



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

Facultad de Ciencias



**Estudio de Estrés de Puntos Cuánticos InAs/GaAs Autoensamblados**

Tesis

Para obtener el título de

**Maestro en Ciencias Aplicadas**

Presenta

**Christian Alejandro Mercado Ornelas**

Asesor de tesis:

Dr. Víctor Hugo Méndez García

San Luis Potosí, S.L.P., México

15 de Agosto de 2017



Dedicatoria:

“A mis padres y abuelos”

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo expresar mi más sinceros agradecimiento primeramente a mi asesor de tesis el Dr. Víctor Hugo Méndez García por su paciencia, guía, dirección y consejos que fueron fundamentales en el desarrollo de cada una de las etapas de este proyecto, mismos que me ayudaron a crecer de forma personal, académica y profesional.

A mis compañeros y amigos de posgrado que formaron parte de este periodo de considerable satisfacción y angustia: M. C. Eric Eugenio López, M.C. Ángel Espinoza, M.C. Irving E. Cortez y Alfredo Belio (Boss) por su apoyo y consejos a lo largo de este trabajo.

Al Dr. A. Yu Gorbachev, del IICO – UASLP, al Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla de la CIACyT – UASLP, el Dr. Luis Zamora de la Universidad de Veracruz, por sus apoyos proporcionado en el uso de sus equipos para medición en las técnicas de caracterizaciones tanto ópticas como estructurales de las muestras realizadas en este trabajo.

A toda mi familia en general, en particular a mis padres por todo su apoyo e interés incondicional y constantemente activo para la culminación de este trabajo.

Al CONACYT por el apoyo económico y financiamiento de este proyecto durante este periodo de mi vida.

Por el último y no menos importante al grupo de profesores que formaron parte de este consejo de sinodales: Dr. Facundo Ruiz y el Dr. Ángel Gabriel Vázquez por sus valiosos comentarios y aportación.

## RESUMEN

Los Puntos Cuánticos (QDs) o también conocidos como nanoestructuras de cero dimensionalidad han tenido su auge de investigación en las últimas décadas debido tanto a sus propiedades físicas y optoelectrónicas. Este tipo de semiconductores han demostrado lograr mejores desempeños y eficiencias para dispositivos electrónicos-optoelectrónicos, tales como: LEDs, lasers, detectors, dispositivos de almacenamiento y/o celdas solares de tercera generación. Sin embargo, aún existen algunas problemáticas por llegar a resolver para poder implementar este tipo de nanoestructuras en un dispositivo como tal como lo son: controlar el tamaño y densidad de puntos, disminución de defectos cristalinos o ampliar el rango de energías, condiciones que ven reflejadas en estudios ópticos y estructurales. Se investigó los efectos en las propiedades ópticas y morfológicas de una serie de tres muestras debido al estrés acumulado en la formación de QDs por la técnica de epitaxia de haces moleculares. Se propuso la síntesis de QDs autoensamblados de InAs sobre una heteroestructura de capas compensadoras de GaAs /  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  / GaAs / GaAs(100), variando el espesor en la última capa de GaAs ( $\Sigma$ ) desde 1.2 a 33nