimiento de InAs sobre GaAs causada por la tensión biaxial generada por la diferencia de parámetro de red entre ambos materiales.^{11,15} Al comprimir la base de los QDs durante el recubrimiento parcial, se genera una componente de tensión que se propaga al ápice de las nanoestructuras, induciendo un cambio de fase en el InAs y la eyección de material en fase líquida fuera del QD. Este proceso está causado por la energía elástica generada en las intercaras entre materiales y es independiente de la temperatura para $T_S \geq 170^\circ\text{C}$.⁷ Sin embargo, los procesos de segregación y difusión que llevan a la posterior incorporación del material eyectado, así como la inter-difusión y aleación entre el In y el Ga si son sensibles a la temperatura del sustrato.¹¹

La velocidad del proceso de aleación In-Ga es menor al bajar la temperatura, aumentando la longitud de difusión del In, (preferente en la dirección del GaAs [1-10]) al aumentar la temperatura. Esto explica la evolución de la morfología de las nanoestructuras al realizar experimentos de recubrimiento parcial a distintas temperaturas de sustrato (*dots-mounds-camels-rings*).⁶ En las condiciones ideales para la formación de QRs, la formación de la aleación de InGaAs en la base del QD es lo suficientemente lenta como para permitir la eyección de material,¹⁶ y la contención en la difusión del In da lugar a nanoestructuras más simétricas.

El proceso de crecimiento de QRs se ha estudiado mediante la técnica de medida de la tensión acumulada *in situ*. Esta técnica nos permite conocer en qué momento se ha producido incorporación de In en la epitaxia.

La figura 4.3 muestra la evolución de la tensión acumulada ($\Sigma\sigma$) durante el crecimiento de QRs obtenida registrando ópticamente la curvatura de un sustrato de GaAs en forma de palanca alargada en la dirección [110]. Partimos de $T=T_{\text{MBE}}$ y bajamos la temperatura hasta obtener la ideal para el crecimiento de QDs precursores de QRs ($T_{\text{QDs}}=530^\circ\text{C}$, zona A). Al abrir la célula de In, éste comienza a incorporarse aumentando $\Sigma\sigma$ de forma lineal (zona B). El InAs, de mayor parámetro de red introduce tensión en el sustrato de GaAs hasta que este se relaja formando islas tridimensionales, lo que se identifica en la curva por un cambio de pendiente. El In sigue incorporándose, de forma que en la superficie conviven QDs, islas precursoras bidimensionales y In no incorporado. Al cerrar la célula de In se produce una pequeña disminución de la tensión acumulada, probablemente por la difusión hacia los QDs de átomos de In recientemente depositados en la WL.

Tras una bajada de temperatura (hasta $T_{\text{recubrimiento}}=470^\circ\text{C}$) se prosigue con el recubrimiento parcial de aproximadamente 2 nm. En este proceso se produce una notable incorporación de In, dejando patente la existencia de una fracción de In depositado que no está plenamente incorporado en el cristal, hasta el recubrimiento con GaAs.¹⁵

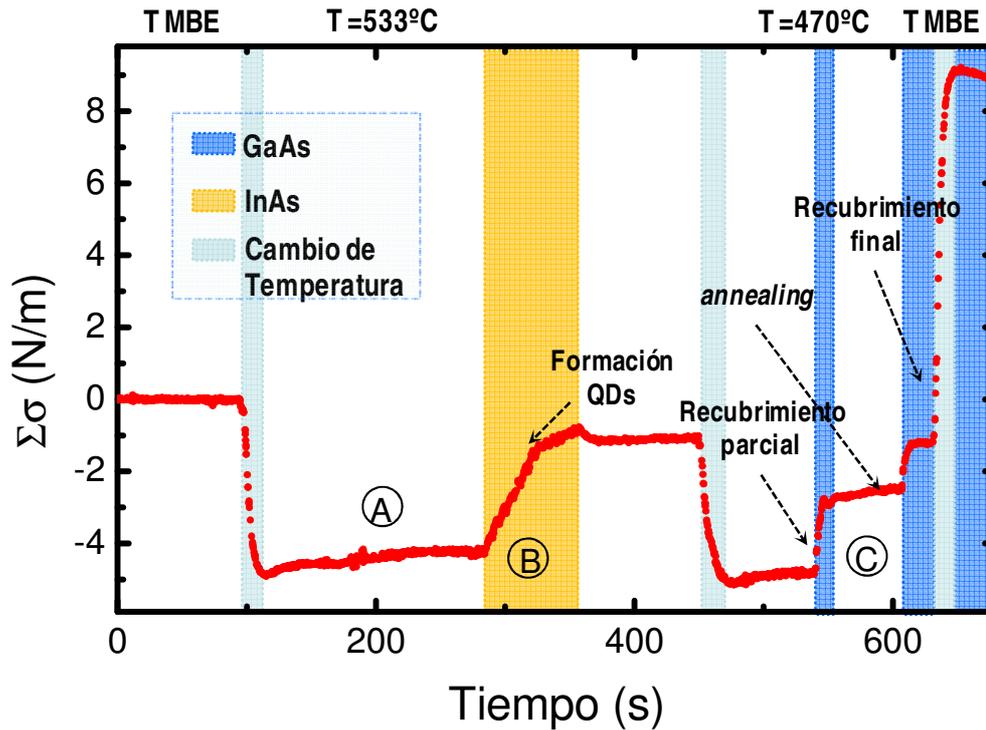


Figura 4.3 Evolución de la tensión acumulada durante el crecimiento de QRs. Los cambios de temperatura - señalados por las bandas azul celeste se han comprobado siguiendo la curvatura debida a la dilatación y contracción térmicas de un sustrato de GaAs similar al empleado en el crecimiento de QRs emulando el crecimiento de anillos.

Ajustando linealmente la curva de tensión correspondiente al recubrimiento con GaAs se obtiene una pendiente $m=0.35$ N/mML, un factor 2 superior a la pendiente que define la incorporación en la muestra de QDs de InAs ($m=0.18$ N/mML) expuestos a As_4 empleada como referencia en el capítulo 3. Esta diferencia se debe a la temperatura a la que se realiza el recubrimiento, sensiblemente menor en el caso de los QRs.

Tras el recubrimiento parcial se procede a un minuto de recocido (*annealing*) donde se produce el desmoronamiento del QD (zona C). Tras este paso se continúa con el recubrimiento de GaAs. El In segregado restante se incorpora a un ritmo ligeramente inferior que en el recubrimiento parcial ($m=0.249$ N/mML). El In segregado se agota rápidamente en este paso (10 MLs).

Comparando la tensión introducida por los QRs con la antes citada muestra de referencia de QDs de InAs, presentada en el capítulo 3, se observa que pese a que la cantidad de In nominal depositado es muy similar (2.2 ML en el caso de los QRs y 2.3 MLs en la muestra de referencia) la tensión acumulada total introducida en el sustrato es sensiblemente superior al crecer QRs ($\Sigma\sigma(QRs)=6.9$ N/m frente a $\Sigma\sigma(QDs)=5.6$ N/m). La principal diferencia reside en el In incorporado durante el recubrimiento, 2.4 N/mML en los QDs crecidos a mayor temperatura frente a 3.7 N/mML en los QRs. La concentración de In (c) incorporado desde una capa flotante en la red del GaAs responde a un decaimiento exponencial de la forma: $c(x)=Ae^{-x/l_0}$, donde x es la distancia en la dirección de crecimiento y l_0 es la longitud de decaimiento necesaria para agotar el In. La parada en el crecimiento durante el paso de *annealing* y posterior reanudación

interrumpe este proceso, dando lugar a la doble WL identificada en los experimentos comentados en el siguiente apartado.

4.1.2 .Caracterización estructural de Anillos Cuánticos.

La figura 4.2 muestra una imagen AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de un conjunto de QRs con una densidad $2.2 \cdot 10^9 \text{QRs/cm}^2$. La morfología de las nanoestructuras no es exactamente anular, presentando una pequeña anisotropía causada por la ya comentada difusión preferente de In en la dirección [1-10]. Las dimensiones de los QRs obtenidas a partir de las imágenes AFM dibujan

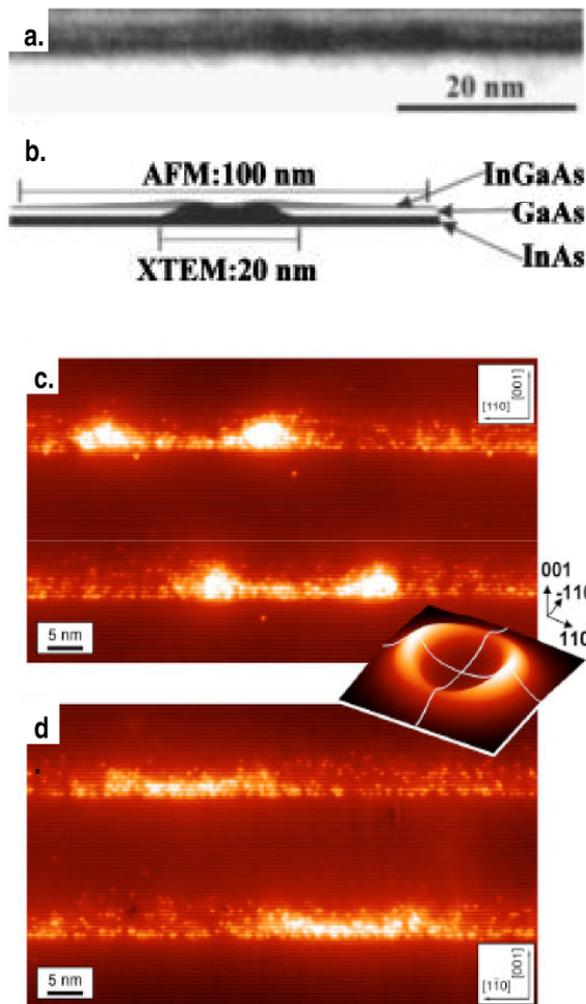


Figura 4.4 a: Imagen TEM en sección transversal en configuración de campo oscuro de QR de In(Ga)As. El contraste oscuro se relaciona con la presencia de In. **b:** Representación esquemática de la interpretación de la figura anterior. **c** y **d** muestran imágenes X-STM de la sección de QRs en las direcciones [110] y [1-10] respectivamente, en configuración de estados llenos ($V = -3\text{V}$). En estas condiciones el mayor contraste proviene de los átomos de In. Las figuras **a** y **b** han sido extraídas y modificadas de la referencia [20]. Las figuras **c** y **d** proceden de la referencia [21]

un anillo elongado en la dirección [1-10], con radio exterior ($R_{\text{ext [1-10]}} \approx 100\text{nm}$, $R_{\text{ext [110]}} \approx 70\text{nm}$) y radio interior ($R_{\text{int [1-10]}} \approx 30\text{nm}$, $R_{\text{int [110]}} \approx 20\text{nm}$). La altura promedio medida por AFM es $h = 1 \text{ nm}$.

Experimentos de espectroscopía de infrarrojo lejano y medida de la señal capacidad-voltaje en alto campo magnético (realizados en nanoestructuras recubiertas) evidenciaron la existencia de oscilaciones en los niveles energéticos de los QRs relacionadas con el efecto Aharonov-Bohm.¹⁷ De este trabajo se deduce que los QRs mantienen la morfología anular tras el recubrimiento. A partir de estas medidas se estimaba un radio electrónico $R = 14 \text{ nm}$, mucho menor que lo esperado intuitivamente al analizar las imágenes AFM.

El estudio del efecto Stark de excitones confinados en QRs reportado por Warburton *et al.* dió como resultado la medida de grandes momentos dipolares de signo opuesto al medido en QDs.¹⁸ Trabajos teóricos posteriores demostraron que tanto el radio electrónico calculado en la referencia [17] como la magnitud del momento dipolar del excitón en un QR eran inconsistentes con la geometría medida por AFM de estas nanoestructuras.¹⁹ Ante estos resultados, diversos grupos se interesaron en la caracterización estructural de QRs enterrados utilizando técnicas como X-

TEM o X-STM.

La figura 4.4.a muestra una imagen TEM en sección transversal de un QR obtenida a lo largo de la dirección [1-10], en condiciones de campo oscuro en la reflexión (002). La técnica TEM no permite resolver el interior del anillo en esta dirección, por lo que solo se observa un disco compacto de InAs (contraste más oscuro en la imagen). El disco, de diámetro 20 nm y altura 2.5 nm, se encuentra sobre una WL de InAs. Sobre la WL se observa una capa de 2 nm de GaAs, correspondiente al recubrimiento parcial. Sobre ésta se identifica en la imagen otra capa de menor contraste relacionada con la incorporación de InGaAs procedente del desmoronamiento inducido en los QDs durante el proceso de formación de los QRs. Esta capa tiene un diámetro de unos 100 nm, lo que invita a pensar que esta es la capa que medimos en la inspección mediante AFM.²⁰

Resultados similares se han obtenido en la caracterización mediante X-STM transversal de muestras con QRs de In(Ga)As/GaAs. En las figuras 4.4.c y d los puntos brillantes se corresponden a zonas ricas en In, ya sea debido a contraste electrónico o al causado por la relajación de la tensión al fracturarse la muestra. La segunda capa de In se observa claramente, confirmándose la distancia de 2 nm correspondiente al recubrimiento parcial de GaAs. Se puede destacar el hecho de que esta segunda capa rica en In se extiende a todo el plano, no solo se concentra sobre las nanoestructuras. La formación de esta segunda capa es atribuida a la incorporación de In segregado de la primera WL y a átomos de In expulsados del QD durante el proceso de recubrimiento parcial y *annealing*.²¹

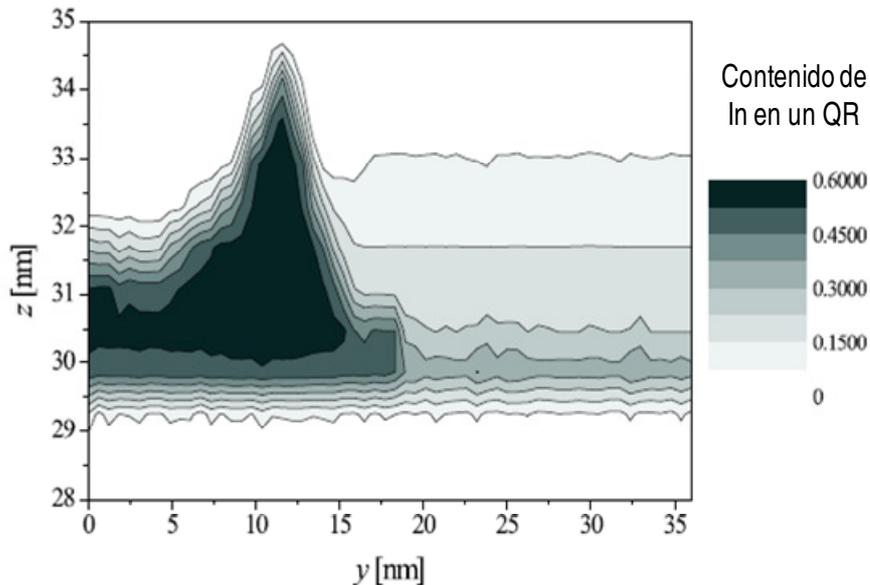


Figura 4.5: Distribución de In en la sección transversal de un QR calculada a partir de la relajación superficial y la deformación de la red debidas a la relajación de la tensión tras quebrar la muestra *in situ* durante la medida X-STM. La figura muestra la fracción x de $In_xGa_{1-x}As$ en función de su posición en el plano de un QR. La imagen ha sido extraída y modificada de la referencia [21].

Los QRs, estudiados a lo largo de las direcciones [110] y [1-10] revelan una estructura profundamente asimétrica. Los QRs tienen forma de cráter, presentando una hendidura que no llega a conformar una geometría anular. Las dimensiones de los QRs obtenidas de las imágenes STM son similares a las TEM, con un diámetro exterior de 20 nm y una altura máxima de la corona de 2.5 nm. La corona es más alta en la dirección [110] que en la dirección [1-10], debido a la mayor longitud de difusión del In en esta última. El In migrado se extiende más en esta

dirección, causando la asimetría medida por AFM, sin embargo el núcleo de InAs medido por X-STM en esta dirección tiene, en consecuencia, menos In. La figura 4.5 muestra el contenido de In calculado en un QR a partir de la relajación de la tensión y la deformación de la red tras la fractura de la muestra previa a la inspección con el X-STM. El contenido de In es máximo en el centro de la corona del QR, observándose también una alta concentración en el centro de la nanoestructura que impide la formación de un anillo geométrico real.

Estos resultados fueron obtenidos por el grupo de microscopía TEM del departamento de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Cádiz (Dra. T. Ben y el Prof. S. Molina), el grupo de microscopía X-STM del departamento de física aplicada de la Universidad tecnológica de Eindhoven (Dr. P. Offermans, P. Koenraad).

Los trabajos teóricos presentes en la literatura solían considerar geometrías muy sencillas para el desarrollo de sus cálculos. El grupo teórico del Departamento de Física de la Universidad de Antwerpen (V.Fomin, V.N. Gladilin y T.J. Devreese) ha desarrollado un modelo basado en los resultados antes comentados obtenidos mediante la técnica X-STM. La estructura del anillo es simulada suponiendo una capa de altura variable de InGaAs confinada en GaAs, partiendo de una base de InGaAs del QR completamente plana y paralela al plano XY. Mediante las siguientes ecuaciones se describe la altura del anillo h en función de la coordenada radial ρ y la azimutal ϕ .

$$h(\rho, \phi) = h_0 + \frac{(h_M(1+\xi\cos(2\phi))-h_0)\gamma_0^2}{R^2} \times \frac{R^2-(\rho-R)^2}{(\rho-R)^2+\gamma_0^2}, \quad \rho \leq R \quad (\text{Ec. 4.1})$$

$$h(\rho, \phi) = h_\infty + \frac{(h_M(1+\xi\cos(2\phi))-h_\infty)\gamma_\infty^2}{(\rho-R)^2+\gamma_\infty^2}, \quad \rho > R \quad (\text{Ec. 4.2})$$

donde R es el radio del QR, h_0 es la altura del QR en el centro, h_M es la altura de la corona del anillo y h_∞ es la altura de la capa de InGaAs lejos del QR. γ_0 y γ_∞ definen la pendiente interna y externa de la corona del anillo y ξ es un parámetro relacionado con la asimetría del QR.

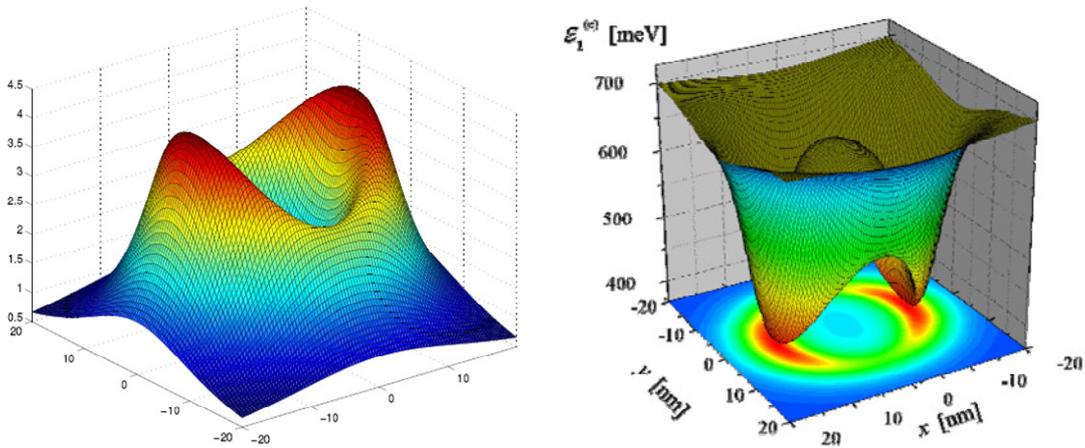


Figura 4.6.a: Geometría de un QR calculada a partir de las ecuaciones (Ec 4.1.) y (Ec 4.2.) tomando $R=11.5$ nm, $h_0=1.6$ nm, $h_M=1.6$ nm, $h_\infty=0.4$ nm, $\gamma_0=3$ y $\gamma_\infty=5$. **b:** Potencial asociado al QR calculado a partir de la geometría de la figura 4.6.a., considerando una distribución homogénea de In en la misma ($In_{0.55}Ga_{0.45}As$). Imágenes cedidas por el grupo de Antwerpen.

La geometría del anillo y la distribución del In dentro del mismo determinan parámetros como el intervalo de energía prohibida y la masa efectiva. Basándose en estos datos el grupo de Antwerpen ha calculado el potencial asociado a un QR [Fig. 4.6.b]. El potencial presenta valles asociados a las zonas donde la corona del anillo es más alta, reflejando la asimetría del QR.

Si bien las dimensiones de los QRs medidas tras su recubrimiento se ajustan mejor a las predicciones realizadas en los trabajos de espectroscopía bajo campo eléctrico y magnético antes comentados.^{17,18} El hecho de que ni la geometría ni el potencial calculado para un QR muestren una simetría claramente anular complica la observación del efecto Aharonov-Bohm en estas nanoestructuras.²² Este efecto se produce en sistemas donde los portadores confinados son capaces de captar flujo magnético en una trayectoria circular, por lo que estructuras no simplemente conexas son requeridas para su observación. Este tema será discutido en la última parte (sección 4.3) de este capítulo.

Como se ha comentado anteriormente, una de las principales aplicaciones potenciales de los QDs (QRs) es la producción de fotones entrelazados para aplicaciones de procesamiento de información cuántica. Una de las aproximaciones más perseguida consiste en obtener fotones entrelazados en polarización generados en la cascada radiativa biexcitón excitón producida en un QD.²³ Los estados brillantes (*bright*) de un QD ideal se encontrarían degenerados,* por lo que las dos vías de decaimiento biexcitónico (a partir de la aniquilación un excitón neutro intermedio) darían lugar a dos fotones indistinguibles en energía. En la práctica, la simetría rotacional de un QD no es ideal, y la interacción de intercambio electrón-hueco desplaza las posiciones energéticas de los estados *bright* convirtiéndolo en un doblete no degenerado y dando lugar al llamado desplazamiento de estructura fina ("*Fine structure splitting*", *FSS*). La presencia del *FSS* implica que la aniquilación en cascada biexcitón-excitón ocurre por dos caminos de energías distinguibles, evitando así la obtención de fotones entrelazados.

En QRs, Högele *et al.* han medido un $FSS=30 \mu\text{eV}$ a partir de la sintonización de la señal de absorción de los estados *bright* de las nanoestructuras mediante aplicación de un campo eléctrico (efecto Stark).²⁴ La obtención de fotones entrelazados requiere que el *FSS* sea menor que la anchura de la línea de emisión del QD ($2 \mu\text{eV}$ en QDs de InGaAs).²⁵ Los valores encontrados en la literatura oscilan entre 20 y 50 μeV para QDs naturales,²⁶ entre 10 y 42 μeV para QDs de InAs/GaAs crecidos por el método Stranski-Krastanov,²⁷ o valores más altos como los medidos por Bayer *et al.* en QDs de InGaAs altamente anisotrópicos (150-200 μeV).²⁸ Debido a estos valores han surgido distintas estrategias con objeto de minimizar la *FSS*, tales como la aplicación de campo eléctrico o magnético.^{29,30} El pequeño valor del *FSS* obtenido en QRs los postula como un buen punto de partida para la obtención de fotones entrelazados mediante alguna de las aproximaciones antes mencionadas.

* Ver sección 3.4.2.1 de esta memoria, (Ec. 3.16.a)

4.2 Caracterización Óptica de Anillos Cuánticos de In(Ga)As/GaAs.

Los anillos cuánticos (QRs) auto-ensamblados de InGaAs/GaAs crecidos por epitaxia de haces moleculares (MBE) han captado el interés de numerosos grupos de investigación debido a su topología y posibles aplicaciones en el campo del almacenamiento y procesamiento de la información cuántica. A lo largo de este apartado se estudiarán los procesos de absorción y emisión de QRs. Para ello se han estudiado muestras con QRs confinados en GaAs y también implementados en la zona activa de diodos Schottky. En los siguientes párrafos se presentarán los espectros de fotoluminiscencia (PL) en función de la potencia, energía de excitación (PLE) y temperatura. También se detallará el proceso de crecimiento y desarrollo de diodos Schottky con QRs en su zona activa. En la última parte se presentarán los resultados de los experimentos de PL en función del campo eléctrico y los espectros de fotocorriente (*“Photocurrent”*, PC) obtenidos en dichas estructuras, pasando finalmente resumir las conclusiones parciales del presente apartado.

4.2.1 Fotoluminiscencia de Anillos Cuánticos auto-ensamblados. Estados excitados. Fotoluminiscencia en función de la energía de excitación.

Los experimentos de PL aquí presentados se han realizado en muestras con una sola capa de QRs confinada por GaAs. La densidad superficial de nanoestructuras se ha estimado en $6.5 \cdot 10^9$ QRs/cm² registrando con un AFM la topografía de una capa de QRs crecida en la superficie de la muestra en condiciones idénticas a las de la capa enterrada. A lo largo de este apartado se compararán las propiedades ópticas de los QRs con las de QDs precursores de los mismos. Es decir, QDs crecidos en las condiciones necesarias para, tras un recubrimiento parcial y un ciclo térmico, dar lugar a QRs. Como se comentó en apartados previos, los QDs empleados para la formación de QRs se caracterizan por tener un gran tamaño, ($h \geq 8$ nm). La muestra de QDs empleada en este experimento tiene una densidad superficial, determinada de forma análoga a la de QRs, de $8.4 \cdot 10^9$ QDs/cm².

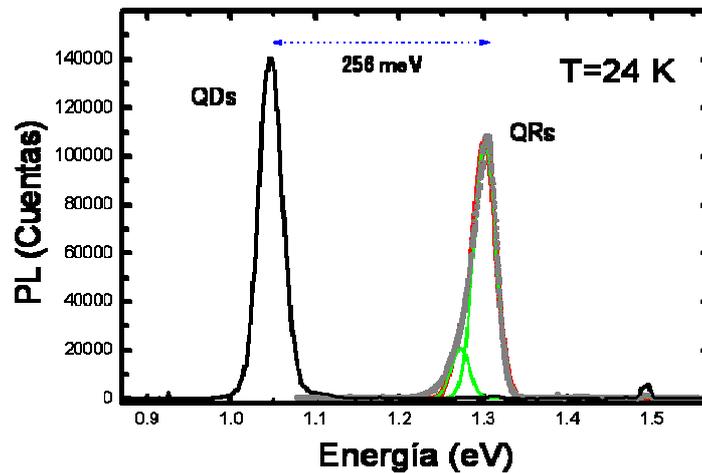


Figura 4.7: Emisión del estado fundamental de QDs y QRs de InAs/GaAs. Los espectros se obtuvieron a $T=24$ K con las siguientes condiciones de excitación: $\lambda=532$ nm, $P_{exc}=10$ mW. También se presenta el ajuste mediante dos curvas *Gaussianas* al espectro de PL de los QRs.

La emisión procedente del estado fundamental de los QRs presenta un máximo en 1.306 eV con una FWHM de 33 meV. La emisión presenta un ensanchamiento no homogéneo con una pequeña asimetría en la zona de baja energía del espectro. Así, la señal del estado fundamental de los QRs se puede ajustar mediante dos gaussianas centradas en 1.305 eV y 1.273 eV, con

FHWM de 26 meV y 22 meV respectivamente. Esto sugiere que el espectro del estado fundamental es resultante de la suma de las contribuciones provenientes de un conjunto de nanoestructuras caracterizado por una distribución de tamaño ligeramente bimodal.

En la figura 4.7 se compara la PL de QDs precursores de QRs con la PL emitida por los propios anillos. La emisión del estado fundamental de los QDs está centrada en 1.049 eV, con una FHWM de 27.91 meV, ligeramente inferior a la de los QRs. La intensidad de la PL de los QDs es ligeramente superior a la de los QRs. Aunque la probabilidad de recombinación sea mayor en nanoestructuras mas pequeñas (como lo son los QRs), esta caída de intensidad se puede relacionar con el hecho de que aproximadamente un 25% de QDs no evolucionan a QRs durante el proceso de recubrimiento y *annealing*, obteniéndose conjuntos de menor densidad y afectando a la intensidad de la PL.⁷ Cabe destacar el desplazamiento de la longitud de onda

hacia el azul de más de 250 meV. Como se comentó en apartados anteriores, controlando el recubrimiento y la temperatura del sustrato se puede sintonizar la longitud de onda de emisión de las nanoestructuras en todo este rango.

En la figura 4.8 se presenta la dependencia de la PL de los QDs precursores [Fig. 4.8.a] y los QRs [Fig. 4.8.b] con la potencia de excitación.

En la figura se etiquetan las distintas transiciones ópticas registradas durante el experimento de PL de forma análoga a la física atómica (*s*: transición correspondiente estado fundamental; *p*: primer estado excitado; *d*: segundo estado excitado). Al aumentar la densidad de excitación se observa la dependencia característica de llenado de estados en sistemas con confinamiento en las tres dimensiones. El espectro bajo condiciones de alta excitación de los QDs se puede ajustar mediante tres curvas *Gaussianas* con una FHWM 40 meV. La emisión de los estados excitados está centrada a 75 meV (*p*) y 142 meV (*d*) del estado fundamental. En el espectro correspondiente a la potencia de

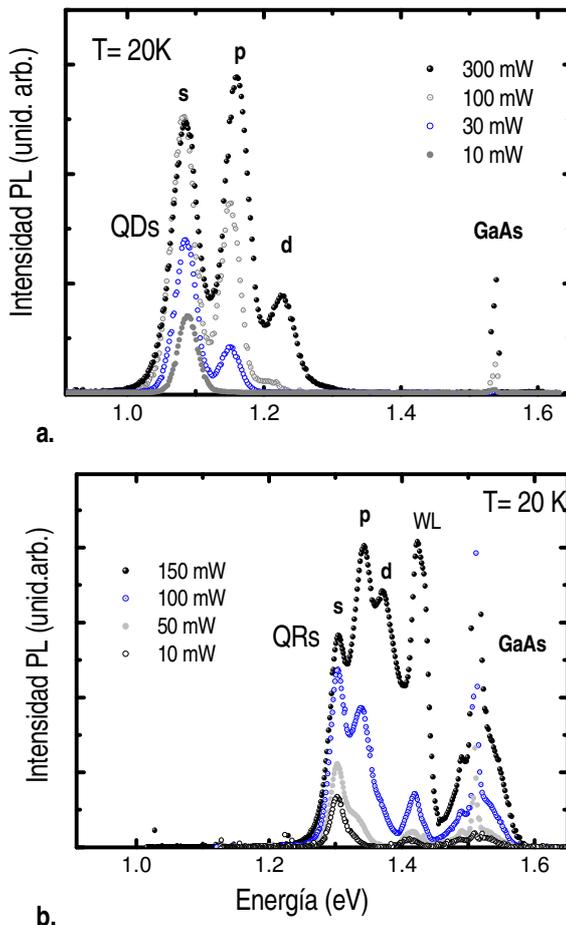


Figura 4.8: Dependencia de la PL con la potencia de excitación en conjuntos de QDs (a) y QRs (b)

excitación más alta ($P_{exc} = 300$ mW) se observa la saturación del estado fundamental, cuya emisión es superada por la del primer estado excitado. Por definición éste tiene un momento angular $l=1$, que implica una mayor densidad de estados para esta transición y, por tanto una mayor emisión de PL al saturar el estado fundamental.

Al estudiar la dependencia de la PL con la densidad de excitación observamos una evolución similar a la de los QDs. Incrementando la excitación detectamos emisión asociada a estados excitados situada a 39 meV y 68 meV de la emisión del estado fundamental. Aumentando aún más la excitación se observa un importante aumento de la intensidad de la contribución de la capa mojanete (WL) a la PL comparado con la señal de las nanoestructuras. En

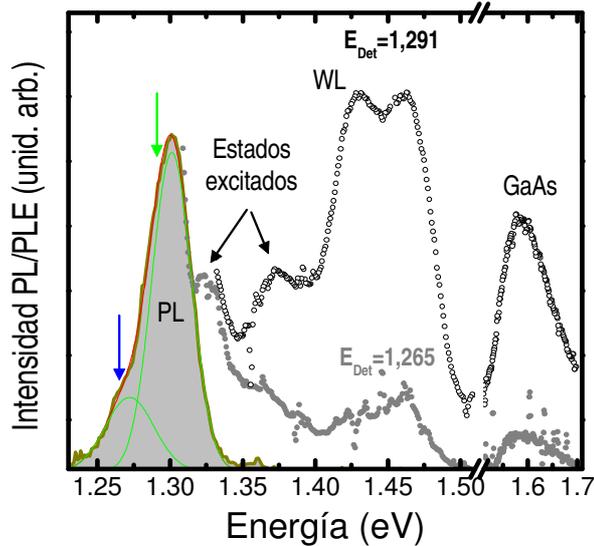


Figura 4.9: Espectro de PLE de QDs de In(Ga)As/GaAs medido a 16K en dos energías de detección: $E = 1.291$ eV (flecha verde) y $E = 1.265$ eV (flecha azul).

la figura 4.8 se observa la saturación del estado fundamental y la emisión de la WL a potencias de excitación menores que en la muestra de QDs. Esto se explica teniendo en cuenta el valor ligeramente menor de la densidad de nanoestructuras en la muestra de QRs.

En la figura 4.9 se presentan los espectros de PLE obtenidos a una temperatura de 16 K para dos energías de detección dentro del espectro de PL de los QRs: 1.291 eV y 1.265 eV. Detalles acerca del sistema de caracterización se pueden encontrar en la sección 2.4.2. de esta memoria.

La señal PLE muestra absorción dentro del intervalo de energía prohibida del GaAs,

relacionada con los estados excitados de los QRs, si bien la absorción se produce principalmente en el GaAs y la WL. Al detectar en 1.291 eV, energía cercana al máximo de PL de la distribución de tamaño principal, se observa una resonancia centrada en 1.373 eV (FWHM= 24 meV). Podemos relacionar esta resonancia con la absorción del segundo estado excitado de los QRs. Detectando en esta energía no hemos podido resolver la señal PLE proveniente de la absorción del primer estado excitado, dada su proximidad energética con la emisión de PL. Detectando en 1.265 eV, en la cola de baja energía, obtenemos una señal PLE más débil (debido a la menor intensidad de la PL de esta parte del espectro de PL). Detectando en esta energía resolvemos la resonancia correspondiente a la absorción del primer estado excitado, centrada en 1.320 eV (FWHM=40 meV). El máximo de esta señal se encuentra desplazado hacia el azul en comparación con el máximo ajustado a partir del experimento en función de la potencia (1.345 eV) debido a que la señal corresponde principalmente a la absorción de la cola de baja energía.

La señal de PLE de la WL está formada por dos contribuciones centradas en 1.427 eV y 1.466 eV provenientes de dos transiciones que podemos relacionar con la absorción entre el nivel del e^- confinado y los niveles resultantes de la rotura de degeneración de la banda de valencia por el efecto de la tensión (hueco ligero, "HH" y hueco pesado "LH") del InAs. La diferencia espectral (39 meV) ajusta con la medida por Muñoz-Matutano *et al.* en experimentos de micro-PLE realizados en QDs de InAs/GaAs (42 meV).³¹

4.2.2 Dependencia de la fotoluminiscencia de QRs con la temperatura.

La estabilidad térmica de la luminiscencia es un requisito clave para el desarrollo de dispositivos emisores de luz. La recombinación no radiativa de portadores (excitones) en nanoestructuras puede suprimir la emisión de PL. La obtención de dispositivos optoelectrónicos eficientes pasa por la minimización de los mecanismos no radiativos de recombinación de portadores.

Podemos diferenciar entre el comportamiento de nanoestructuras singulares y la fenomenología asociada a conjuntos grandes de nanoestructuras al aumentar la temperatura. La emisión (o absorción) óptica de una nanoestructura seguirá la misma evolución que el *bandgap* del material del que esté compuesta.³² Además, a mayores temperaturas se producirá un

ensanchamiento de la anchura homogénea de las transiciones ópticas debido al aumento de interacciones electrón-fonón.

Sin embargo, en conjuntos grandes de QDs se produce un desplazamiento hacia el rojo del máximo de la banda de emisión más acusado que el asociado al material en volumen, regido por la ley de Varshni.¹³³ Se ha reportado que en algunos casos el máximo de energía de estos conjuntos exhibe un comportamiento sigmoidal.³⁴

Los resultados presentados a continuación se han obtenido siguiendo el espectro de PL de los QRs obtenido excitando con una $\lambda=532$ nm y una $P_{exc} = 10$ mW. En estas condiciones se ha seguido la emisión del estado fundamental de los QRs hasta una temperatura $T=160$ K.

En la figura 4.10.a se presenta la dependencia con la temperatura de la energía del sustrato de GaAs, la WL y los QRs. El comportamiento del GaAs en volumen se ajusta a lo comentado anteriormente, si bien la WL muestra un comportamiento ligeramente anómalo a bajas temperaturas. La energía del conjunto de QRs experimenta un fuerte desplazamiento hacia el rojo (68 meV entre $T=24$ K y $T=160$ K) separándose de la evolución tipo Varshni del GaAs y la WL a partir de 120 K.

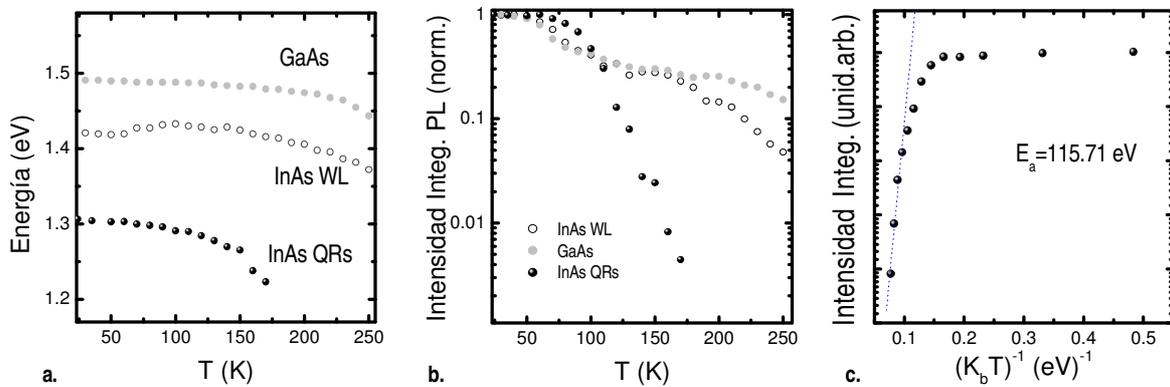


Figura 4.10: Evolución de la (a) energía y (b) intensidad integrada normalizada del GaAs en volumen, la WL de InAs y los QRs en función de la temperatura. c Cálculo de la energía de activación de los QRs utilizando una gráfica tipo Arrhenius.

El efecto más importante es el escape térmico. Los portadores tienen una energía de localización determinada, dependiente del tamaño de la nanoestructura y pueden por tanto, escapar del confinamiento de la nanoestructura hacia la barrera por activación térmica. Una vez allí pueden recombinarse de forma no radiativa, contribuyendo al decaimiento de la PL o bien volver a caer en otro pozo de potencial. La figura 4.10.b muestra la dependencia de la intensidad integrada de GaAs, WL y nanoestructuras en función de la temperatura. La intensidad integrada ha sido normalizada. En esta figura se constata el alto ritmo de pérdida de intensidad de PL de los QRs en comparación con la WL y el sustrato de GaAs. La figura 4.10.c presenta el ajuste tipo Arrhenius a la dependencia de la intensidad integrada de la PL de los QRs con la temperatura. a partir de este ajuste obtenemos un valor para la energía de activación del estado fundamental de los QRs $E_a=115.71$ eV. Esta energía de activación, aproximadamente un 40% menor que la estimada para QDs de InAs en el capítulo 3 resulta una importante desventaja para la incorporación de QRs en la zona activa de dispositivos optoelectrónicos actuando a temperatura ambiente.

[†]La ley de Varshni $E_g(T) = E_g(T = 0K) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$, con α y β constantes propias del semiconductor considerado, describe la dependencia del intervalo prohibido de los materiales semiconductores con la temperatura.

La figura 4.11.a muestra los espectros de PL de QRs a diferentes temperaturas. Al aumentar la temperatura la banda de emisión de los QRs presenta cambios notables en su forma, aumentado considerablemente la importancia de la emisión de la cola de baja energía en relación a la emisión total. Tratando de profundizar un poco más en este aspecto se ha seguido la evolución del ajuste mediante curvas *Gaussianas* utilizado en los apartados anteriores en función de la temperatura. Los resultados se presentan comparados con los obtenidos registrando la evolución del espectro de PL completo de los QRs mediante integración directa. En las figuras 4.11.b-d el ajuste a la contribución de alta energía se etiqueta como *subconjunto 1* y el de la cola de baja energía como *subconjunto 2*.

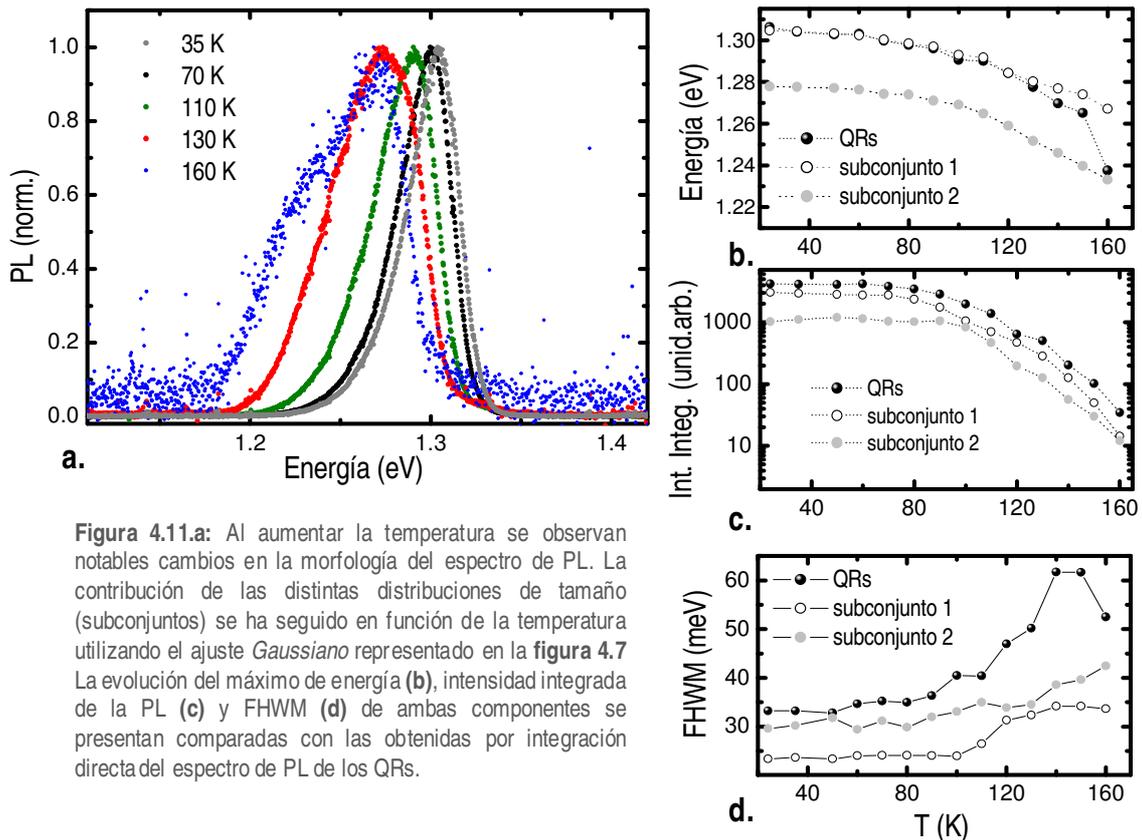


Figura 4.11.a: Al aumentar la temperatura se observan notables cambios en la morfología del espectro de PL. La contribución de las distintas distribuciones de tamaño (subconjuntos) se ha seguido en función de la temperatura utilizando el ajuste *Gaussiano* representado en la figura 4.7. La evolución del máximo de energía (b), intensidad integrada de la PL (c) y FWHM (d) de ambas componentes se presentan comparadas con las obtenidas por integración directa del espectro de PL de los QRs.

Al aumentar la temperatura la emisión del subconjunto de QRs de alta energía comienza a perder intensidad [Fig. 4.11.c], llegando al nivel de intensidad de emisión de la cola de baja energía a $T=150\text{K}$. Esta caída de intensidad afecta a la determinación del máximo de energía de la PL de los QRs mediante integración directa, ya que a esa temperatura la emisión más intensa comienza a ser generada en las nanoestructuras del *subconjunto 2* [Fig. 4.11.c]. El espectro de PL de los QRs se vuelve más ancho al aumentar la temperatura. Esta tendencia se agudiza a partir de $T=90\text{K}$. Podemos relacionar este aumento de la anchura tanto a las causas descritas previamente (aumento de interacciones excitón-fonón y absorción de energía cinética de los portadores) como al diferente comportamiento de la energía de los dos subconjuntos. A partir de $T=90\text{K}$ las energías de los dos subconjuntos de QRs evolucionan de forma distinta, separándose cada vez más lo que afecta a la anchura de la PL de la distribución completa.

Al obtener energía térmica los portadores comienzan a escapar de los QRs para recombinarse de forma no radiativa o caer en otros QRs. A una temperatura dada se establecerá un equilibrio entre la barrera y el conjunto de nanoestructuras, y en este equilibrio la emisión de nanoestructuras de mayor tamaño, con una mayor energía de localización será más probable que la emisión en nanoestructuras más pequeñas. Esta redistribución de portadores entre anillos se realiza principalmente mediante túnel aprovechando los estados de la WL de InGaAs. Un

estudio más profundo de este problema, añadiendo un modelo basado en las ecuaciones de balance entre las nanoestructuras y la barrera se puede encontrar en la referencia [35].

4.2.3 Diodos Schottky. Crecimiento y procesado.

El diodo Schottky es un dispositivo semiconductor constituido por una barrera metal semiconductor (barrera Schottky) caracterizado por su alta velocidad de conmutación y su baja tensión umbral. El diodo Schottky es un dispositivo semiconductor de portador mayoritario. Los diodos Schottky tipo n , solamente los electrones desempeñarán un papel significativo en la operación del diodo, evitando así la recombinación electrón-hueco que tiene lugar en los diodos rectificadores P-i-N.

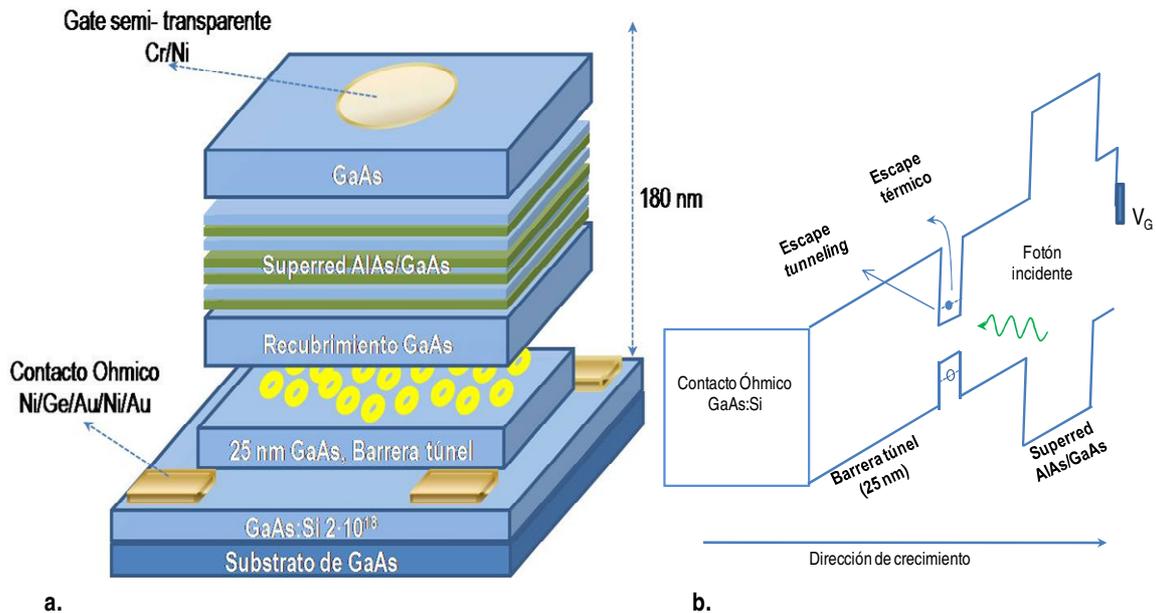


Figura 4.12.a: Estructura de diodo Schottky. **b:** Diagrama de bandas de un dispositivo Schottky con nanoestructuras en la zona activa. La curvatura de las bandas se controla mediante la aplicación de un voltaje al contacto Schottky lo que permite controlar la población de portadores en las nanoestructuras.

Las características de los dispositivos Schottky se han aprovechado ampliamente en la investigación de materiales semiconductores. El transporte de portadores ha sido estudiado en estos dispositivos midiendo la capacidad en función del voltaje aplicado a la puerta Schottky. Los espectros obtenidos mediante esta técnica presentan resonancias capacitivas en los niveles energéticos dentro del intervalo de energía prohibida del material semiconductor. Esta técnica ha sido empleada satisfactoriamente para localizar los niveles energéticos de QDs y QRs en relación a la banda de valencia (dispositivos p) y banda de conducción (dispositivos n).^{36,17,37}

La estructura de las muestras para el procesado de foto-diodos tipo Schottky se representa en la figura 4.12.a El crecimiento se llevó a cabo en sustratos comerciales de GaAs (001) semi-aislante. Como reservorio de electrones se deposita una capa de 250 nm de GaAs:Si, con una concentración de donores $n=2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. De esta forma se permite la inyección de cargas para estudiar las propiedades de la banda de conducción. Tras esta capa se procede al crecimiento de la barrera túnel de 25 nm de GaAs intrínseco, sobre la que se forman los QRs de In(Ga)As, según el método explicado anteriormente. Los QRs se recubren con una capa de 30 nm de GaAs y una súper-red de periodo corto AlAs/GaAs formada por 30 periodos de 30 Å de AlAs y 10 Å de GaAs. La súper-red afecta a la estructura de bandas del dispositivo,

evitando el escape de e⁻ hacia la puerta Schottky. La epitaxia finaliza con el crecimiento de 5 nm de GaAs con el objetivo de prevenir la oxidación de la súper red.

Los procesos tecnológicos llevados a cabo para la obtención de diodos Schottky se resumen en la tabla 4.1 En ella se describen los procesos de:

- Litografía óptica mediante irradiación ultravioleta de motivos en resina positiva y posterior revelado.
- Definición de mesas mediante ataque químico H₃PO₄:H₂O₂:H₂O al GaAs, disminuyendo la concentración de la disolución se ha llegado a controlar el ataque entre 20nm/s y 1 nm/s.
- Metalización en evaporadora por haz de electrones.

Proceso	Descripción
Litografía Óptica	Definición de mesas circulares sobre resina positiva y posterior limpieza en plasma de oxígeno
Ataque químico	Ataque químico, H ₃ PO ₄ :H ₂ O ₂ :H ₂ O
Lift-Off	Acetona +Alcohol Isopropílico+ H ₂ O desionizada
Litografía Óptica	Definición de ventanas para posterior metalización contacto óhmico; limpieza en plasma de oxígeno.
Contacto Óhmico	Metalización de Ni(10nm)/Ge (24nm)/Au (60 nm)/Ni (40 nm)/Au (300 nm) + recocido en cámara de nitrógeno (3 min 300° C + 1 min a 375° C)
Lift-Off	Acetona +Alcohol Isopropílico+ H ₂ O desionizada
Litografía Óptica	Definición de ventanas para posterior metalización puerta Schottky; limpieza en plasma de oxígeno.
Contacto semitransparente	Metalización de Cr (3 nm)/ Ni(3 nm)
Lift-Off	Acetona +Alcohol Isopropílico+ H ₂ O desionizada

Tabla 4.1 Resumen de los pasos llevados a cabo durante el procesado tecnológico de un foto-diodo tipo Schottky.

Una descripción más detallada de los procesos tecnológicos referidos puede consultar la referencia [38].

Tras la obtención de los diodos se procede a su encapsulado en alúmina con un hilo de oro de 25 μm. El encapsulado se realizó indistintamente mediante soldadura de bola (*ball bonding*) y contacto manual utilizando pintura de plata e hilos de oro.

4.2.4 Caracterización Óptica de Anillos Cuánticos en la zona activa de dispositivos Schottky.

La medida de la PC es un método muy sensible para estudiar el espectro de absorción intra-banda de materiales semiconductores. El espectro de absorción de las nanoestructuras ofrece información complementaria a la que se obtiene, por ejemplo la espectroscopía de fotoluminiscencia. El estudio de la absorción no requiere de altas densidades de excitación para la identificación de estados excitados, evitando así un nivel alto de población de las nanoestructuras que pueda afectar a la medida. Permite además detectar estados que al no estar poblados con portadores, no emiten luminiscencia. Experimentos de absorción se han llevado a cabo con éxito en QWs,³⁹ y en algunos trabajos con QDs.⁴⁰

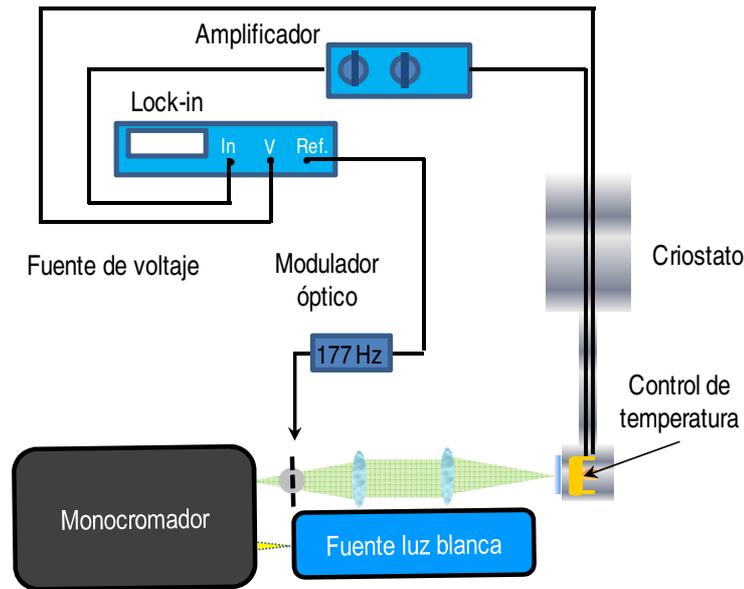


Figura 4.13: Esquema del sistema de detección de PC del IMM

El principal problema de los experimentos de absorción de nanoestructuras es la baja probabilidad (fuerza de oscilador) de absorción. Este problema se solucionó en el caso de QWs apilando varias capas.⁴¹ Esta solución no se puede utilizar en el caso de QDs debido a los cambios que aparecen progresivamente en la forma, tamaño y estructura de los puntos al ir apilando sucesivas capas.⁴²

Los experimentos de PC se han llevado a cabo en el dispositivo Schottky descrito en el apartado anterior. Los resultados presentados en este apartado han sido obtenidos iluminando una puerta Schottky de área 0.2 mm^2 . Teniendo en cuenta el valor de la densidad de nanoestructuras de esta muestra ($\delta=5 \cdot 10^9 \text{ QRs/cm}^2$) podemos asumir que obtenemos señal de $1 \cdot 10^7 \text{ QRs}$. En un diodo Schottky el campo eléctrico depende del voltaje de la forma $F = -(V - V_{Sch})/d$, donde d (180 nm) es la distancia entre la zona dopada n y el contacto Schottky y V_{Sch} es el potencial entre la superficie del semiconductor y el contacto metálico (0.7 V).

El sistema de medida se muestra esquemáticamente en la figura 4.13. La luz procedente de la lámpara de luz blanca se filtra espectralmente en el monocromador, excitando la región de la muestra bajo la puerta Schottky tras ser concentrada por un objetivo. La PC generada se amplifica para ser registrada en un amplificador de fase (*Lock-In*, que a su vez actúa como fuente de voltaje por otro canal. La muestra se sitúa en un criostato conectado a un recirculador de He. La dependencia de la PL con el campo eléctrico se ha obtenido en el sistema experimental de PL, aplicando el campo con mediante un voltaje suministrado por el amplificador de fase.

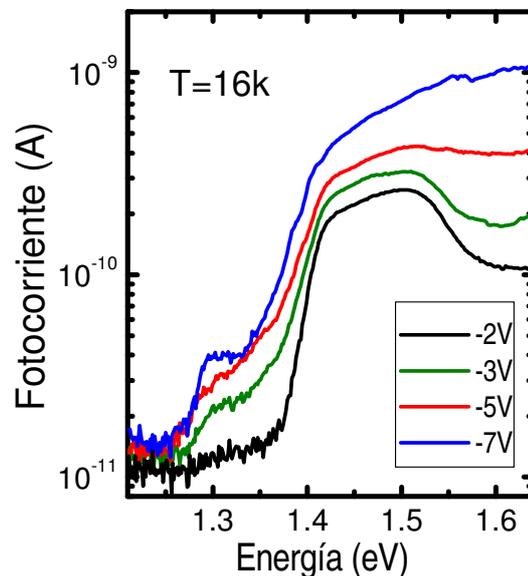


Figura 4.14: Espectros de PC de un dispositivo Schottky n con QRs en la zona activa obtenidos para distintos valores del voltaje en la puerta Schottky.

Los portadores deben escapar del confinamiento del QR antes de poder contribuir a la señal de PC. Existen dos vías para que esto ocurra: por escape térmico y por efecto túnel de los portadores fuera del QR.

En la figura 4.14 se presenta la evolución de la PC en función del voltaje aplicado a la puerta Schottky a baja temperatura ($T=16\text{K}$). La principal contribución a la PC viene del GaAs y la WL, aumentando ésta al incrementar el campo eléctrico. Se observa además un desplazamiento de la corriente de fondo dentro del intervalo prohibido del GaAs al aumentar el campo eléctrico. Este desplazamiento está relacionado con la absorción de portadores por efecto túnel asistido por fotones (Efecto Franz-Keldish),⁴³ ya mostrado en QWs.⁴⁴ Al aplicar campo eléctrico las bandas del dispositivo semiconductor se inclinan. Bajo estas circunstancias, si un electrón trata de saltar por efecto túnel horizontalmente desde la banda de valencia puede ser asistido por un fotón de energía adecuada y llegar verticalmente a la banda de conducción. Este mecanismo permite la absorción de fotones de energía menor que el *gap*, provocando el ensanchamiento observado en las bandas del GaAs y la WL hacia bajas energías. El desplazamiento de la corriente de fondo complica la observación de estados excitados, sobre todo en QRs, dada su proximidad energética con la WL. A esta temperatura, k_bT es muy

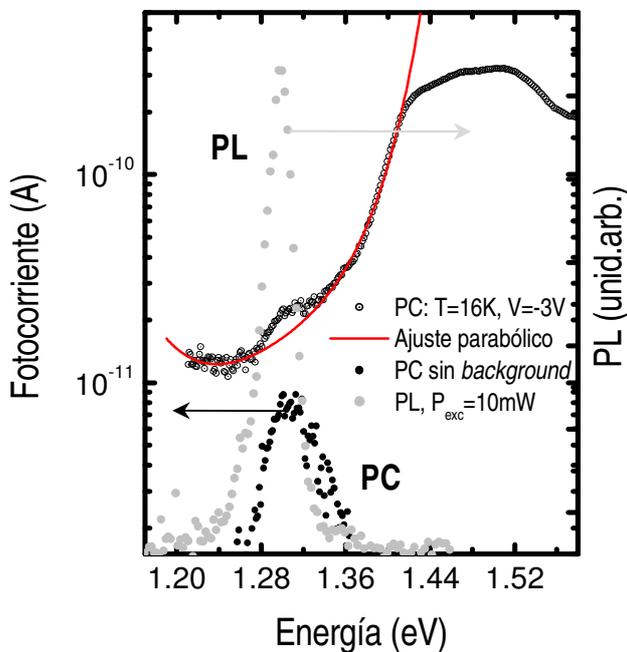


Figura 4.15: Señal de PC a $T=16\text{K}$ y $V=-3\text{V}$ frente a la PL de la muestra. Se presenta el espectro de PC, el ajuste parabólico a la corriente de fondo y el espectro resultante tras sustraer este ajuste. En la figura se distingue el pequeño desplazamiento hacia el azul de la energía de la PC en comparación con la PL.

pequeño como para provocar el escape de portadores de los QRs por ionización térmica, por lo que podemos asumir que la vía de escape de los portadores es el túnel fuera del anillo. Al aumentar el campo eléctrico se incrementa la PC colectada en el rango de absorción del estado fundamental de los QRs, debido al aumento de la probabilidad de escape túnel. En la figura 4.15 se compara la emisión de PL del dispositivo, a $T=20\text{K}$ con la señal de PC a $T=16\text{K}$ y $V=-3\text{V}$. Se ha extraído la corriente de fondo a la señal de PC mediante un ajuste parabólico.[‡] En la figura se observa un pequeño desplazamiento hacia el azul (13 meV) del máximo de PC en relación al máximo de emisión de la banda de la transición fundamental de PL. Podemos desestimar la pequeña diferencia de temperatura como causa de este desplazamiento energético, vista la dependencia de la energía de emisión a bajas temperaturas (sección 4.2.2.). Este pequeño desplazamiento podría explicarse en base a interacciones de

Coulomb entre los portadores dentro del QR, si bien parece más plausible achacarlo al ensanchamiento no homogéneo de los niveles energéticos del conjunto de los QRs. Se han

[‡] Pese a lo discutido previamente sobre el efecto Franz-Keldish, de dependencia exponencial con la energía, no se conoce completamente la naturaleza de la corriente de fondo, sobre todo en el rango energético de las nanoestructuras. En la referencia [45] se estudian distintos tipos de ajustes con objeto de sustraer esta corriente de fondo: polinómico de grado 5, exponencial, y parabólico, no encontrando grandes diferencias en la determinación del máximo de energía de emisión tras su aplicación. En nuestro caso se ha usado una función parabólica ajustada fuera del rango de emisión de los QRs y luego extendida a dicho rango.

reportado desplazamientos entre la señal de PC y la de PL comprendidos entre 20 - 60 meV en QDs.^{46,47,48} Estos desplazamientos se relacionan con la termalización y redistribución de los portadores en las nanoestructuras, así como con la variación de la probabilidad túnel para distintas energías. Podemos desechar la primera explicación ya que estas medidas se realizan a $T=16$ K. La probabilidad túnel dentro de la banda del estado fundamental de los QRs no es constante, primando el escape túnel de la parte de la distribución de tamaño responsable de la absorción de alta energía.

El desplazamiento medido en este experimento es ligeramente menor, lo que se puede achacar a la pequeña anchura de la banda de emisión de PL (FWHM=32.43 meV). La distribución de probabilidad túnel afecta además a la morfología del espectro, generando una asimetría debida al ensanchamiento de la zona de alta energía de la señal de PC del estado fundamental de los QRs. Este ensanchamiento es más evidente a medida que se aumenta el campo eléctrico en el dispositivo [Fig. 4.14].

El proceso que se interpone a la colección de PC a baja temperatura, asumiendo que la recombinación no radiativa es mucho menor que a alta temperatura, es la recombinación de portadores dando lugar a PL. En la figura 4.16 se presenta la dependencia de la PL con el campo eléctrico. Los espectros han sido obtenidos a $T=20$ K, excitando de forma resonante al GaAs ($\lambda_{exc}=808$ nm, $P_{exc}=10$ mW).

Cuando nos encontramos en la zona de polarización directa ($V > V_{Sch}$), las nanoestructuras emiten PL por recombinación de pares electrón-hueco foto-generados, además de contar con un aporte extra de electrones debido a la curvatura de las bandas. Al polarizar el diodo en inversa, la intensidad de la PL disminuye y la energía de la emisión se desplaza levemente hacia el rojo. La PL en esta zona compite con el escape de portadores por efecto túnel.

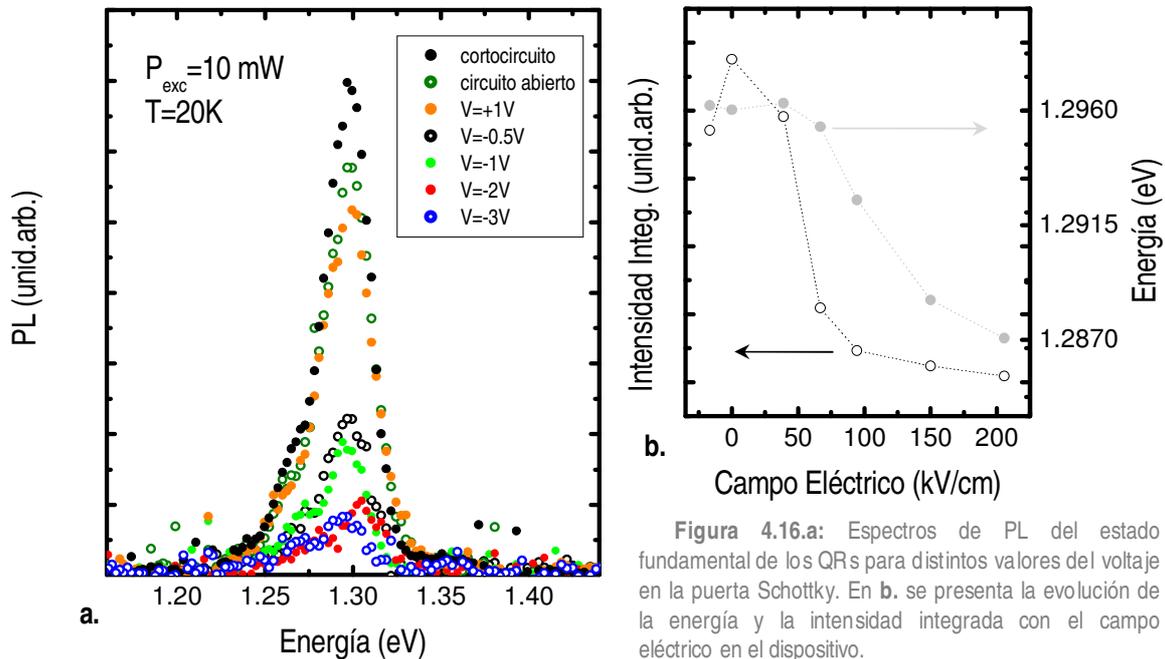


Figura 4.16.a: Espectros de PL del estado fundamental de los QRs para distintos valores del voltaje en la puerta Schottky. En b. se presenta la evolución de la energía y la intensidad integrada con el campo eléctrico en el dispositivo.

Al aumentar el campo eléctrico el proceso túnel se impone, impidiendo la recombinación radiativa. Este escape afecta más a la zona de alta energía de la muestra, provocando el desplazamiento hacia el rojo de la energía de emisión (ya que los portadores confinados en energías correspondientes a la zona de baja energía del espectro escapan vía túnel). La dependencia no parabólica de la energía con el campo implica que este efecto no se encuentra relacionado con el efecto Stark debido a la polarización de excitones confinados en el estado fundamental de QRs.

4.2.5 Resumen

A lo largo de este capítulo se han presentado resultados obtenidos mediante la caracterización de los procesos de emisión y absorción óptica de QRs de In(Ga)As/GaAs. Se han identificado las posiciones energéticas de la transición fundamental y las de los estados excitados a partir de experimentos de PL en función de la potencia y energía de excitación.

Se ha estudiado la dependencia de la luminiscencia del estado fundamental de los QRs con la temperatura, obteniendo su energía de activación. El confinamiento asociado a estas nanoestructuras se muestra insuficiente para su inserción en dispositivos opto-electrónicos operativos a temperatura ambiente. Esto podría explicar el que solo se haya obtenido luz laser proveniente de dispositivos con QRs en la zona activa a temperaturas menores a $T=150$ K.⁴⁹

Se ha obtenido señal de PC generada en el estado fundamental de los QRs. Para ello se han crecido y procesado foto-diodos Schottky con QRs en la zona activa. A baja temperatura el proceso de escape de los portadores absorbidos en los anillos hacia el contacto óhmico del dispositivo Schottky es el túnel. También se ha discutido la relación entre los procesos de escape túnel de las nanoestructuras y recombinación radiativa de portadores en las mismas en base a los resultados de los experimentos de PL en función del campo eléctrico.

4.3 Anillos Cuánticos de In(Ga)As/GaAs bajo la acción de altos campos Magnéticos

Durante la introducción a esta parte de la memoria, se ha presentado la caracterización estructural realizada por diferentes grupos en muestras de anillos cuánticos (QRs) de InGaAs/GaAs. Las imágenes obtenidas mediante las técnicas TEM y X-STM introducían dudas acerca del carácter anular de dichas nanoestructuras. La caracterización óptica presentada hasta éste momento no se diferencia sustancialmente de lo observado anteriormente en QDs. Con el objetivo de verificar el carácter anular del potencial asociado a los QRs se han realizado distintos experimentos bajo la acción de altos campos magnéticos. Estos experimentos, diseñados para la observación de oscilaciones relacionadas con el efecto Aharonov-Bohm (AB) permiten discutir la naturaleza anular de los QRs.

4.3.1 Introducción: Efecto Aharonov-Bohm.

Aharonov y Bohm, en su artículo presentado en 1959, con el objetivo de evaluar la acción de los potenciales electromagnéticos en el dominio de la mecánica cuántica, propusieron un experimento de doble rendija bajo la acción de un campo magnético.²² Los electrones, orbitando alrededor del campo deberían adquirir una determinada fase, desembocando en un desplazamiento del patrón de difracción. Lo más intrigante del experimento propuesto, sin ningún tipo de análogo clásico, es que este efecto habría de producirse incluso cuando los electrones no se viesen afectados directamente por el campo magnético, sencillamente por estar localizados en una zona donde les afectase el potencial vector del campo magnético. Es decir, se predecía la interacción de las partículas cargadas con el campo electromagnético incluso en zonas del espacio en las que el campo eléctrico y magnético tomaban un valor nulo.

La fase adquirida por los objetos cuánticos debida al efecto AB será proporcional al flujo magnético atrapado por dichos objetos.⁵⁰ Para poder observar efectos relacionados con AB, el sistema a estudiar ha de cumplir dos condiciones: la primera es que la partícula cuántica ha de poder tomar al menos dos trayectorias[§] y la segunda es que esas trayectorias han de encerrar un campo magnético. Además es necesario contar con anillos de un material de alta calidad para evitar procesos de dispersión (*scattering*) inelástico que produzcan variaciones aleatorias en los estados electrónicos y pérdida de la coherencia de fase cuántica.

El experimento propuesto por AB fue llevado a cabo años después por Tonomura *et al.* comprobando la diferencia de fase entre los haces de electrones pasando por el interior y el exterior de un toroide ferromagnético apantallado por un material superconductor.⁵¹

Si consideramos el caso de un electrón confinado en un anillo ideal unidimensional atravesado por un campo magnético perpendicular de magnitud B, el hamiltoniano de este sistema:

$$\kappa = \frac{1}{2m_e} (\vec{p} - q\vec{A})^2 + V, \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Donde \vec{A} es el potencial vector asociado al campo magnético \vec{B} , V el potencial asociado al confinamiento electrónico y m_e es la masa del electrón. Al resolver la ecuación de Schrödinger ($\kappa\psi = \varepsilon\psi$) en un sistema formado por un anillo unidimensional y el campo magnético aplicado en su interior se obtienen funciones de onda:⁵²

$$\psi' = \frac{1}{2\pi} \exp(il\varphi) \exp\left(i2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \frac{\varphi}{2\pi}\right), \quad (\text{Ec.4.4})$$

[§] Me tomo la licencia de emplear el término “trayectoria” en este contexto. Pese a su incorrección formal al ser aplicada a objetos cuánticos, resulta más intuitiva y aporta claridad a la explicación.

donde $\Phi = B\pi R^2$ es el flujo magnético atrapado por el electrón en un anillo de radio R en su trayectoria definida por el ángulo φ y $\Phi_0 = h/e$ es el cuanto de flujo elemental. Los niveles energéticos permitidos asociados a estas funciones de onda vienen dados por la expresión:

$$\mathcal{E}_m = \frac{\hbar^2}{2m_e^*R^2} \left(l + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2, \text{ con } l=0, \pm 1, \pm 2 \quad (\text{Ec. 4.5})$$

La dependencia de la energía con el flujo magnético será cuadrática para cada valor del momento angular l . Al aumentar el campo magnético, el estado fundamental del electrón confinado en el anillo irá aumentando su momento angular. Si el campo magnético está orientado a lo largo de un eje z positivo perpendicular al anillo, l saltará hacia valores más negativos (de $l=0$ a $l=-1, -2, \dots$) cada vez que el flujo magnético atrapado aumente $\Phi = \left(p + \frac{1}{2} \right) \Phi_0$, con $p \in \mathbb{Z}$ [Fig. 4.17.a].

Existen diferentes trabajos en la literatura en los que se documentan oscilaciones AB en estructuras de geometría anular. Los primeros se realizaron en anillos metálicos, estudiando el transporte de electrones. Así Web *et al.* observaron oscilaciones de la magnetoresistencia de anillos de Au de diámetro inferior a la micra (825nm y 245nm).⁵³ Un experimento similar fue reportado por Oudenaarden *et al.*, en este caso se practicaron dos pequeñas interrupciones en el anillo con el objeto de controlar el flujo de portadores mediante una barrera túnel.⁵⁴ Ambos experimentos presentaron oscilaciones con periodo igual al cuanto de flujo elemental: $\Phi_0 = \frac{h}{e}$.

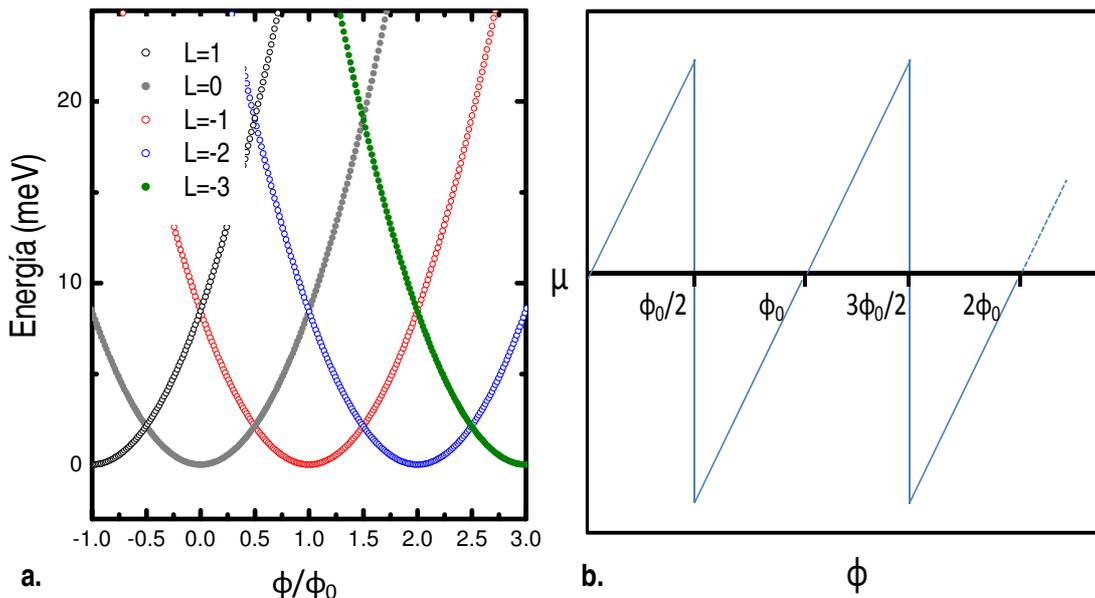


Figura 4.17. a: Cálculo de la energía frente al flujo magnético atrapado por un anillo unidimensional de $R=10\text{nm}$. Para los valores de $\Phi = \left(p + \frac{1}{2} \right) \Phi_0$, el momento angular del electrón cambia de L a $L+1$. **b.** Dependencia de la magnetización con el flujo atrapado por el anillo. (Ec.4.6.: $M = -\left. \frac{\partial F}{\partial B} \right|_{N,T}$). La magnetización cambia de signo cada vez que el momento angular cambia de l a $l+1$.

El estudio de anillos semiconductores resulta más complicado, debido a las dificultades tecnológicas. El efecto AB en anillos de este tipo de materiales fue estudiado a partir de la emisión óptica procedente de excitones cargados confinados en un anillo de $R= 30 \text{ nm}$ litografiado en un QW de InGaAs/GaAs.¹ La única medida de la oscilación de la energía en QRs auto-ensamblados de InGaAs/GaAs fue reportada por Lorke *et al.*, mostrando la transición del momento angular del estado fundamental de los QRs de $l=0$ a $l=-1$ durante un experimento de transmisión en QRs cargados con un electrón.¹⁷ Recientemente el mismo autor ha presentado

otro trabajo en el que reporta la evolución del estado fundamental de QRs (a partir de una medida CV) en función del campo magnético, observando transiciones de $l=0$ a $l=-1$ a $B=2.8T$ y de $l=-1$ a $l=-2$ a $5.8T$.⁵⁵

4.3.2. Magnetización en QRs. Corrientes permanentes.

La medida de la magnetización (μ) ha sido empleada para comprobar la existencia de oscilaciones energéticas en estructuras capaces de atrapar cuantos de flujo magnético. Distintos autores han registrado oscilaciones relacionadas con el efecto AB en la señal de magnetización de conjuntos de (10^7) anillos de cobre⁵⁶, en anillos individuales de Au,⁵⁷ y en anillos obtenidos mediante litografía en heteroestructuras semiconductoras de GaAs/AlGaAs.⁵⁸

Para entender la relación de la magnetización con las oscilaciones AB, podemos retomar la expresión de la energía en función del flujo magnético atrapado (Ec. 4.5). Al representar la energía frente al flujo magnético, los cambios en el momento angular están íntimamente relacionados con saltos en la magnetización. Un sistema de N partículas a una temperatura T con una energía libre total F estará caracterizado por una magnetización:

$$M = - \left. \frac{\partial F}{\partial B} \right|_{N,T}, \quad (Ec. 4.6)$$

En el caso de un electrón confinado en un anillo unidimensional, a $T=0K$, la energía libre viene dada por la mencionada (Ec. 4.5). La energía presenta una dependencia cuadrática con el flujo magnético, por lo que la dependencia de la magnetización en estas condiciones será lineal. Además, los saltos en la magnetización tendrán lugar en valores racionales del flujo magnético. En resumen, la medida de la magnetización nos permite observar claramente la entrada de cuantos de flujo magnético en los anillos de tamaño nanométrico.

Con objeto de estimar la magnitud de la magnetización asociada a un QR realizamos un pequeño cálculo semi-clásico.⁵⁹ La corriente I generada por un electrón circulando por un anillo unidimensional de radio R con velocidad v responde a:

$$I = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi R} = \frac{e\hbar k}{2\pi R m_e^*}, \quad (Ec. 4.7)$$

donde T es el periodo de tiempo que tarda el electrón en dar una vuelta al anillo y se ha introducido el vector de onda k a partir de $p = \hbar k = m_e^* v$. Relacionando la expresión de la energía expuesta en el apartado anterior (Ec. 4.5) con la energía de un electrón libre: $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$, obtenemos el número de onda k de un electrón en función del flujo magnético atrapado en su trayectoria anular:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e^* \varepsilon}{\hbar^2}} = \frac{1}{R} \left(l + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right), \quad (Ec. 4.8)$$

así, sustituyendo en la (Ec. 4.7)

$$I = \frac{e^2 B}{4\pi m_e^*} + \frac{e\hbar l}{2\pi R^2 m_e^*}, \quad (Ec. 4.9)$$

Si suponemos un valor de $R=10 \text{ nm}$ (una buena aproximación al radio de un QR), una masa efectiva igual a la masa del InAs en configuración masiva $m_e^*=0.23m_0$ y evaluamos la corriente en $B=10T$, suponiendo que para esta magnitud del campo el electrón todavía se

encuentre en un estado con momento angular $l=0$ (esta suposición es correcta, como veremos en los siguientes apartados), obtenemos un valor estimado de la magnetización:

$$\mu = IA = I\mu R^2 = 3 \cdot 10^{-22} J/T \approx 33\mu_B, \quad (\text{Ec 4.10})$$

Para un cierto valor del campo magnético, $\Phi = \frac{\Phi_0}{2}$ y el momento angular del estado fundamental pasa de $l=0$ a $l=-1$. Evaluando la (Ec 4.9) en este momento, se observa que el segundo sumando es mayor que el primero, obteniéndose en consecuencia una corriente negativa. Si el campo B es tal que el flujo atrapado es $\Phi = \Phi_0$, ambos sumandos de la ecuación mencionada se cancelan, dando lugar a una corriente nula. La magnetización sufre estos cambios de sentido a la par con la corriente, por lo que la medida de oscilaciones en esta magnitud se puede asumir como evidencia de corrientes permanentes generadas por efecto AB en QRs. El comportamiento de la magnetización en función del campo magnético se representa en la figura 4.17.b.

Todos estos cálculos parten de la misma premisa: considerar anillos ideales. Uno de los principales atractivos de los experimentos planteados en este apartado radica en la posible observación de este efecto a pesar de que los resultados de la caracterización estructural presentados previamente indicasen que la morfología de los QRs se aleja de esta idealidad. En los siguientes apartados se comentarán los detalles de los experimentos de magnetización y PL en función del campo magnético, comentando sus resultados en comparación con los calculados según el modelo citado en la introducción de esta parte de la memoria.

4.3.2.1. Crecimiento y caracterización previa. Sistema experimental.

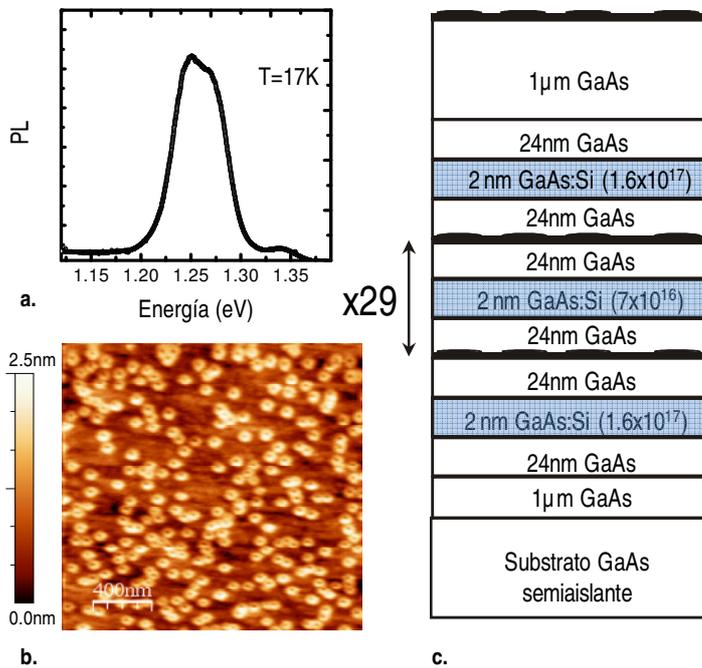


Figura 4.18.a: Espectro de PL de la muestra con 29 capas de QRs apiladas. **b:** Imagen AFM tomada en la capa superficial de dicha muestra, de la que se obtiene una densidad $\delta=9 \cdot 10^9$ QRs/cm². **c.** Esquema de la epitaxia diseñada para las medidas de magnetización.

El valor tan pequeño de la magnitud a medir obliga al diseño de una epitaxia de características especiales. La muestra debe tener un gran número de nanoestructuras a la par que una gran homogeneidad en el tamaño de las mismas, ya que el efecto a medir es altamente dependiente del radio de las nanoestructuras. Dadas estas necesidades se procedió a apilar 29 capas de QRs de alta densidad ($9 \cdot 10^9$ QRs/cm²). El espaciado entre capas de nanoestructuras fue escogido en 50 nm, distancia suficiente para evitar acoplamiento entre los niveles energéticos de las nanoestructuras y eludir el campo de tensión generado por los QRs enterrados, ya que este

podría afectar al tamaño de los anillos crecidos en las capas superiores, afectando así a la homogeneidad de la muestra.²⁰ La muestra se rotó durante el crecimiento a una velocidad constante tratando de evitar una posible falta de homogeneidad en la densidad de

nanoestructuras relacionadas con la posición de la célula de In en el reactor MBE 3 del IMM. En la figura 4.18.a se presenta el espectro de PL de la muestra de 29 capas apiladas de QRs. La señal de PL se puede ajustar mediante dos curvas *Gaussianas* centradas en 1.25 eV y 1.28 eV, mostrando un ligero desplazamiento hacia el rojo de la energía. Este desplazamiento se puede

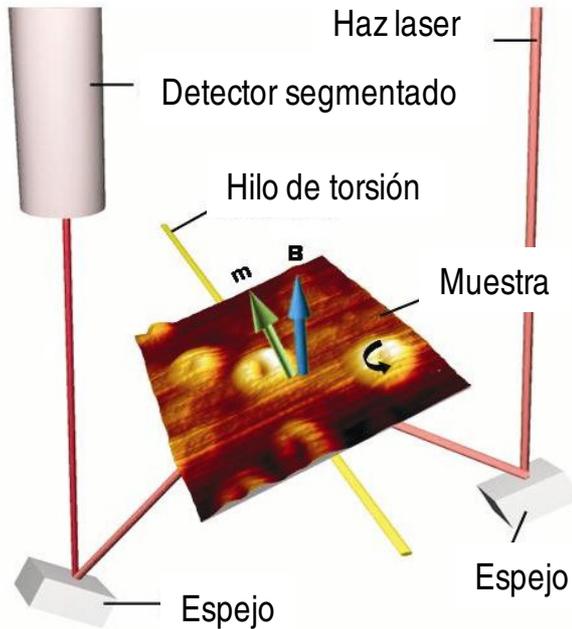


Figura 4.19: Representación esquemática del sistema de medida de la magnetización.

corresponder con la obtención de nanoestructuras ligeramente más grandes a medida que vamos apilando de capas de QRs debido al campo de tensiones generado por las nanoestructuras. La anchura del espectro (FWHM=45 meV) revela una distribución de tamaños más ancha que la obtenida habitualmente en muestras compuestas de una sola capa de QRs, (FWHM~30meV) pero difícilmente mejorable dada la acumulación de tensión elástica en cada capa de anillos cuánticos.

La naturaleza del experimento requiere tomar ciertas precauciones al diseñar la muestra. El substrato ha de ser semi-aislante, de forma que no existan electrones libres en exceso que puedan interferir en las medidas magnéticas. El recubrimiento final se ha extendido hasta un espesor $\theta=1\mu m$, suficiente como para evitar los efectos

de depleción de la superficie. Entre las capas de QRs se han crecido capas de 2nm de GaAs:Si, con el objeto de proveer electrones a las nanoestructuras. El dopado de las capas intermedias ($n_D=7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) y las dos capas de los extremos ($n_D=1.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) se ha calculado usando el programa "1D Schrödinger-Poisson Solver"⁶⁰ en base a la densidad de QRs medida en muestras previas, de forma que se obtenga un promedio de 1.5 electrones por QR.⁶¹ Considerando las dos orientaciones posibles del espín, podemos asumir que todos los electrones se encontrarán en el estado fundamental de los QRs.

El sistema de medida empleado se basa en el momento de torsión generado por la magnetización. Este momento se convertirá en una rotación, que será registrada. El momento Γ generado por la magnetización M al aplicar un determinado campo magnético B :

$$\Gamma = M \times B + r \times (M \cdot \nabla)B, \quad (\text{Ec.4.11})$$

donde r es un vector director que define la posición de un punto desde el eje de rotación de la muestra. Si, como en el caso que nos ocupa, el campo B es uniforme: $\nabla B = 0$, y el segundo término de la (Ec 4.11) desaparece. Esto implica que para medir un momento de torsión necesitamos que entre la magnetización y el campo B exista un ángulo. Tratando de minimizar las componentes del campo magnético en el plano de la muestra se ha escogido un ángulo de 10° entre el campo y la normal a la muestra. La muestra va sujeta a un hilo de bronce fosforado con 20 mm de longitud, tensado y fijado utilizando un pegamento *epoxy*. El par torsor se convierte en una rotación:

$$\Gamma = \left(\frac{\pi R^4 G}{2l} \right), \quad (\text{Ec 4.12})$$

donde R y l son respectivamente el radio y la longitud del hilo y G es el módulo de rigidez del material. El radio del hilo ($12.5 \mu m$) lleva a una respuesta del sistema de $0.00014 \text{ } \mu pNm$.

El sistema de medida se presenta en la figura 4.19. La luz laser reflejada en la cara trasera de la muestra se alinea en el centro de un fotodiodo segmentado utilizando dos espejos de posición variable. Para mejorar la reflexión, la muestra se monta en una lámina de vidrio cubierta de aluminio. Un sistema de retroalimentación formado por una pequeña bobina pegada a la muestra permite obtener la magnetización directamente de la expresión:

$$|M| = NIA, \quad (\text{Ec. 4.13})$$

donde N es el número de espiras ($N=5$), A ($A=9.4 \text{ mm}^2$) el área de cada una e I es la corriente necesaria para mantener la normal a la muestra, permitiendo medir directamente la magnetización.

El sistema se compone de una bobina superconductor que permite trabajar con valores del campo hasta $B=15.5 \text{ T}$. La bobina se encuentra en un criostato de He. El magnetómetro se inserta en un criostato situado dentro del primero, de forma que variando la presión relativa de He entre ambos criostatos se pueden alcanzar temperaturas de hasta $T=1.2 \text{ K}$.

Este sistema experimental fue desarrollado por el Dr. M. Schaapman durante su tesis doctoral en el laboratorio de alto campo magnético (HMFL) del Prof. J.C. Maan, Universidad de Nijmegen, Holanda. Más información acerca del sistema de magneto-torsión se puede encontrar en la referencia.⁶²

4.3.2.2. Experimentos de magnetización.

Los experimentos de magnetización aquí presentados han sido realizados por el Dr. N.A.J.M. Kleemans y la Dra. I. M. A. Bomiñaar-Silkens en el laboratorio de alto campo magnético (HMFL) del Prof. J.C. Maan, Universidad de Nijmegen, Holanda. El modelo teórico basado en los datos X-STM utilizado en la discusión fue desarrollado por el Prof. V.Fomin, Prof. V.N. Gladilin y Prof. T.J. Devreese, miembros del grupo teórico del Departamento de Física de la Universidad de Antwerpen.

El tamaño de la muestra, limitado por el sistema experimental a $7 \times 8 \text{ mm}^2$, permite acceder a la señal de magnetización generada por aproximadamente $N=2.2 \cdot 10^{11}$ electrones confinados en $1.5 \cdot 10^{11}$ QRs. En la figura 4.20.a. se presentan los datos de magnetización (sin tratar) obtenidos en dos temperaturas distintas: $T=1.2 \text{ K}$ y $T=4.2 \text{ K}$. Para un valor del campo $B=14 \text{ T}$ se observa una pequeña oscilación en la señal de magnetización. Esta oscilación está superpuesta en una gran señal de fondo. Con el objeto de observar claramente la oscilación, se procede a sustraer la componente lineal de la señal de fondo, atribuible a materiales dia- y paramagnéticos cercanos a la muestra.^{63,64,65} En la figura 4.20.b. se presenta la señal de magnetización una vez sustraída la señal de fondo y normalizada en base al número de electrones. Así, representando el momento magnético por electrón $\mu=M/N$ se observa una oscilación clara en $B=14 \text{ T}$.

Diferentes experimentos control se han realizado con el objeto de comprobar que la señal de magnetización estaba generada de las nanoestructuras. Primero se pulieron las capas crecidas epitaxialmente por MBE y se repitió el experimento con el substrato. La curva resultante mostraba una señal de fondo similar a la mostrada en la figura 4.20.a., sin oscilación a 14 T .

A continuación se realizaron experimentos tipo Subnikov-de Haas. Los cambios producidos por el campo magnético en la densidad de estados de un gas bidimensional de electrones implican desplazamientos del nivel de Fermi, ya que la densidad total de electrones ha de permanecer constante. La formación de niveles de Landau y su desplazamiento al aplicar un campo magnético a ese tipo de sistema puede provocar oscilaciones de la magnetoresistencia periódicas con la inversa del campo magnético. Los niveles de Landau, de distinta degeneración, se van llenando en función de la posición del nivel de Fermi. El grado de degeneración de los mismos afectará al *scattering* entre electrones, y por tanto a la magnetoresistencia. Registrando ésta hasta $B=21$ T se observó un alto valor de la resistividad sin llevar asociado ningún tipo de oscilación, prueba de la no existencia de electrones libres en la epitaxia. La formación de niveles de Landau y su posición respecto al nivel de Fermi también puede producir oscilaciones en la energía, por tanto (*Ec. 4.6*) de la magnetización. Estas oscilaciones, periódicas con el inverso del campo magnético y cuya amplitud aumenta al aumentar el mismo, fueron observadas por de Haas y van Alphen en 1930.⁶⁶ La densidad de portadores necesaria para obtener una oscilación asociada de la magnetización tipo de Haas-Van Alphen de la misma magnitud que la medida ha sido calculada.^{67,59} Esta densidad electrónica habría de ser dos órdenes de magnitud superior a la densidad nominal de las capas dopadas para obtener una señal de magnetización similar, por lo que podemos desechar completamente esta posibilidad. Estos experimentos control permiten asegurar que la oscilación en la señal de magnetización está generada en las nanoestructuras.

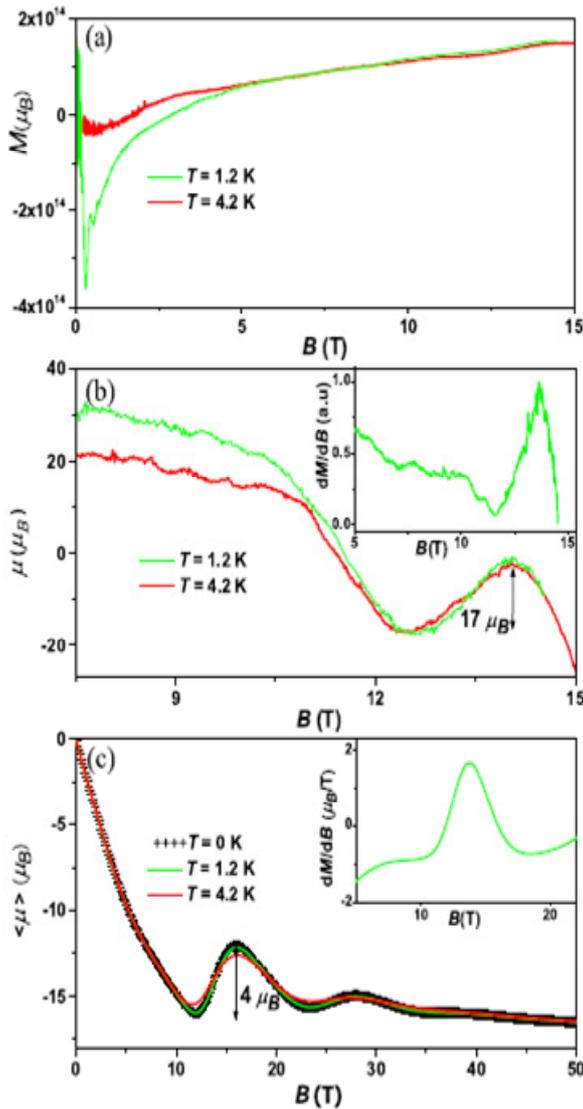


Figura 4.20.a: Datos experimentales de magnetización de QRs medida a $T=4.2$ K y $T=1.2$ K. Tras sustraer un *background* lineal y normalizar al número de electrones se obtiene la dependencia del momento magnético por electrón con el campo, revelando una oscilación a $B=14$ T (b). En (c) se muestra el cálculo de la evolución del momento magnético por electrón, obtenido en base a los parámetros medidos por X-STM.

La figura 4.21.a muestra los niveles energéticos calculados para un electrón en un anillo de $In_{0.55}Ga_{0.45}As$ ideal (de forma similar a los presentados en la figura 4.17.a) de radio $R=11.5$ nm. En este sistema, se observa un cambio en el momento angular del estado fundamental del electrón confinado en el anillo, de $l=0$ a $l=-1$ al aplicar un campo $B=5$ T que, según la (*Ec. 4.6*) debería producir un salto en la magnetización. Así, la aproximación a un anillo ideal parece demasiado rudimentaria para obtener un buen ajuste de los datos experimentales.

Aplicando el modelo teórico generado en base a los resultados de X-

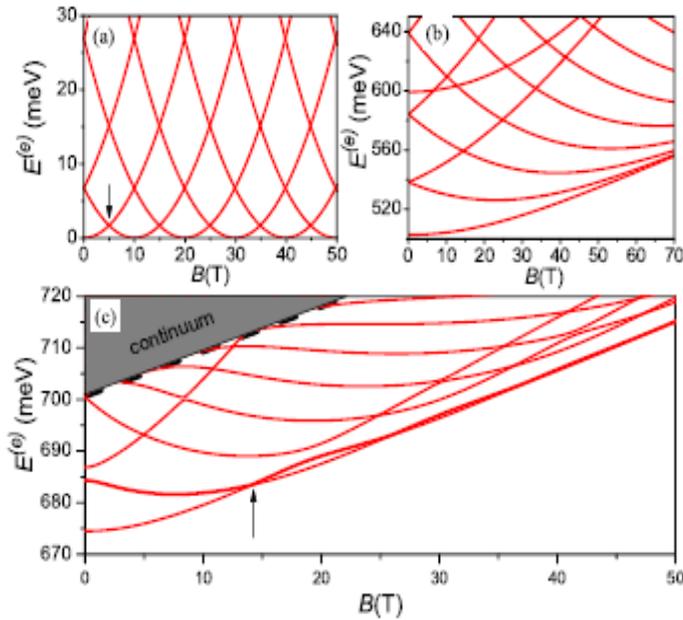


Figura 4.21 Cálculo de la energía en función del campo magnético partiendo de (a). un anillo ideal, (b) un QD con forma de disco y (c) la geometría desarrollada en base a los datos de caracterización estructural X-STM. Las flechas indican la transición del estado de menor energía de $l=0$ a $l=-1$ en los diferentes modelos.

STM,⁶⁸ descrito en la introducción a este capítulo, se ha obtenido la dependencia de los estados energéticos de un electrón confinado en un QR en función del campo magnético [Fig. 4.21.c].

La evolución del espectro de energía en función del campo B calculada presenta un cruce entre el estado fundamental ($l=0$) y el primer estado excitado ($l=-1$) en $B=14T$, de acuerdo con lo medido experimentalmente.

Mientras aplicamos un campo relativamente bajo, con los electrones en un estado de momento angular $l=0$, el potencial de confinamiento cobra mayor importancia. En un anillo ideal, la densidad electrónica está concentrada en $\rho=R$, con una barrera de potencial de altura infinita en el centro del

anillo. Sin embargo los QRs no poseen una geometría exactamente anular. El potencial obtenido mediante el modelo basado en la caracterización X-STM presenta dos mínimos de potencial con un máximo local entre ambos [Fig. 4.6.b]. Este máximo local tiene una altura finita, lo que implica que la densidad electrónica en el centro del QR es distinta de cero. Este pequeño desplazamiento hacia el centro del anillo de la densidad electrónica provoca una disminución del radio efectivo de los electrones en el QR y la necesidad de aplicar un campo magnético más elevado para atrapar el flujo magnético necesario para producir el cambio en el momento angular. En la figura 4.21.b se presentan los resultados obtenidos considerando en una estructura tipo QD. Los cálculos se han realizado considerando un QD en forma de disco. Pese a que las dos geometrías (la medida para el QR y el disco simulando un QD) son, en rigor, simplemente conexas, en el caso del disco no se observa ningún cruce entre los estados energéticos.

La dependencia del momento magnético por electrón con el campo magnético se ha obtenido aplicando la (Ec. 4.6) a las energías calculadas. Esta relación se presenta en la figura 4.20.c. para tres temperaturas distintas ($T=0K$, $T=1.2K$, $T=4.2K$). La amplitud de la oscilación calculada es menor que la medida experimentalmente ($4\mu_B$ comparado con la medida experimental $17\mu_B$, sorprendentemente no muy alejada del valor estimado por el modelo semi-clásico del apartado 4.3.2). Esta diferencia es atribuida a pequeñas diferencias entre las nanoestructuras caracterizadas mediante X-STM (de las que se obtienen los parámetros para el modelo) y las empleadas en los experimentos de magnetización gestadas durante el crecimiento.

Además, el ratio entre los valores del campo a los que se producen cambios en el momento angular del estado de menor energía (aproximadamente 1:2) es menor que el obtenido en el cálculo realizado partiendo de un anillo ideal (1:3). La disminución relativa del radio efectivo de un electrón con $l=0$ en un QR comparado con el confinado en un anillo ideal explica la necesidad de aplicar más campo magnético para obtener un salto de momento angular. Sin embargo este efecto es menor en los electrones en el estado fundamental con $l \neq 0$.

A modo de conclusión podemos afirmar que a pesar de que, en rigor, la geometría de los QR obtenidos experimentalmente de forma autoensamblada es simplemente conexas, se ha demostrado la existencia de oscilaciones en la magnetización de un conjunto de QRs relacionadas con el flujo magnético atrapado por los electrones confinados en los anillos.⁶⁹

4.3.3 Caracterización magneto-óptica de QRs. Excitones bajo la acción de campo magnético.

Hasta este momento hemos comentado el efecto del campo magnético sobre portadores de carga confinados en un QR. El comportamiento oscilatorio de los niveles energéticos de un electrón confinado en el potencial asociado a un QR se ha observado en experimentos de magnetización. En los siguientes apartados se estudiará el comportamiento de cuasi-partículas neutras, como lo son los excitones, bajo la acción de un campo magnético.

4.3.3.1 Introducción y estado del arte.

El comportamiento de los excitones confinados en un QD de InAs bajo la acción de un campo magnético ha sido estudiado en diferentes trabajos.^{70,71} La emisión óptica de los QRs también ha sido estudiada en diferentes trabajos en ausencia de campo magnético,^{72,73} y bajo la acción de campos de magnitud inferior a $B=9T$.⁷⁴ El principal interés del estudio del comportamiento de los excitones confinados en un QRs bajo la acción de campo magnético reside en que los excitones son cuasi-partículas polarizables. Diversos estudios teóricos han postulado la posibilidad de observar comportamientos relacionados con el efecto AB en excitones confinados en este tipo de nanoestructuras, prediciendo efectos tanto en la energía de las transiciones ópticas como en la intensidad de las mismas.⁷⁵ Cálculos teóricos realizados en QRs de tipo I de AlGaAs/GaAs y otros anillos tipo II predecían pequeños efectos en el espectro de PL relacionados con el efecto AB.⁷⁶ La base de estos efectos radica en el hecho de que la cantidad de flujo magnético atrapado un excitón está definida por la diferencia de área circunscrita por el electrón y el hueco en sus trayectorias [Fig. 4.22.d]. En un anillo ideal, la diferencia de masa efectiva de electrón y hueco y sus cargas opuestas causarán la aparición de un momento dipolar radial.⁷⁷ Al girar confinados en el anillo, la fase topológica acumulada, proporcional al flujo magnético atrapado, será ligeramente distinta. Esto implicaría cambios en el momento angular de los portadores (L_e, L_h) a distintos valores del campo magnético.

Al regirse las transiciones ópticas por las reglas de selección comentadas en capítulo anterior, la diferencia en el momento angular de electrón y hueco daría lugar a intervalos de campo magnético en los que la fuerza de oscilador de las transiciones ópticas estuviera fuertemente modulada. Es decir al aumentar la cantidad de flujo magnético atrapado, uno de los portadores aumenta su momento angular (por ejemplo el hueco, pasando a una configuración: $L_e=0, L_h=1$), haciendo oscilar a la energía y disminuir la fuerza de oscilador.

Este tipo de efectos se han medido en anillos electrónicos causados por atracción *Coulombiana* en QDs de InP/GaAs y ZnTe/ZnSe caracterizados por un alineamiento tipo II.^{78,79}

En estas nanoestructuras el electrón (hueco) está confinado en el interior del QD mientras que el hueco (electrón) es expulsado a la barrera. La atracción *Coulombiana* los mantiene unidos, generando excitones polarizados en el plano perpendicular al campo magnético. En primer caso (InP/GaAs) la principal evidencia de efecto AB se da en la oscilación del estado fundamental de la energía al ir aumentando el campo magnético, mientras que el segundo (ZnTe/ZnSe) presenta además oscilaciones en la intensidad de la PL. Los principales resultados de estos trabajos se resumen en la figura 4.22.

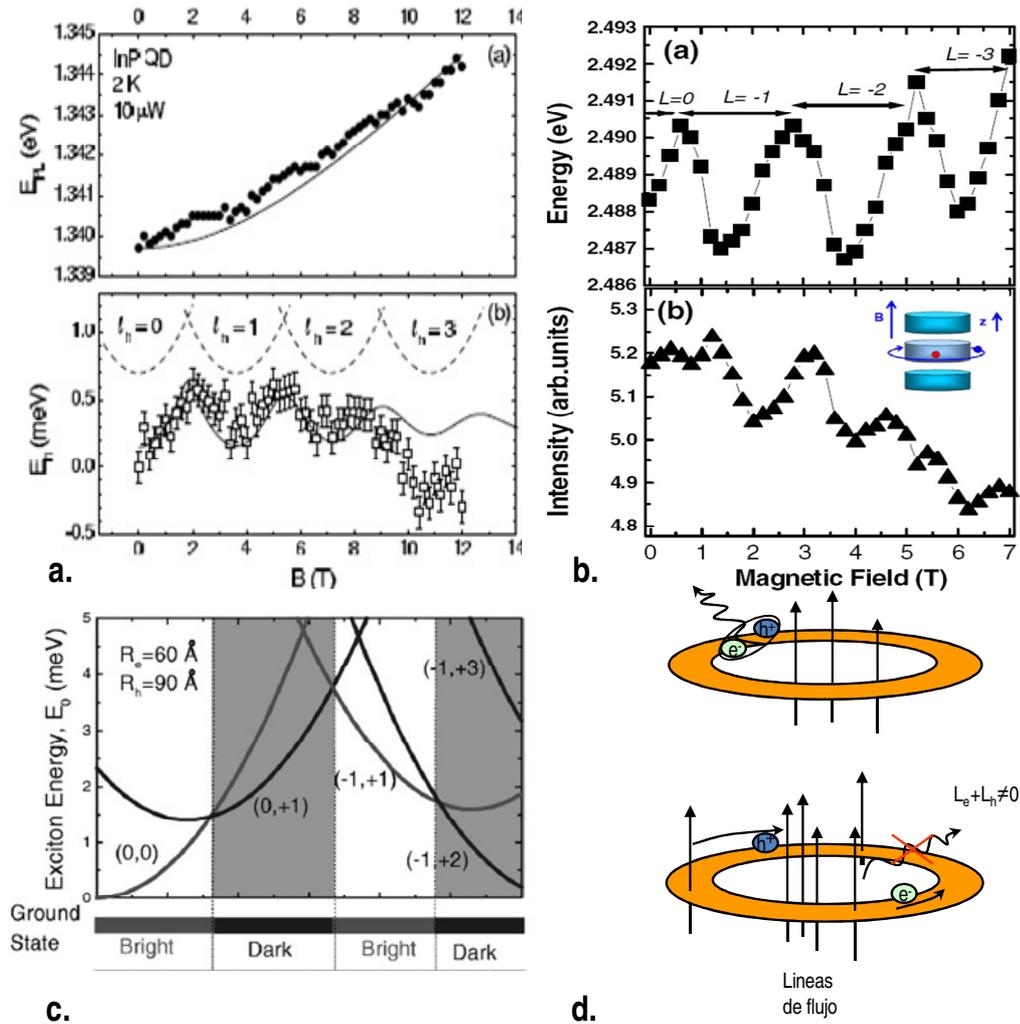


Figura 4.22: Oscilación de la energía de emisión de QDs de InP en GaAs debido a la absorción de cuantos de flujo magnético por los huecos. **b:** Comportamiento oscilatorio de la energía e intensidad de la PL medido en QDs de ZnTe/ZnSe. **c:** Cálculo realizado por Govorov *et al.* postulando la existencia de intervalos de campo magnético en los que la fuerza de oscilador de la transición de PL cae drásticamente. **d.:** Representación esquemática del fenómeno anterior: cuando el excitón está polarizado electrón y hueco pueden tener distinto momento angular, dificultando el solapamiento de las funciones de onda y, por tanto, la recombinación radiativa. Las figuras **a b** y **c** han sido extraídas de las referencias [76], [77], y [75] respectivamente.

Estos resultados experimentales combinados con las predicciones teóricas realizadas por Govorov *et al.*⁷⁶ y Grochol *et al.*⁷⁵, motivaron los experimentos presentados a continuación.

En los siguientes apartados se comentaran los resultados obtenidos al medir la PL de, tanto QRs individuales como grandes conjuntos de QRs. Los primeros han sido caracterizados en un microscopio confocal situado en el interior de una bobina capaz de alcanzar un campo magnético de magnitud $B=10T$. La PL de los conjuntos de QRs se ha medido en campos de valor hasta $B=30T$ bajo diferentes densidades de excitación.

4.3.3.2 Macro-Fotoluminiscencia de QRs bajo la acción de campo magnético.

Los experimentos de macro-PL bajo la acción de campo magnético fueron llevados a cabo por A. G. Taboada, la Dr.J. Blokland y el Dr.N.J.A.M. Kleemans en el laboratorio de alto campo magnetico (HMFL), Universidad de Nijmegen, Holanda. Este sistema experimental se detalla en el capítulo 2 de esta memoria. La epitaxia utilizada durante las medidas estaba formada por una capa de QRs confinada en GaAs semi-aislante. La densidad de QRs fue estimada midiendo por

AFM la densidad en una capa superficial crecida en la mismas condiciones que la capa enterrada ($\delta_{\text{QRs}}=8 \cdot 10^9$ QRs/cm²).

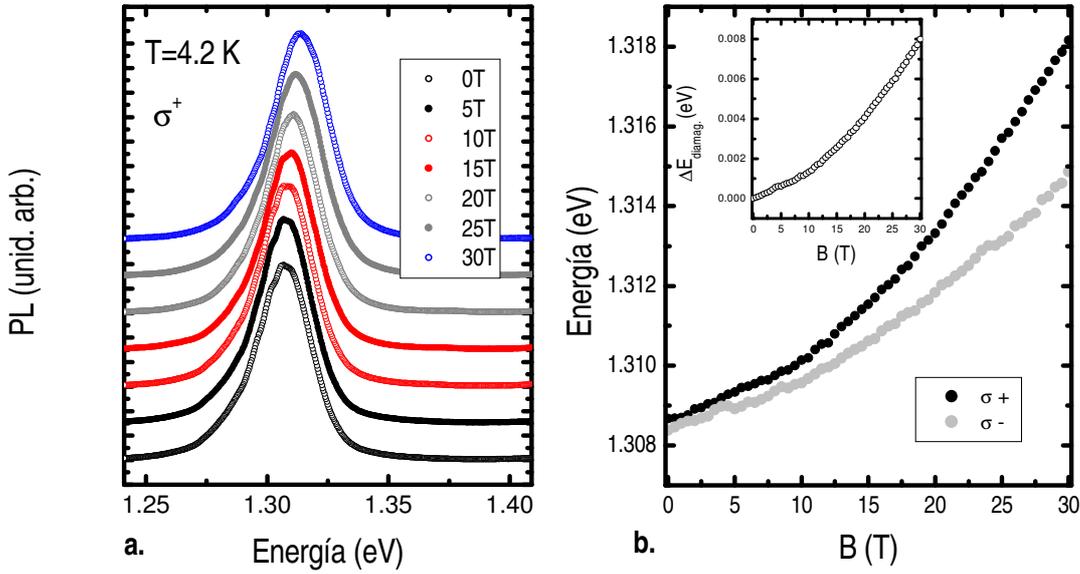


Figura 4.23: Espectros de PL del estado fundamental de los QRs medidos en distintos valores del campo magnético en la polarización σ^+ . Buscando una mayor claridad se ha introducido un espaciador entre los espectros. **b:** Energía de la transición fundamental de PL de los QRs en función del campo magnético. La acción del campo rompe la degeneración de espín. La inserción muestra el desplazamiento diamagnético en función del campo

El estado fundamental de los QRs presenta una banda estrecha (FWHM= 20 meV) de emisión centrada en 1.308 eV. La figura 4.23.a muestra la dependencia con el campo del estado fundamental de la PL de lo QRs. Durante este experimento se escogió un tiempo de integración $t_{\text{int}}=10$ s, tomando espectros variando el campo magnético un intervalo constante igual a $B=0.5$ T. Se registró la PL circularmente polarizada en ambas direcciones simultáneamente (en la figura no se muestran todos los espectros buscando mayor claridad). Cualitativamente, se observa un desplazamiento de la energía de la PL del estado fundamental de los QRs hacia el azul. Este desplazamiento, conocido como desplazamiento diamagnético (“*diamagnetic shift*”) se debe al confinamiento magnético adicional, que aumenta la energía de los excitones, es decir disminuye la barrera energética para el escape de los portadores de carga. Este efecto es distinto en ambas polarizaciones, debido al desdoblamiento Zeeman, efecto relacionado con la rotura de la degeneración de espín. Tratando de cuantificar estos cambios se han ajustado los espectros de PL mediante curvas *Gaussianas*. En la figura 4.23.b se presenta la dependencia de la energía de la transición de PL del estado fundamental de los QRs. Se observa un desplazamiento diamagnético de 8 meV y un desdoblamiento Zeeman de 3 meV a $B=30$ T.

La dependencia de la energía de PL de un excitón en el estado fundamental con el campo magnético se puede aproximar, (para valores bajos de B) por la expresión:⁸⁰

$$E(B) = E_0 \pm \frac{g_{ex}\mu_B}{2}B + \alpha B^2, \quad (\text{Ec. 4.14})$$

donde E_0 es la energía de la transición en ausencia de campo magnético, $\mu_B=e\hbar/2m_e$ es el magnetón de Bohr ($\mu_B=5.79 \cdot 10^{-5}$ eV/T), g_{ex} es el factor g de Landé y α es el coeficiente diamagnético. El factor g del excitón en un QR se puede obtener $g_{ex} = \frac{E(\sigma^+) - E(\sigma^-)}{\mu_B B} = -1.73$ y ajustando el desplazamiento diamagnético mediante una parábola, obtenemos un coeficiente diamagnético $\alpha_d = 10 \mu\text{eV}/T^2$. Ambos valores son similares a los obtenidos previamente en QRs⁷⁴

y QDs de InAs,^{81,82} sin embargo son sensiblemente menores a los reportados por Kuther *et al.* ($g_{ex}=3.02$) en QDs de In_{0.60}Ga_{0.40}As emitiendo a una longitud de onda muy similar a la característica de los QRs.⁸³

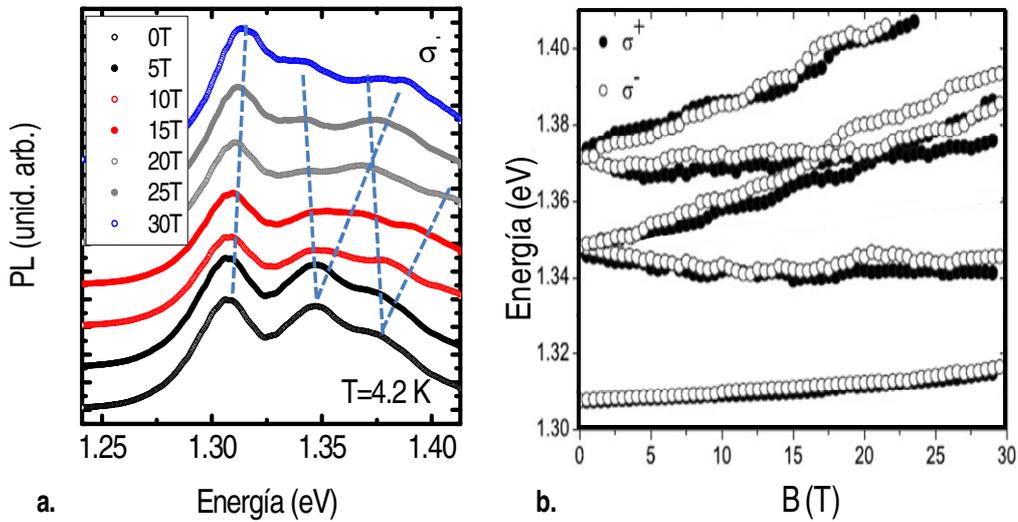


Figura 4.24: Espectros de PL de la muestra de QRs tomados en condiciones de alta densidad de excitación, en polarización σ , medidas bajo la acción de campo magnético de entre 0 y 30T (se presentan los espectros obtenidos cada 5T, para mayor claridad se ha introducido un espaciado vertical entre los espectros). Las líneas sirven de guía al ojo para seguir la evolución de los estados excitados al aumentar B. **b:** Posición del máximo de PL en función del campo magnético. La posición se ha seguido para ambas polarizaciones. Los estados excitados se dividen en dos líneas comportándose de forma distinta a los QDs, donde para el estado “d” ($n=2$), se vería una división en tres ($n+1$) líneas espectrales.

Interesados por el efecto del potencial asociado a un QR en los estados excitados bajo la acción de un campo magnético llevamos a cabo medidas bajo alta densidad de excitación. Al aumentar la excitación se comienzan a observar contribuciones relacionadas con estados excitados de la PL a 38 y 63 meV del estado fundamental. En la figura 4.24.b se puede observar la evolución de estas líneas espectrales en función del campo magnético. Siguiendo cuidadosamente los máximos de energía observamos una separación de cada estado excitado en dos contribuciones bien diferenciadas. Dos de estas contribuciones se cruzan debido a la diferencia entre sus momentos angulares L . El estado excitado con L anti-paralelo al campo magnético irá aumentando su energía al aumentar el campo magnético mientras que el alineado con el campo disminuirá su energía al aumentar B. Todas las transiciones presentan además un desdoblamiento Zeeman en dos líneas caracterizadas por polarizaciones circulares opuestas.

Con el objetivo de interpretar estos experimentos, el grupo del profesor J. T. Devreese aplicó el modelo basado en los datos de caracterización estructural obtenidos mediante X-STM en estas nanoestructuras a excitones confinados en las mismas. El lector interesado en los detalles de este modelo teórico puede consultar las referencias [84] y [85].

En este caso el modelo teórico trata de predecir las probabilidades de las distintas transiciones ópticas en un QR. Al resolver el Hamiltoniano para un electrón y un hueco confinados en el potencial realista calculado en función a dichos datos (que tienen en cuenta la forma, tamaño, distribución de In y tensión propias de los QRs, obtenidas de las medidas X-STM), se encontraron importantes diferencias al considerar la interacción de Coulomb entre ambos portadores dentro del cálculo. Los principales resultados de este modelo se presentan en la figura 4.25.

Los cálculos realizados sin tener en cuenta la interacción de Coulomb entre electrón y hueco predicen un cruce entre el estado fundamental y el primer estado excitado a $B=15T$ (señalado con una flecha en la figura 4.25.a). Sin embargo, al incluir la interacción de *Coulomb* entre electrón y hueco, solo se observa una pequeña reducción de la probabilidad de transición óptica en el mismo campo acompañada de un aumento en la probabilidad de emisión del estado fundamental. El estado fundamental, según el cálculo, aparecerá desplazado 13 meV hacia el rojo debido a la interacción *Coulombiana*. En base a este modelo, no cabe esperar ningún cruce

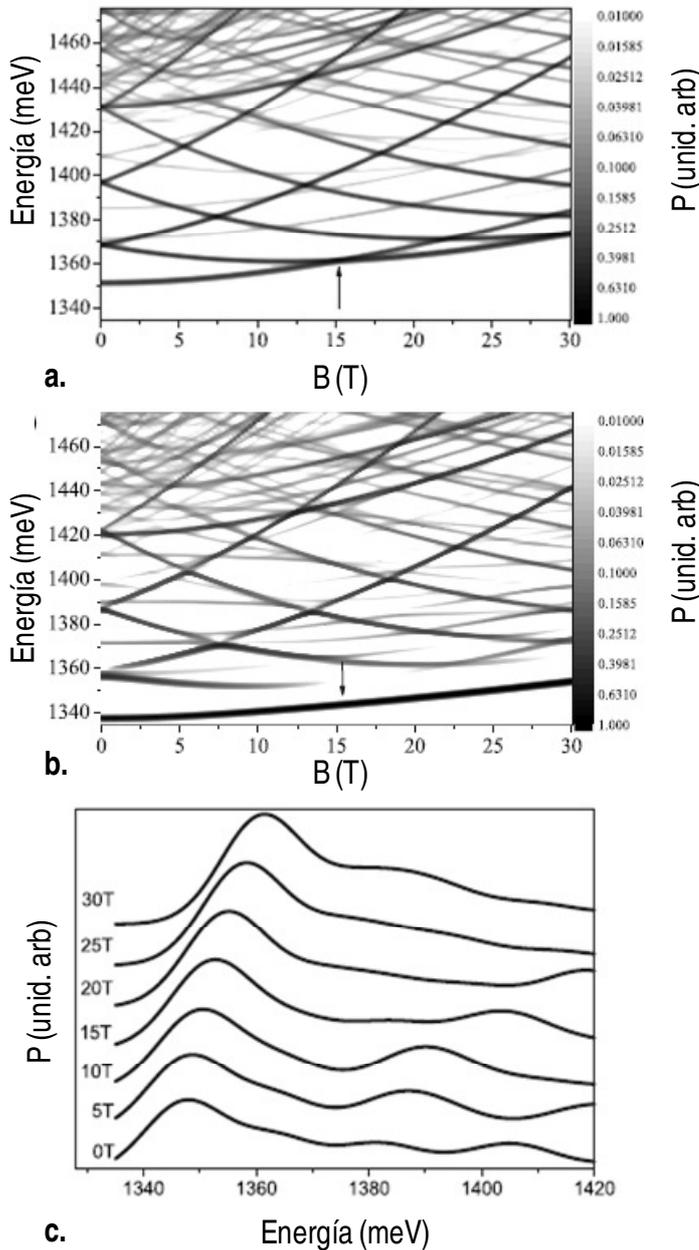


Figura 4.25: Cálculo teórico de la energía de un par electrón-hueco confinado en un QR bajo la acción de un campo magnético considerando (a) que no existe interacción *Coulombiana* entre portadores y (b) la interacción existe y el par electrón hueco forma un excitón. En (c) se presentan algunos de los espectros calculados según el criterio (b), añadiendo un ensanchamiento *Gaussiano* a las transiciones ópticas $\delta=10meV$.

entre el estado fundamental de la transición excitónica y estados de mayor momento angular.

Al comparar los resultados del modelo con los datos experimentales distintos aspectos llaman nuestra atención. La transición fundamental calculada aparece en 1.34 eV, mientras que la experimental ocurre en aproximadamente 1.31 eV (todas las transiciones calculadas aparecen 30 meV por encima de las medidas experimentalmente). El desplazamiento diamagnético calculado es de 10 meV, ligeramente superior al experimental (8 meV). La transición fundamental presenta una variación uniforme con el campo, tanto en el modelo como experimentalmente, sin presentar oscilaciones características del efecto AB.

Los estados excitados calculados aparecen respectivamente a 20 meV, 58meV y 82 meV del estado fundamental. El primer estado excitado calculado es completamente imposible de resolver en los datos experimentales. Podemos achacar esto al ensanchamiento no homogéneo de la emisión del estado fundamental. Aún así, el estudio en función de la potencia presentado en el apartado 4.2.1. de esta memoria no indica la presencia de tal estado. La distancia energética entre los otros dos estados resueltos por el cálculo es similar a la medida en

los espectros de PL bajo alta densidad de excitación. Con la intención de ofrecer una comparación más visual entre cálculo y datos experimentales, el grupo teórico procedió a ensanchar las transiciones ópticas ($\delta=10\text{meV}$), tratando de simular el ensanchamiento no homogéneo relacionado con la dispersión de tamaño de los QRs. Los espectros resultantes, calculados fijando un intervalo $B=5\text{T}$ se muestran en la figura 4.25.c. Este ensanchamiento impide la definición de la transición calculada a 20 meV en los espectros obtenidos mediante cálculo teórico. Asignando los estados obtenidos mediante el modelo a los previamente medidos por Alén *et al.* en medidas de μPLE en función de su distancia energética al estado fundamental encontramos cierta similitud.⁷³ Aún así ha de tenerse en cuenta que el estado más cercano a la transición fundamental (etiquetado en la referencia mencionada como una transición p-s), solo es viable en las condiciones de exceso de electrones en las que se realiza el experimento referenciado.

La diferencia entre los resultados experimentales y el modelo teórico nos obliga a limitarnos a buscar similitudes cualitativas entre ambos. Sin embargo, las principales conclusiones del experimento, relacionadas con la búsqueda de propiedades relacionadas con el efecto AB, coinciden con las del modelo teórico. Podemos afirmar a partir de ambos que la interacción de Coulomb entre electrones y huecos suprime el efecto AB para excitones neutros en este tipo de QRs. La interacción *Coulombiana* impide que el grado de polarización del excitón sea suficiente para atrapar el flujo magnético necesario para observar efectos relacionados con AB. La dependencia de la intensidad de la PL con el campo magnético no es suficientemente fiable, debido a las pérdidas de alineamiento, como para interpretar las variaciones de intensidad con el campo magnético aplicado como una consecuencia del efecto AB en QRs. Además, se ha encontrado un comportamiento en los estados excitados de los QRs distinto al observado en QDs. Los estados excitados de los QRs se desdoblán al aumentar el campo magnético, sin llegar a la degeneración $(n+1)$ del estado n de un QD caracterizado por un potencial de confinamiento tipo oscilador armónico.⁸⁶

4.3.3.3 Resultados de micro-fotoluminiscencia. Desdoblamiento energético anómalo en QRs bajo la acción de campo magnético.

El ensanchamiento no homogéneo característico de los conjuntos de nanoestructuras auto-ensambladas dificulta el análisis de las propiedades individuales de los QRs. A lo largo de este apartado se presentarán los resultados obtenidos estudiando la PL de QRs individuales. Estos resultados se obtuvieron durante una estancia en el grupo del profesor P. Koenraad, en el departamento de física aplicada de la Universidad Tecnológica de Eindhoven.

El microscopio confocal con el que se obtuvieron los espectros analizados en las siguientes líneas destaca por su alta resolución (al utilizar el monocromador triple, disminuye la intensidad de la señal colectada pero se obtiene una resolución de $45\ \mu\text{eV}$ a $950\ \text{nm}$), si bien este aumento de resolución implica una pérdida de señal asociada al paso por otro monocromador. Los detalles del sistema experimental se pueden encontrar en el capítulo 2. de esta memoria.

El análisis de los experimentos de micro-PL resulta mucho más sencillo trabajando con muestras de baja densidad. El método seguido para obtener este tipo de muestras consistió en crecer epitaxias con una capa de QRs en la superficie crecida en las mismas condiciones que la capa enterrada y explorar su superficie con un AFM buscando gradientes de densidad. Las muestras crecidas sin rotar dentro de la cámara MBE 3 del IMM, presentan siempre diferencias de densidad (entre $\delta_{QRs}=7 \cdot 10^9$ QRs/cm² y $\delta_{QRs}=8 \cdot 10^8$ QRs/cm²) relacionadas con su posición relativa a la célula de In. La imagen AFM de la figura 4.26.a presenta una densidad superficial de QRs $\delta_{QRs}=8.5 \cdot 10^8$ QRs/cm². El espectro de PL presentado en la figura 4.26.b corresponde a la misma zona. En él se ven reflejadas las pequeñas diferencias de tamaño observadas en la distribución de QRs (FWHM=35 meV), con una pequeña contribución asimétrica de PL a baja energía.

Se ha seguido la evolución de QRs en todo el rango energético de la banda de emisión de PL presentada en la figura 4.26.b. En

la figura 4.27.a se presenta la evolución de la energía de un QR individual bajo la acción de un campo magnético perpendicular a la dirección de crecimiento. Las posiciones energéticas en cada campo magnético se han obtenido mediante el ajuste a una función *Lorentziana* del espectro de emisión de cada anillo. La energía de emisión de la nanoestructura se desdobra debido a la rotura de la degeneración de espín por efecto Zeeman. Cada una de las ramas Zeeman lleva asociada una polarización y una determinada dependencia con el campo magnético. Los QRs se comportan en este aspecto como los QDs, es decir, la polarización σ^- tiene mayor energía que la σ^+ , dando lugar a factores *g* de signo negativo.** Los valores obtenidos para el factor *g* y el coeficiente diamagnético de los QRs estudiados se resumen en la figura 4.27.b. Estos valores son comparables tanto a los encontrados en la literatura para QRs y QDs como para los obtenidos en los experimentos de macro-PL.^{74,87} No se observa una dependencia clara de los valores obtenidos de *g* y α_d con la energía de emisión de las nanoestructuras estudiadas, si bien se puede intuir una tendencia hacia valores ligeramente más grandes de α_d para los QRs emitiendo en energías más altas. Asumiendo que no existen grandes diferencias en la composición ni en la tensión introducida en la red por los

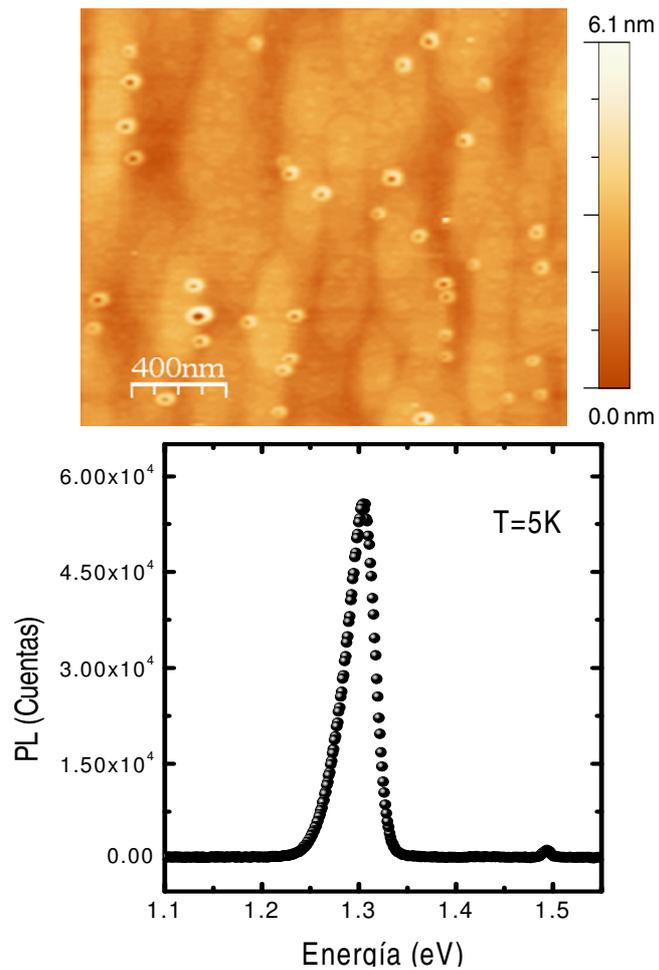


Figura 4.26.a: Imagen AFM correspondiente a la zona de la muestra empleada para la μ -PL, caracterizada por una densidad de QRs $\delta_{QRs}=8.5 \cdot 10^8$ QRs/cm². **b:** Espectro de PL de la misma zona.

** Recordamos que $g_{ex} = \frac{E(\sigma^+) - E(\sigma^-)}{\mu_B B}$

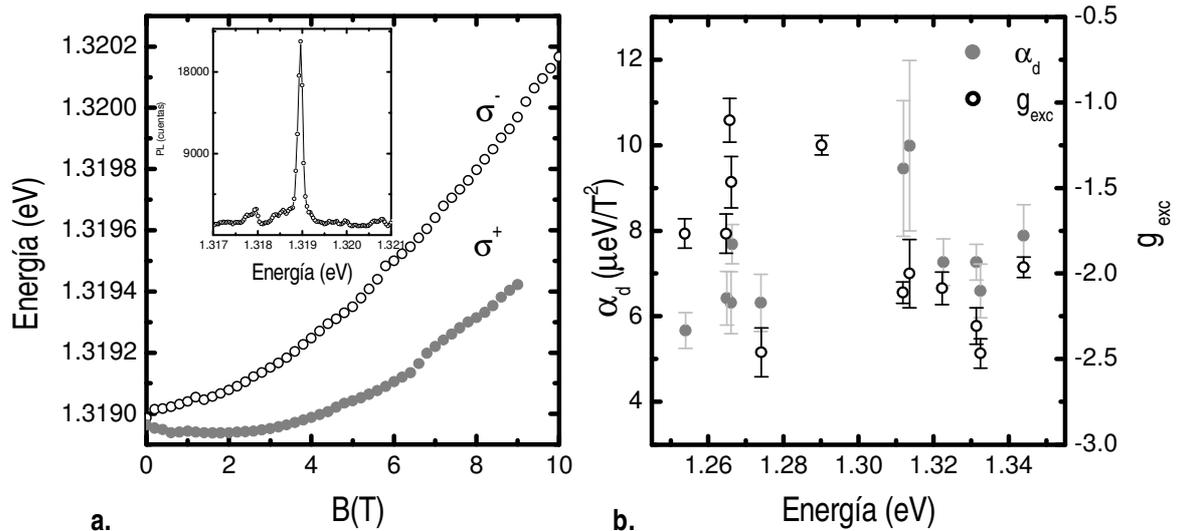
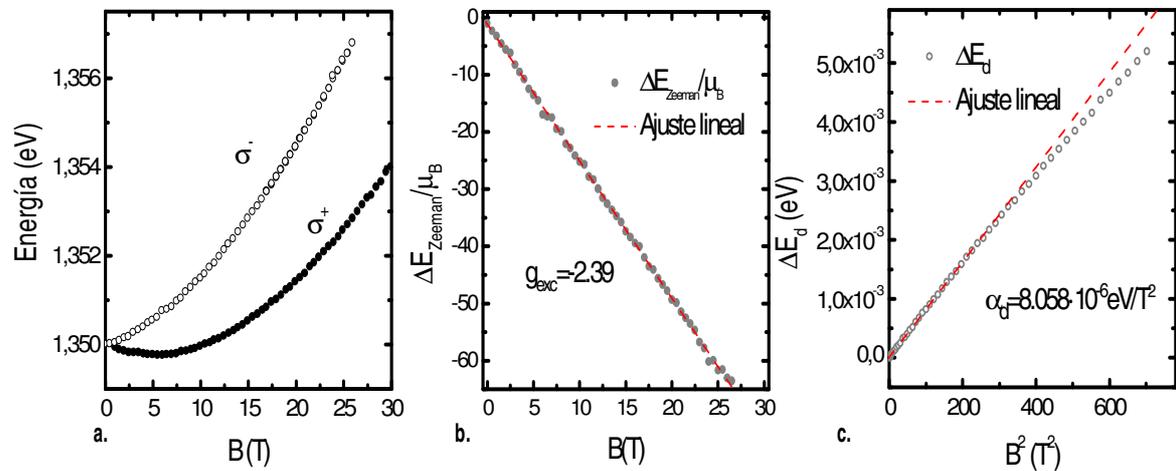


Figura 4.27.a: Evolución de la energía de la PL de un QR bajo la acción de campo magnético. La degeneración de espín se rompe dando lugar a dos ramas Zeeman. En la inserción se presenta un ejemplo de los espectros medidos, en este caso en polarización σ^+ , B= 1 T. **b:** Coeficiente diamagnético y factor g representados en función de la energía de emisión del QR en B=0T.

QRs estudiados, las principales variaciones en el factor g y el α_d se han de explicar por diferencias en la geometría de los QRs. Se ha reportado un aumento del valor absoluto del factor g en función del tamaño de las nanoestructuras. Esto explica que no se observe una gran variación de g en el pequeño rango energético estudiado. Sin embargo α_d está relacionado con las dimensiones de los QRs en el plano perpendicular a la dirección de crecimiento, por lo que podemos asociar este ligero aumento de α_d con un aumento del radio de los anillos emitiendo a energías más altas.



4.28. a: Evolución de la energía de la PL de un QR bajo la acción de campo magnético hasta B=30T. **b:** Desplazamiento Zeeman frente a B, presentando una dependencia perfectamente lineal. **c:** Representación del desplazamiento diamagnético frente a B^2 . A un campo B=19T el desplazamiento se aleja de un comportamiento cuadrático debido a la imposición del confinamiento magnético frente al confinamiento lateral del QR.

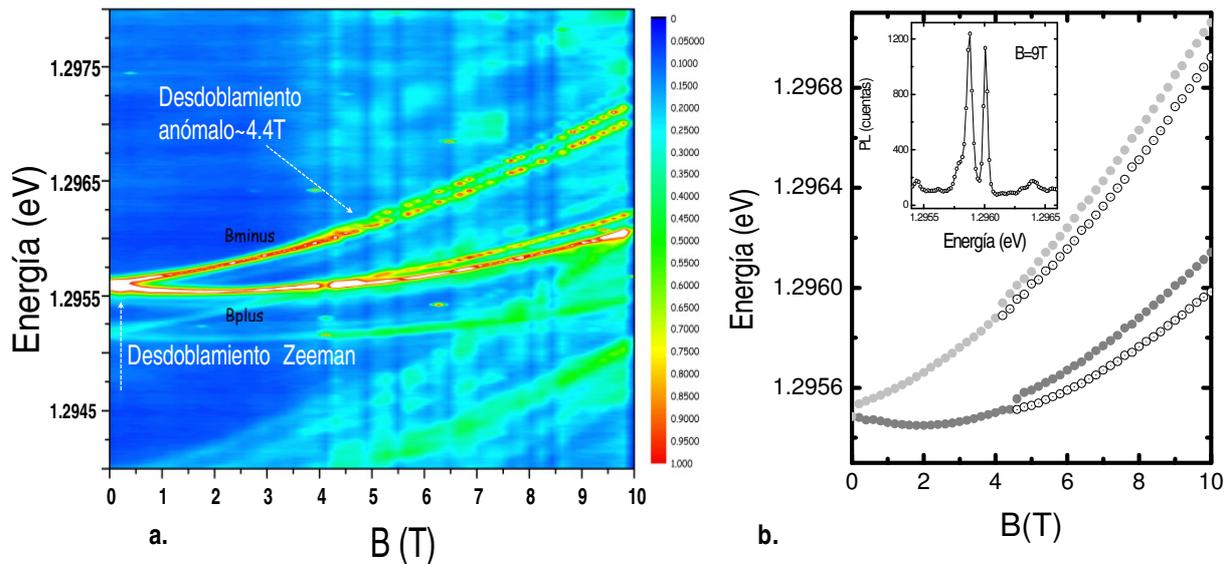
Los experimentos aquí comentados se han extendido recientemente,^{††} siguiendo la evolución de la PL de QRs individuales hasta campos magnéticos de magnitud B=30T. La figura 4.28.a muestra la evolución de la energía de un QR del centro del espectro de emisión en función del campo magnético. Al representar el desplazamiento Zeeman frente al campo

^{††} Los Drs. N.A.J.M. Kleemans y J. Blookland han llevado a cabo este experimento en el laboratorio de alto campo magnético de la Universidad de Nijmegen (Holanda).

magnético [Fig. 4.28.b] el comportamiento es completamente lineal. Esto contrasta con los resultados obtenidos por otros grupos de investigación en QDs de InAs/GaAs, donde el desplazamiento Zeeman se aparta del comportamiento lineal para valores elevados campo magnético.⁷¹ Este comportamiento se relaciona en estas referencias con un aumento de la mezcla de los estados hueco ligero-hueco pesado en presencia de campo magnético, ya reportado para pozos cuánticos.⁸⁸

La figura 4.28.c muestra la dependencia del desplazamiento diamagnético con el campo magnético hasta $B=30\text{T}$. A un campo aproximado $B=19\text{T}$ el desplazamiento diamagnético se aleja de la dependencia cuadrática con B . En este momento, el confinamiento en el plano debido a el campo es equivalente al confinamiento lateral inducido por las dimensiones de la propia nanoestructura ($\hbar\omega_c \approx \hbar\omega_{x,y}$), pasando de una dependencia cuadrática a una dependencia lineal. La longitud magnética evaluada en $B=19\text{T}$, $l_B=5.9\text{ nm}$, ajusta bien a los valores obtenidos mediante microscopía X-STM para la anchura de la corona rica en In de los QRs tras el proceso de recubrimiento.⁶⁸

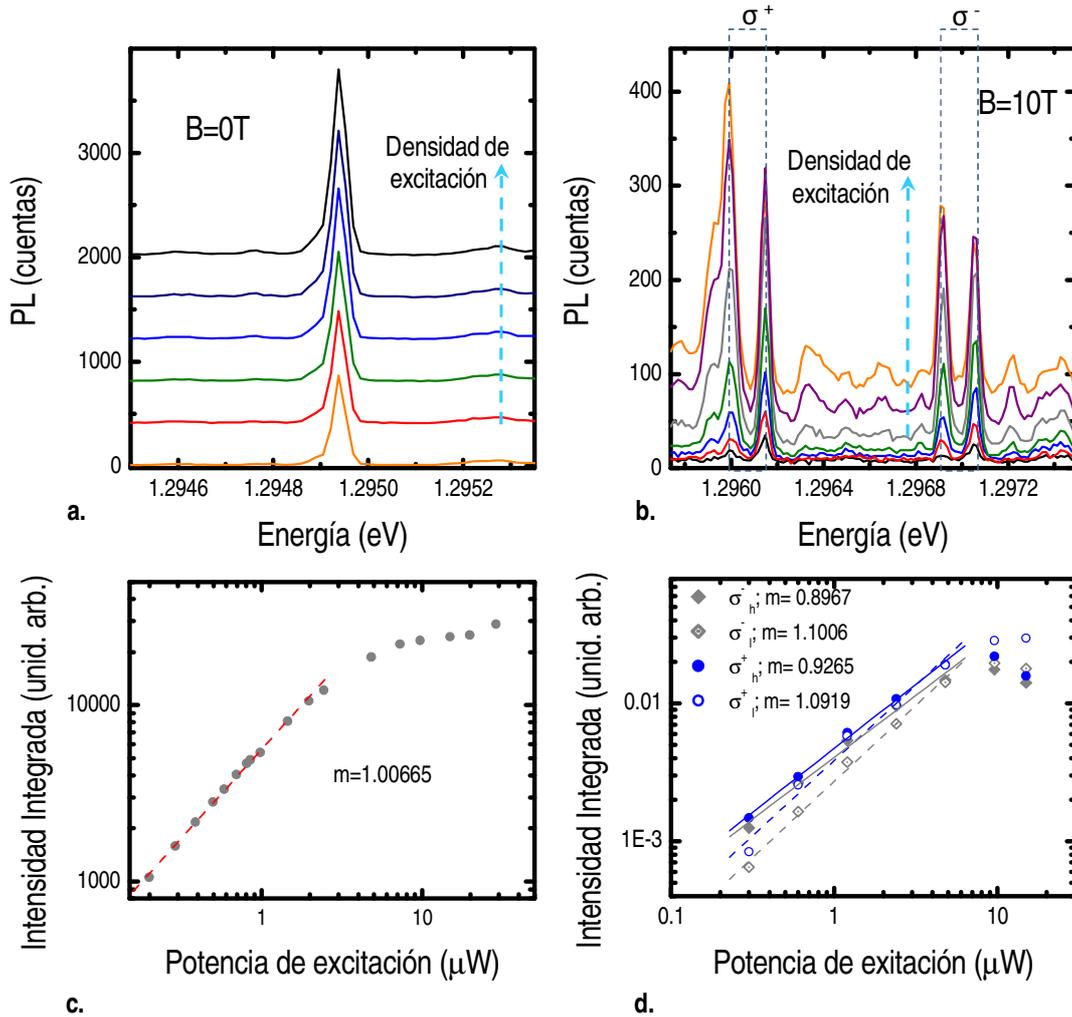
La señal de siete de los QRs caracterizados fue registrada tras ser filtrada en un monocromador triple de alta resolución ($45\ \mu\text{eV}$ a 950 nm). De los siete, cuatro mostraron un desdoblamiento anómalo al aplicar campo magnético. Si bien no se ha encontrado una explicación clara acerca del origen de este desdoblamiento de la señal de PL de QRs en cuatro líneas espectrales diferenciadas, en las siguientes líneas se procederá a exponer los resultados experimentales y el análisis realizado hasta el momento.



4.29.a: Desdoblamiento en cuatro líneas de la emisión de un QR. La escala de color representa la intensidad de la PL de cada línea. Las discontinuidades se deben a realineamientos del sistema experimental. **b:** Ajuste mediante *Lorentzianas* a las líneas de emisión representadas en la figura a. Claramente se observa un segundo desdoblamiento en $B=4.4\text{T}$. La inserción muestra el espectro medido a $B=9\text{T}$ en la polarización σ^+ .

Los QRs que muestran el desdoblamiento anómalo muestran una única línea de emisión a $B=0\text{T}$. Al aplicar campo magnético la PL se desdobra en dos ramas de polarización circular σ^+ / σ^- y, a un determinado valor del campo magnético cada una de estas ramas se desdoblan nuevamente en dos ramas de la misma polarización que la original. La energía de emisión de los QRs (1.2824 eV, 1.2922 eV, 1.2955 eV, 1.2980 eV) parece ser independiente del valor del campo magnético en el que se produce el desdoblamiento (5T, 8.2T, 4.4T y 6.6T, respectivamente). En la figura 4.29.a se muestra uno de estos desdoblamientos anómalos y la posición energética de cada una de las ramas en función del campo magnético. En adelante, por comodidad, nos referiremos a cada una de las líneas espectrales con la siguiente nomenclatura:

$\sigma^{(+,-)}_{(h,l)}$, donde el superíndice indicará la polarización de la luz emitida por el QR y el subíndice si se trata de la rama de alta (h) o baja (l) energía.



4.30.a: Dependencia de la PL de un QR con la potencia de excitación: **(a)** en ausencia de campo magnético y **(b)** con un campo magnético aplicado $B=10$ T. Cuando la potencia de excitación es baja, las líneas desdobladas de baja energía (σ_l y σ_l^+) emiten menos PL que las de alta energía. Sin embargo al aumentar la potencia se observa un aumento de la intensidad de estas líneas relativa a las desdobladas de alta energía (σ_h y σ_h^+). **c:** Intensidad integrada de la PL frente a la potencia de excitación en $B=0$ T, la pendiente del ajuste lineal certifica un comportamiento claramente excitónico. **d:** Intensidad integrada de la PL de las cuatro líneas frente a la potencia de excitación en $B=10$ T. La pendiente cercana a 1 del ajuste lineal indica un comportamiento excitónico de las cuatro líneas, si bien las ramas desdobladas de baja energía (σ_l y σ_l^+) muestran una fuerza de oscilador ligeramente mayor que las de alta energía (σ_h y σ_h^+).

Tratando de comprender la dinámica de los niveles espectrales en los que se divide la emisión de los QRs que presentan desdoblamiento anómalo, se ha estudiado la dependencia de la PL con la potencia de excitación en ausencia de campo magnético y en $B=10$ T. En la figura 4.30.a se presenta la dependencia de la emisión de un excitón confinado en un QR con la potencia de excitación en $B=0$ T. Representando la intensidad integrada de la PL frente a la potencia se observa un aumento lineal hasta llegar a la saturación de la emisión de la nanoestructura. Ajustando este aumento se obtiene una pendiente $m=1.0067$, típica de la emisión generada por la aniquilación excitónica [Fig. 4.30.c].⁸⁹ Al repetir el experimento bajo la acción del campo magnético se observa que a bajas potencias de excitación, la emisión generada en las ramas de alta energía (σ_h y σ_h^+) es más intensa. Sin embargo, al aumentar la potencia, la intensidad de la emisión de las ramas de baja energía (σ_l y σ_l^+) comienza a

aumentar relativamente a la de las ramas σ_h^- y σ_h^+ , para terminar superándola. La intensidad integrada de las cuatro líneas espectrales se presenta en la figura 4.30.d. Las cuatro líneas presentan un comportamiento excitónico, si bien ha de subrayarse el hecho de que la pendiente del ajuste lineal de las ramas de baja energía es ligeramente superior a la ajustada a las de alta energía.

El factor g obtenido en las distintas ramas del *splitting* anómalo es exactamente igual. El grado de dispersión de los factores g obtenidos en los diferentes anillos estudiados, permite asumir que las cuatro líneas excitónicas provienen del mismo QR, ya que esta es una propiedad característica de cada nanoestructura. Al representar el desplazamiento diamagnético frente al cuadrado del campo magnético se observa un comportamiento lineal en ambas ramas, lo que indica que el confinamiento de los excitones en el rango de campo magnético estudiado sigue siendo el correspondiente al QR. En la figura 4.31.b nos tomamos la libertad de llamar desplazamiento diamagnético al desplazamiento parcial de los niveles energéticos desde el campo al que se produce el desdoblamiento anómalo (en este caso $B=4.4T$). El coeficiente diamagnético es

ligeramente distinto en ambas ramas (~10% superior para la rama de alta energía), indicando aún así una evolución paralela de los estados tras el desdoblamiento anómalo. Estos resultados se extienden a todos los QRs que muestran el *splitting* en cuatro líneas.

Los experimentos realizados por los Drs. J. Blookland y N.J.A.M. Kleemans recientemente hasta 30T también revelaron comportamiento anómalos como los descritos hasta este momento. En la figura 4.31 se presentan los resultados obtenidos en uno de los anillos, mostrando el desdoblamiento anómalo en un campo $B=16T$. Se puede destacar el hecho de que el *splitting* aparezca a grandes valores del campo magnético. Al representar la evolución del desplazamiento diamagnético frente al cuadrado del campo B observamos que, pese a que el confinamiento pase a definirlo el campo magnético (una vez que el desplazamiento diamagnético deja de comportarse de forma lineal frente a B^2), la evolución de las dos ramas sigue siendo paralela. El factor g calculado siguiendo el desplazamiento Zeeman hasta 30T es el mismo para ambas ramas.

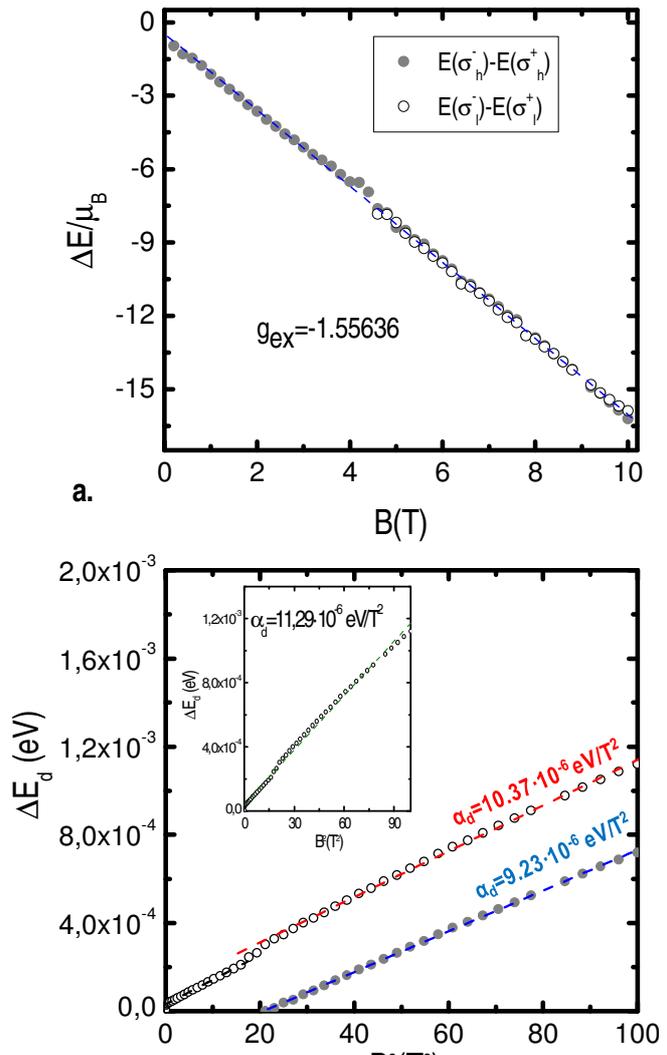
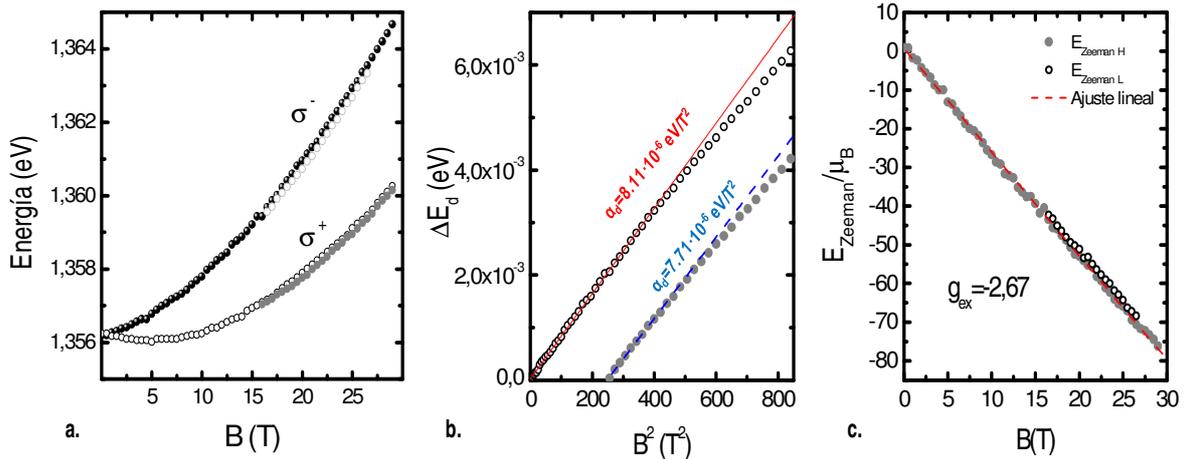


Figura 4.31.a: Desplazamiento Zeeman frente a B de las dos ramas. b: Desplazamiento diamagnético frente a B^2 de las dos ramas desdobladas. La inserción muestra el desplazamiento diamagnético de la rama superior desde $B=0T$.



4.32.a: Evolución de la energía de la PL de un QR bajo la acción de campo magnético hasta $B=30\text{T}$. El anillo presenta un *splitting* anómalo en cuatro líneas a partir de $B=16\text{T}$. **b:** Representación del desplazamiento diamagnético de ambas ramas frente a B^2 . A partir de un campo $B=19\text{T}$ ambas líneas desdobladas se alejan del comportamiento lineal paralelamente. **c:** Desplazamiento Zeeman frente a B , presentando una dependencia perfectamente lineal de ambas ramas desdobladas. Ambas tienen el mismo factor g .

En resumen, podemos afirmar que las cuatro líneas espectrales provienen del mismo QR y que una vez producido el *splitting*, las líneas de alta energía y las líneas de baja energía presentan una dependencia ligeramente distinta con el campo magnético. Además, la dependencia con la densidad de excitación indica que la probabilidad de recombinación es mayor en la rama de alta energía, hasta un punto de saturación en que la rama de baja energía comienza a emitir más.

Hemos encontrado desdoblamientos de las líneas espectrales similares en la literatura, a continuación discutiremos algunos de ellos.

El trabajo más conocido reportando este tipo de desdoblamientos anómalos es el desarrollado por Bayer *et al.* en 1999 estudiando QDs de $\text{In}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{As}$.²⁸ En ausencia de campo magnético y despreciando la interacción de intercambio e-h, el excitón con hueco pesado (hh) confinado en un QD de simetría rotacional ideal tiene una degeneración 4. La proyección del momento angular total en la dirección z será: $m_z = S_{e,z} + J_{h,z} = \pm 1, \pm 2$, donde $S_{e,z} = \pm 1/2$ es el espín del electrón y $J_{h,z} = \pm 3/2$ el del hueco. A campo $B=0$, los estados radiativos con $m_z = \pm 1$ y los no radiativos con $m_z = \pm 2$ están separados debido a la interacción de intercambio. Si existe una asimetría en el potencial de confinamiento del excitón en el plano el momento angular ya no es un buen número cuántico y se produce una mezcla de estados. Esta mezcla de estados permite la luminiscencia por recombinación excitónica de los estados oscuros (*dark*) dando lugar por tanto a cuatro líneas espectrales provenientes del mismo QD. En trabajos posteriores del mismo grupo se obtuvieron resultados similares trabajando fuera de la configuración de Faraday, de forma que el ángulo entre campo y la dirección normal a la superficie de la muestra incorporaba una componente en el plano de las nanoestructuras, induciendo así una anisotropía y permitiendo la observación de los estados *dark*.⁹⁰

Si bien las anisotropías características de los QRs invitan a tomar en consideración esta explicación, debemos desecharla por distintas razones. En general, los estados *dark* poseen diferente factor g que los estados brillantes (*bright*), en contra de lo observado en los QRs. Además, el comportamiento del desplazamiento Zeeman es lineal incluso hasta 30T , excluyendo una posible mezcla de estados *bright* y *dark*.⁹¹ Uno de los experimentos de control realizados consistió en medir la micro-PL de QDs similares a los presentados por el grupo de Bayer en función del campo magnético, encontrando diferencias tanto en la distribución de la fuerza de oscilador entre las ramas como la dependencia con la densidad de excitación en la intensidad de las líneas espectrales.

Babinski *et al.* han reportado un desdoblamiento similar al descrito en este apartado estudiando la micro-PL de un QD “natural” formado por fluctuaciones de monocapa (ML) de un pozo bidimensional generado por una capa mojante (WL) de InGaAs/GaAs.⁹² El desdoblamiento descrito en este trabajo guarda ciertas similitudes con el de los QRs, como el hecho de que todas las ramas desdobladas posean el mismo factor g . La explicación propuesta por este grupo se basa en asumir la presencia de una impureza que aporta un electrón extra al excitón, convirtiéndolo en un excitón cargado negativamente. Esto da pie a dos configuraciones distintas: ambos electrones tienen espín antiparalelo (singlete) o paralelo (triplete). Por el principio de exclusión de Pauli, dos portadores no pueden compartir el mismo estado cuántico por lo que en la configuración triplete uno de los electrones debería saltar a otro estado. La diferencia energética entre portadores con espín paralelo vendría dada por la repulsión de Coulomb, a la que habría que añadir la interacción de intercambio entre los portadores de espín paralelo. Al aumentar el campo magnético los estados fundamental y excitado se acercan y, cuando la separación entre ambos sea comparable a la energía de intercambio, el nivel podría volverse energéticamente favorable. Sin embargo esto no explica porque el estado triplete no es visible a energías más altas para valores del campo menores a aquel en que se produce el *splitting* anómalo, teniendo en cuenta la distribución térmica de portadores entre el estado triplete y singlete. El próximo paso en esta dirección consistirá en la caracterización de un dispositivo Schottky con el que se pueda controlar la carga del QR.

4.4. Resumen

A lo largo de este capítulo hemos presentado los diversos experimentos llevados a cabo con objeto de caracterizar los niveles energéticos de los QRs bajo la acción de campo magnético y la identificación de contribuciones a los mismos relacionadas con el efecto AB.

Los experimentos de magnetización han permitido la observación de una oscilación AB del estado fundamental de un electrón en un QR a 14T. La medida de esta oscilación se ve reforzada por la exactitud de la predicción teórica del modelo del grupo de la Universidad de Antwerpen. Nos gustaría acentuar el hecho de que la oscilación se produce en nanoestructuras sin una morfología exacta de anillo, es decir, pese a que los resultados de X-STM indiquen que no existe una abertura en el centro del QR, las características del potencial asociado al mismo permiten a los portadores confinados en el QR atrapar flujo magnético en sus trayectorias.

La caracterización óptica muestra resultados diferentes a los obtenidos en los experimentos de magneto-torsión. Siguiendo la evolución del estado fundamental y los estados excitados de un QR bajo la acción de campo magnético hasta $B=30T$ no encontramos comportamientos relacionados con el efecto AB en excitones confinados en QRs. La comparación con el modelo teórico en esta ocasión, si bien no es tan exitosa como en los experimentos de magnetización, permite asociar la no aparición de fenómenos relacionados con el efecto AB a la limitada polarización de los excitones confinados en el QR debido a la interacción *Coulombiana*.

Finalmente, se han caracterizado la evolución de la señal de PL de QRs bajo la acción de campo magnético de forma individual. No se ha apreciado ninguna evidencia de efecto AB en excitones confinados en QRs en estos experimentos, (recientemente extendidos hasta $B=30T$). Este resultado disipa cualquier duda que pudiera generar el ensanchamiento no homogéneo asociado a los espectros medidos en los experimentos de macro PL. Durante los experimentos se ha encontrado un desdoblamiento anómalo de las dos ramas Zeeman de 4 de los 7 QRs estudiados empleando el monocromador triple de alta resolución. Hasta el momento no se ha encontrado una explicación plenamente satisfactoria que aclare el origen de este desdoblamiento.

- ¹ M. Bayer, M. Korkusinski, P. Hawrylak, T. Gutbrod, M. Michel, and A. Forchel, *Phys. Rev. Lett.* 90, 186801, (2003).
- ² C. Somaschini, S. Bietti, S. Sanguinetti, N. Koguchi, A. Fedorov, *Nanotechnology*, 21, 12, 125601 (2010).
- ³ P. Alonso-González, L. González, D. Fuster, Y. González, A. G. Taboada, and J. M. Ripalda, *Crystal Growth & Design*, 9, 2, 1216 (2009).
- ⁴ Ana M Beltrán, Emmanuelle A. Marquis, Alfonso G. Taboada, Jorge M. García, José M. Ripalda Sergio I. Molina, *Enviado a Ultramicroscopy* (2010).
- ⁵ J. M. García, G. Medeiros-Ribeiro, K. Schmidt, T. Ngo, J. L. Feng, A. Lorke, J. Kotthaus, and P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2014 (1997).
- ⁶ D. Granados and J. M. García, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2401 (2003).
- ⁷ D. Granados, "Nanoestructuras autoensambladas mediante epitaxia de haces moleculares de InAs sobre substratos de GaAs (001): De los puntos cuánticos a los anillos cuánticos" Tesis doctoral presentada en la Universidad Autónoma de Madrid (2006).
- ⁸ R. Heitz, T. R. Ramachandran, A. Kalburgue, Q. Xie, I. Mukhametzhanov, P. Chen, A. Madhukar, *Phys. Rev. Lett.* 78, 4071 (1997).
- ⁹ M. Yakimov, V. Tokranov, G. Agnello, J. van Eerden, S. O. Yabrowsky, *J. Vac. Science, Technol. B* 23, 1221 (2005).
- ¹⁰ C. Priester, M. Lannoo, *Phys. Rev. Lett.* 75, 93 (1995).
- ¹¹ P. B. Joyce, T. J. Krzyzewsky, G. R. Bell, B. A. Joyce, T. S. Jones, *Phys. Rev. B* 58, R15981 (1998).
- ¹² R. F. C. Farrow, "Molecular Beam Epitaxy: Applications to Key Materials", (Noyes Publications, New Jersey, 1995)
- ¹³ P. B. Joyce, T. J. Krzyzewsky, G. R. Bell, T. S. Jones, S. Malik, D. Childs, R. Murray, *Phys. Rev. B* 62 10891 (2000).
- ¹⁴ G. Costantini, C. Manzano, R. Songmuang, O. G. Schmidt, K. Cern, *Appl. Phys. Lett.* 82, 3194 (2003).
- ¹⁵ J. M. García, J. P. Silveira, F. Briones, *Appl. Phys. Lett.* 77, 409 (2000).
- ¹⁶ A. Lorke, R. J. Luyken, J. M. García, P. M. Petroff, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 1857 (2001).
- ¹⁷ A. Lorke, R. J. Luyken, A. O. Govorov, J. P. Kotthaus, J. M. García, P. M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* 84, 2223 (2000).
- ¹⁸ R. J. Warburton, C. Schulhauser, D. Haft, C. Schäflein, K. Karrai, J. M. García, W. Schoenfeld, P. M. Petroff, *Phys. Rev. B*, 65, 113303 (2002).
- ¹⁹ J. A. Barker, R. J. Warburton, E. P. O'Reilly, *Phys. Rev. B* 60, 035327 (2004).
- ²⁰ D. Granados, J. M. García, T. Ben, S. Molina, *Appl. Phys. Lett.* 86, 071918 (2005).
- ²¹ P. Offermans, "Study of III-V semiconductor nanostructures by cross-sectional scanning tunneling microscopy". Tesis doctoral presentada en la Universidad tecnológica de Eindhoven (2005).
- ²² Y. Aharonov and D. Bohm, *Phys. Rev.* 11, 485 (1959).
- ²³ O. Benson, C. Santori, M. Pelton, Y. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.* 84, 2513 (2000).
- ²⁴ A. Högele, B. Alén, F. Bickel, R. J. Warburton, P. M. Petroff, K. M. Karrai, *Physica E*, 21, 175 (2004).
- ²⁵ Alexander Högele, Stefan Seidl, Martin Kroner, Khaled Karrai, Richard J. Warburton, Brian D. Gerardot, Pierre M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.*, 93, 217401 (2004).
- ²⁶ D. Gammon, E. S. Snow, B. V. Shanabrook, D. S. Katzer, D. Park, *Phys. Rev. Lett.* 76, 3005 (1996).
- ²⁷ B. Alén, F. Bickel, K. M. Karrai, R. J. Warburton, P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* 83, 2235 (2003).
- ²⁸ M. Bayer, a. Kuther, A. Forchel, A. Gorbunov, V. B. Timofeev, F. Schäfer, and J. P. Reithmaier, *Phys. Rev. Lett.* 82, 1748 (1999).
- ²⁹ K. Kowalik, O. Krebs, A. Lemaître, S. Laurent, P. Senellart, P. Voison, J. A. Gaj, *Appl. Phys. Lett.* 86, 041907 (2005).
- ³⁰ R. M. Stevenson, R. J. Young, P. See, D. G. Gevaux, K. Cooper, P. Atkinson, I. Farrer, D. A. Ritchie, and A. J. Shields, *Phys. Rev. B* 73, 033306 (2006).
- ³¹ Guillermo Muñoz-Matutano, Benito Alén, Juan Martínez-Pastor, Lucca Seravalli, Paola Frigeri and Secondo Franchi, *Nanotechnology* 19, 145711 (2008).
- ³² S. Fafard, S. Raymond, G. Wand, R. Leon, D. Leonard, S. Charbonneau, J. Merz, P. Petroff, and J. Bowers, *Surf. Science* 778, 361 (1996).
- ³³ Y. P. Varshni, *Physica* (Amsterdam) 34, 149 (1967).

- ³⁴ L. Brusaferrì, S. Sanguinetti, E. Grilli, M. Guzzi, A. Bignazzi, F. Bogani, L. Carraresi, M. Colocci, A. Bossacchi, P. Frigeri, and S. Franchi, *Appl. Phys. Lett.* 69, 3354 (1996).
- ³⁵ J. Gomis, J. Martínez-Pastor, B. Alén, D. Granados, J.M. García, and P. Roussignol, *Eur. Phys. J. B* 54, 471–477 (2006).
- ³⁶ H. Drexler, D. Leonard, W. Hansen, J. P. Kotthaus, P. M. Petroff, *Phys Rev. Lett.* 73, 2252 (1994).
- ³⁷ D. Granados, J. M. García, *Nanotechnology*, 15, 4, S282 (2005).
- ³⁸ Ralph E. Williams, *Gallium Arsenide processing Techniques*, (Artech House, INC, Dedham, 1984).
- ³⁹ D.A.B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. W. Wiegmann, T. H. Wood, C. A. Burrus, *Phys. Rev. B*, 32, 1043 (1984).
- ⁴⁰ R. J. Warburton, C.S. Durr, K. Karraj, J. P. Kothaus, G. Medeiros-Ribeiro, P. M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* 79, 5282, (1997). (en este caso se trata de un experimento de transmisión realizado en un dispositivo de efecto campo)
- ⁴¹ R. Dingle, W. Wiegmann, C. H. Henry, *Phys. Rev. Lett.* 33, 827 (1974).
- ⁴² N. N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kitstaedter, O. Schmidt, R. Heitz, J. Bohrer, D. Bimberg, V. M. Ustinov, V. A. Shchunkin, A. Y. Egorov, A. E. Zhukov, S. Zaitsev, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, S. S. Ruvinov, A. O. Kosogov, P. Werner, U. Gosele, J. Heydenreich, *Solid state Electronics* 40, 785, (1996).
- ⁴³ P. Y. Yu, and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors*, (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- ⁴⁴ R. K. Willardson, A. C. Beer, *Semiconductors and semimetals*, Academic press (1972).
- ⁴⁵ P. W. Fry, "Optical Spectroscopy of InGaAs/GaAs Self Assembled Quantum Dots", Tesis doctoral presentada en la Universidad de Sheffield (2001).
- ⁴⁶ P.W. Fry, I. E. Itskevich, d. J. Mowbray, M. S. Skolnick, J. J. Finley, J. A. Barker, E. P. O'Reilly, L. R. Wilson, I. A. Larkin, P. A. Maksim, M. Hopkinson, M. Al-Khafaji, J. P. R. David, A. G. Cullis, G. Hill, J. C. Clark, *Phys. Rev. Lett.* 84, 733 (2000).
- ⁴⁷ L. Chu, M. Arzberger, A. Zrenner, G. Böhm, G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* 75, 2247 (1999).
- ⁴⁸ A. Patene, A. Levin, A. Polimeni, L. Eaves, P. C. Main, M. Henini. *Phys. Rev. B*, 62, 11084 (2000).
- ⁴⁹ F. Suarez, D. Granados, M. L. Dotor, J. M. García, *Nanotechnology*, 15, 126, (2004).
- ⁵⁰ M.V. Berry, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 392, 45 (1984).
- ⁵¹ A. Tonomura, N. Osakabe, T. Matsuda, T. Kawasaki, J. Endo, S. Yano and H. Llamada *Phys. Rev. Lett.* 56, 792 (1986).
- ⁵² N. Kleemans, "Periodic persistent currents in nano-volcanoes", Master thesis presentada en la Universidad Tecnológica de Eindhoven (2005).
- ⁵³ R. A. Webb, S. Washburn, C.P. Umbach, R. B. Laibowitz, *Phys. Rev. Lett.* 54, 2696 (1985).
- ⁵⁴ Alexander van Oudenaarden, Michel H. Devoret, Yu. V. Nazarov, J. E. Mooij, *Nature* 391, 768 (1998).
- ⁵⁵ W. Lei, C. Notthoff, A. Lorke, D. Reuter, A. D. Wieck *Appl. Phys. Lett.* 96, 033111 (2010).
- ⁵⁶ L. P. Lévy, G. Dolan, J. Dunsmuir, and H. Bouchiat, *Phys. Rev. Lett.* 64, 2074 (1990).
- ⁵⁷ V. Chandrasekhar, R. A. Webb, M. J. Brady, M. B. Ketchen, W. J. Gallagher, A. Kleinsasser *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 67, 3578 (1991)
- ⁵⁸ D. Mailly, C. Chapelier, and A. Benoit *Phys. Rev. Lett.* 70, 2020 (1993).
- ⁵⁹ N. Kleemans, "Periodic persistent currents in nano-volcanoes", Master thesis presentada en la Universidad Tecnológica de Eindhoven (2005).
- ⁶⁰ <http://www.nd.edu/~gsnyder/>
- ⁶¹ G.L. Snider, I.H. Tan, I. L. Hu *J. Appl. Phys.* 68, 2849 (1990).
- ⁶² M. R. Schaapman, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, D. Reuter, A. D. Wieck, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1041 (2002).
- ⁶³ M. P. Schwarz, M. A. Wilde, S. Groth, D. Grundler, Ch. Heyn, and D. Heitmann, *Phys. Rev. B* 65, 245315 (2002).
- ⁶⁴ J. P. Eisenstein, H. L. Stormer, V. Narayanamurti, A. Y. Cho, A. C. Gossard, C. W. Tu, *Phys. Rev. Lett.* 55, 875 (1985).
- ⁶⁵ M. Zhu, A. Usher, A. J. Matthews, A. Potts, M. Elliott, W. G. Herrenden-Harker, D. A. Ritchie, and M. Y. Simmons, *Phys. Rev. B* 67, 155329 (2003).
- ⁶⁶ Charles Kittel, "Introduction to Solid state Physics", 6ª Edición (John Wiley & Sons, New York, 1986).
- ⁶⁷ L. Landau, *Z. Phys.* 64, 629 (1930).
- ⁶⁸ P. Offermans, P. M. Koenraad, J. H. Wolter, D. Granados, J. M. García, V. M. Fomin, V. N. Gladilin, and J. T. Devreese *Appl. Phys. Lett.* 87, 131902 (2005).

- ⁶⁹ N. A. J. M. Kleemans, I. M. A. Bominaar-Silkens, V. M. Fomin, V. N. Gladilin, D. Granados, A. G. Taboada, J. M. García, P. Offermans, U. Zeitler, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, J. T. Devreese, P. M. Koenraad *Phys. Rev. Lett.* **99**, 146808 (2007).
- ⁷⁰ A. Babinski, M. Potemsky, S. Raymond, J. Lapointe, Z. Wasilevski, *Phys. Rev. B* **74**, 155301 (2006) y referencias en su interior
- ⁷¹ A. Babinski, G. Ortner, S. Raymond, M. Potemsky, M. Bayer, W. Sheng, P. Hawrylak, Z. Wasilevski, W. Fafard, A. Forchel, *Phys. Rev. B* **74**, 075310 (2006) y referencias en su interior.
- ⁷² R. J. Warburton, C. Schäfflein, D. Haft, F. Bickel, A. Lorcke, K. Karrai, J. M. García, W. Schoenfeld, P. M. Petroff, *Nature* **405**, 926 (2000).
- ⁷³ B. Alen, J. Martínez-Pastor, D. Granados, J. M. García *Phys. Rev. B* **72**, 155331 (2005).
- ⁷⁴ D. Haft, C. Schulhausser, A. O. Govorov, R. J. Warburton, K. Karrai, J. M. García, W. Schoenfeld, P. M. Petroff, *Physica E* **13**, 165 (2002).
- ⁷⁵ A. O. Govorov, S. E. Ulloa, K. Karrai, R. J. Warburton, *Phys. Rev. B* **66**, 081309 (2002).
- ⁷⁶ M. Grochol, F. Grosse and R. Zimmermann, *Phys. Rev. B* **74**, 115416 (2006).
- ⁷⁷ L. Jacak, P. Hawrylak, and A. Wojs, “*Quantum Dots*” (Springer Verlag, Berlin 1998).
- ⁷⁸ E. Ribeiro, A. O. Govorov, W. Carvalho, Jr., and G. Medeiros-Ribeiro *Phys. Rev. Lett.* **92**, 126402 (2004).
- ⁷⁹ I. R. Sellers, V. R. Whiteside, I. L. Kuskovsky, A. O. Govorov, and B. D. McCombe, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136405 (2008).
- ⁸⁰ S. N. Walk, T. L. Reinecke, *Phys. Rev. B* **57**, 9088 (1998).
- ⁸¹ J. H. Blokland, F. J. P. Wijnen, P. C. M. Christianen, U. Zeitler, J. C. Maan, P. Kailuweit, D. Reuter, A. D. Wieck, *Phys. Rev. B* **75**, 233305 (2007).
- ⁸² G. Medeiros-Ribeiro, E. Ribeiro, H. Westfahl Jr., *Appl. Phys. A* **77**, 725 (2003).
- ⁸³ A. Kuther, M. Bayer, A. forchel, A. Gorvunov, V. B. Timofeev, F. Schafer, J. P. Reithmaier, *Phys. Rev. B* **58**, 7508 (1998).
- ⁸⁴ V. M. Fomin, V. N. Gladilin, J. T. Devreese, N. A. J. M. Kleemans, M. Bozkurt, and P. M. Koenraad, *Phys. stat. sol. (b)* **245**, 12, 2657 (2008).
- ⁸⁵ V. M. Fomin, V. N. Gladilin, S. N. Klimin, J. T. Devreese, N. A. J. M. Kleemans, P.M. Koenraad, *Phys. Rev. B* **76**, 235320 (2007).
- ⁸⁶ N. J. A. M. Kleemans, J. H. Blokland, A. G. Taboada, H. C. M. van Genuchten, M. Bozkurt, V. M. Fomin, V. N. Gladilin, D. Granados, J. M. García, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, J. T. Devreese, and P. M. Koenraad, *Phys. Rev. B* **80**, 155318 (2009).
- ⁸⁷ C. Schulhauser, D. Haft, R. J. Warburton, K. Karrai, A. O. Govorov, A. V. Kalameitsev, A. Chaplik, W. Schoenfeld,, J. M. García, P. M. Petroff, *Phys. Rev. B* **66**, 193303, (2002).
- ⁸⁸ N. J. Traynor, R. T. Harley, R. J. Warburton, *Phys. Rev. B* **51**, 7361 (1995).
- ⁸⁹ A. Chavez-Pirson, J. Temmyo, H. Kamada, H. Gotoh, H. Ando, *Appl. Phys. Lett* **72**, 3494 (1998).
- ⁹⁰ M. Bayer, O. Stern, A. Kuther, and A. Forchel, *Phys. Rev. B* **61**, 7273 (2000).
- ⁹¹ G. E. W. Bauer, T. Ando, *Phys. Rev. B* **37**, 3130 (1998).
- ⁹² A. Babinski, S. Raymond, Z. Wasilevski, J. Lapointe, m. Potemski, *Acta. Phys. Pol. A* **105**, 547 (2004).

Capítulo 5: Conclusiones generales

A lo largo de este trabajo se han presentado las alteraciones en las propiedades físicas de los QDs de InAs/GaAs que ocurren al modificar el proceso de recubrimiento con GaAs. Las dos aproximaciones empleadas, recubrimiento parcial más tratamientos térmicos e incorporación de Sb, causan importantes cambios estructurales en los QDs originales, permitiendo además sintonizar la longitud de onda de emisión de nanoestructuras entre 950 nm y 1260 nm a $T=28$ K.

Puntos Cuánticos de InAsSb

Hemos desarrollado un método de crecimiento mediante el que se puede introducir pequeñas concentraciones de Sb en los QDs de InAs/GaAs. La sencillez de aplicación de este método, consistente en exponer los QDs a un flujo de Sb inmediatamente antes de su recubrimiento con GaAs, permite sintonizar de forma reproducible las propiedades de los QDs. Durante el capítulo 3 se han presentado experimentos morfológicos y estructurales en los que se han observado el resultado de la superposición de los fenómenos asociados a la presencia de Sb en el frente de crecimiento. El efecto surfactante, el intercambio Sb-As y la segregación de Sb en el frente de crecimiento generan importantes cambios en la estructura de la epitaxia. A continuación se resumen los más importantes:

- La exposición a presiones moderadas de Sb causa un aumento en el tamaño de las nanoestructuras sin recubrir, si bien al aumentar la presión de Sb o el tiempo de exposición el tamaño de las mismas disminuye. Este efecto no se extiende a los QDs ya recubiertos. Las imágenes TEM indican que, pese a que se registra un aumento de altura en los QDs de InAsSb con respecto a las nanoestructuras de referencia expuestas a As (aumento cercano al 20%), esta permanece prácticamente constante (~ 9.4 nm) para presiones de Sb hasta $P_{Sb}=3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

- La exposición a Sb también afecta a la densidad superficial de nanoestructuras, disminuyendo la densidad de nanoestructuras aproximadamente un factor 2 (esta caída de densidad también es independiente de la presión en el rango estudiado). Como se ha discutido en el capítulo 3, la disminución de la densidad de *clusters* y QDs de gran tamaño (>16 nm) parece ser debida a la formación preferente de enlaces de In-Sb en zonas de la superficie donde la tensión está plásticamente relajada y al alto ritmo de evaporación del InSb en comparación con el InAs a las temperaturas de crecimiento empleadas.

- La incorporación de Sb tanto en las nanoestructuras como en la WL ha quedado demostrada. Todos los índices de incorporación de Sb (concentración medida por conteo atómico, aumento de la distancia interatómica dentro del QD, contraste químico en imágenes TEM, y el perfil de tensión en WL) apuntan a un proceso de competición entre la incorporación de In y Sb. Este proceso da lugar a la formación de QDs con un importante gradiente de composición en la dirección de crecimiento, con una mitad superior rica en Sb.

- Medidas de acumulación de tensión *in situ* durante el crecimiento revelaron que la incorporación de Sb tenía lugar principalmente durante el proceso de recubrimiento con GaAs.

Estos cambios estructurales se reflejan en la estructura electrónica de los QDs de InAsSb. Cabe destacar en interés de aplicaciones tecnológicas que hemos obtenido las condiciones para crecer QDs con longitud de onda de emisión $\lambda=1340$ nm (925 meV) a temperatura

ambiente y anchura a media altura FWHM=18.8 meV. Pese a que la densidad superficial de QDs de esta epitaxia sea un factor 2 menor que las de referencia de InAs, la intensidad de la PL a temperatura ambiente es un orden de magnitud mayor. También hemos obtenido QDs emitiendo a baja temperatura en 1.26 μm con un factor $g_{ex}=-2.84$, de gran interés para aplicaciones en computación cuántica, dado el interés que tienen los sistemas con factor g grande para controlar el espín de un *quantum bit*.

La longitud de onda de los QDs expuestos a Sb se desplaza hacia el rojo al emplearse presiones moderadas de Sb ($\leq P_{\text{Sb}}=3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar) debido al efecto en los niveles electrónicos de la formación de compuestos de Sb en la punta de los QDs y en menor medida a un ligero aumento de tamaño en la dirección vertical. Al aumentar la cantidad de Sb en el QD, el efecto de la tensión introducida por el Sb mueve la emisión hacia el azul para, finalmente, volver a desplazarse hacia el rojo debido al cambio de alineamiento de tipo I a tipo II.

Este cambio de alineamiento está relacionado con la baja afinidad electrónica de los compuestos de Sb. La evolución de todas las propiedades medidas (intensidad de la PL, energías de activación, coeficiente diamagnético..) se pueden comprender en un modelo en el que el hueco este confinado de forma cada vez más profunda mientras el electrón se va deslocalizando. La incorporación de altas concentraciones de Sb en los QDs de InAsSb lleva al alineamiento tipo II de los niveles electrónicos, con el hueco confinado profundamente y el electrón ligado a él por medio de una atracción *Coulombiana*. Este alineamiento tipo “anillo electrónico” convierte a estas nanoestructuras en candidatas para la observación del efecto Aharonov-Bohm.

Anillos Cuánticos de In(Ga)As

El trabajo presentado en esta memoria concerniente a los QRs se ha centrado en la caracterización óptica y magneto-óptica de estas nanoestructuras ya que, en este caso, partíamos del trabajo de crecimiento y caracterización realizado por el Dr. D. Granados durante su tesis doctoral.

Los QRs han atraído el interés de muchos grupos de investigación debido a que aúnan confinamiento cuántico y una geometría anular. Los trabajos de caracterización estructural presentados en la introducción del capítulo 4 generaron cierta incertidumbre acerca de la naturaleza anular del confinamiento de los QRs.

La caracterización óptica en ausencia de campo magnético no permite encontrar grandes diferencias entre los QRs y los QDs de tamaño similar. Además de la sintonización de la longitud de onda (de gran interés ya que la emisión de los QRs entra en el rango de detección del Si) podemos comentar que la energía de activación es un 40% menor que la de los QDs de InAs tomados como referencia. Esto explica el que solo se haya obtenido luz laser proveniente de dispositivos con QRs en la zona activa a temperaturas menores a $T=150$ K

En la última parte de este trabajo hemos estudiado el comportamiento de electrones y excitones confinados en QRs bajo la acción de un campo magnético, buscando evidencias de captación de flujo magnético por parte de los portadores en sus trayectorias confinadas en QRs.

Se han realizado experimentos de magneto-torsión, PL y μPL en función del campo magnético. En un sistema con electrones confinados (ausencia de excitones) en QRs, al medir la magnetización de la muestra de QRs presenta una oscilación relacionada con el efecto Aharonov-Bohm en $B=14$ T, lo que demuestra definitivamente la característica anular de la geometría del potencial que sienten los portadores. La medida de esta oscilación se ve reforzada por la exactitud de la predicción teórica del modelo del grupo de la Universidad de Antwerpen.

Los experimentos con excitones confinados en QRs no presentaron ninguna característica atribuible a Aharonov-Bohm. La limitada polarización de los excitones confinados en el QR debido a la intensa interacción *Coulombiana*, que inhibe la captación de flujo magnético evitando oscilaciones de la energía de la transición excitónica. La evolución de la señal de μ PL individual de QRs bajo la acción de campo magnético no presenta evidencia de efecto Aharonov-Bohm en excitones confinados en QRs. Este resultado disipa cualquier duda que pudiera generar el ensanchamiento no homogéneo asociado a los espectros medidos en los experimentos de macro PL.

Listado de publicaciones

Publicaciones relacionadas con este trabajo:

"Enhancement of the room temperature luminescence of InAs quantum dots by GaSb capping"

J. M. Ripalda, D. Alonso-Álvarez, B. Alén, A. G. Taboada, J. M. García, Y. González, L. González
Appl. Phys. Lett. 91, 012111 (2007).

"Oscillatory persistent currents in self-assembled quantum rings"

N.A.J.M. Kleemans, I.M.A. Bominaar-Silkens, V.M. Fomin, V. N.Gladilin, D.Granados, A.G. Taboada, J.M. Garcia, P. Offermans, U. Zeitler, P.C.M. Christianen, J.C. Maan, J.T. Devreese, P.M. Koenraad,
Phys. Rev. Lett. 99 (14):146808 (2007).

"High resolution electron microscopy of GaAs capped GaSb quantum dots"

S. I. Molina, A. M. Beltrán, T. Ben, P. L. Galindo, E. Guerrero, A. G. Taboada, J. M. Ripalda, M. F. Chisholm
Appl. Phys. Lett. 94, 043114 (2009).

"Excitonic behavior in self-assembled InAs/GaAs quantum rings in high magnetic fields"

N. A. J. M. Kleemans, J. H. Blokland, A. G. Taboada, H. C. M. van Genuchten, M. Bozkurt, V. M. Fomin, V. N. Gladilin, D. Granados, J. M. García, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, J. T. Devreese, and P. M. Koenraad
Phys. Rev. B 80, 155318 (2009).

"Blocking of indium incorporation by antimony in III-V-Sb nanostructures"

M. Sanchez, A. M. Beltran, R. Beanland, T. Ben, M H Gass, F. de la Peña, M. Walls, A. G. Taboada, J. M. Ripalda, and S. I. Molina
Nanotechnology 21, 145606 (2010).

"Structural changes induced by antimony on InAs/GaAs (001) quantum dots"

A. G. Taboada, A. M. Sánchez, A. M. Beltrán, M. Bozkurt, D. Alonso-Álvarez, B. Alén, A. Rivera, J. M. Ripalda, J.M. Llorens, J. Martín-Sánchez, Y. González, J.M. Ulloa, J. M. García, S. I. Molina, P.M. Koenraad
Submitted to Phys. Rev B (2010)

"Energy levels evolution of self-assembled InAs/GaAs QDs exposed to Sb during growth"

A.G. Taboada, J.M. Ripalda,¹D. Alonso-Álvarez, B. Alén, J.M. Llorens, Y. González, J. M. García.
To be submitted

Otras publicaciones:

"Carrier recombination effects in strain compensated quantum dot stacks embedded in solar cells"

D. Alonso-Álvarez, A. G. Taboada, J. M. Ripalda, B. Alén, Y. González, L. González, J. M. García, F. Briones
Appl. Phys. Lett. 93, 123114 (2008).

"Formation of spatially addressed Ga(As)Sb quantum rings on GaAs(001) substrates by droplet epitaxy"

Pablo Alonso-González, Luisa González, David Fuster, Yolanda González, Alfonso González Taboada, José María Ripalda, Ana Beltrán, David L. Sales, Teresa Ben, Sergio I. Molina
ACS Crystal Growth and Design, 9, 1216 (2009).

"Single photon emission by semiconductor quantum rings in a photonic crystal"

E. Gallardo, L.J. Martínez, A.K. Novak, D. Sarkar, D. Sanvitto, H. P. van der Meulen, J. M. calleja, I. Prieto, D. Granados, A. G. Taboada, J. M. García, P.A. Postigo
J. Opt. Soc. Am, B, 27 6 (2010).

"Optical coupling of two distant InAs/GaAs QDs by a photonic-crystal microcavity"

E. Gallardo, L.J. Martínez, A.K. Novak, D. Sarkar, H. P. van der Meulen, J. M. calleja, C. Tejedor, I. Prieto, D. Granados, A. G. Taboada, J. M. García, P.A. Postigo
Phys. Rev. B, 81, 193301 (2010).

"Emission polarization control in semiconductor quantum dots coupled to a photonic crystal microcavity"

E. Gallardo, L. J. Martínez, A. K. Nowak, H. P. van der Meulen, J. M. Calleja, C. Tejedor, I. Prieto, D. Granados, A. G. Taboada, J. M. García, P. A. Postigo
Optics Express, 18, 12, 13301 (2010).

Presentaciones en Congresos relacionadas con este trabajo:

"Electro-optical characterization of self-assembled InAs/GaAs Quantum Rings embedded in p-i-n and Schottky diodes"*

A.G. Taboada, F. Suárez, D. Granados, B. Alén, M. Dotor, J.M. García. T.J.Badcock, D.J.Mowbray and K.M. Bromm.
International Conference Physics Semiconductors 2006, Poster
Viena, 2006.

"Observation of PL Intensity Modulation in Self-Assembled Quantum Rings under strong pulsed Magnetic Fields"*

A.G. Taboada, D. Granados, Victor V. Moshchalkov, M. Hayne, J.M. García,
International Conference Physics Semiconductors 2006, Poster
Viena, 2006.

"Enhanced luminescence of InAs Quantum Dots after Sb exposure"

A. G. Taboada, J. M. Ripalda, D. Alonso-Álvarez, B. Alén, D. Fuster, J. M. García, Y. González, L. González, F. Briones, A. M. Sánchez, A. M. Beltrán, D. L. Sales, T. Ben, P.L. Galindo, S. I. Molina
Workshop of Recent Advances of Low Dimensional Structures and Devices, Presentación oral
Nottingham, UK, 2008.

"Effects of Sb exposure on InAs quantum dots"

A. G. Taboada, J. M. Ripalda, D. Alonso-Álvarez, B. Alén, J. Martin-Sanchez, Y.González, F. Briones, J. M. García

International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS), poster
Rio de Janeiro, Brasil, 2008

"Effects of Sb exposure before, during and after InAs quantum dot nucleation"

A.G. Taboada, J. Ripalda, D. Alonso-Álvarez, B. Alén, J. Martín-Sánchez, J.M. García, Y. González, L. González, A.M. Sánchez, A.M. Beltrán, D.L. Sales, T. Ben, P.L. Galindo, S.I. Molina, R. Kudrawiec, M. Syperec, J. Mysiewicz, M. Bozkurt, J.M. Ulloa, P.M. Koenraad
Second International Workshop on Epitaxial Growth and Fundamental Properties of Semiconductor Nanostructures (SemiconNano 2009), Presentación oral invitada
Anan, Tokushima, Japan, 2009

"InGaAsSb QDs"

A. G. Taboada, J. M. Ripalda, D. Alonso-Álvarez, B. Alén, A. Rivera, J. M. Llorens, J. Martín-Sánchez, J. M. García, Y. González, L. González, A. M. Sánchez, A. M. Beltrán, D. L. Sales, T. Ben, P. L. Galindo, S. I. Molina, R. Kudrawiec, M. Syperek, J. Misiewicz, M. Bozkurt, J. M. Ulloa, P. M. Koenraad.
SPIE Photonics West; Quantum Dots and Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Modeling, presentación oral invitada San Francisco, 2010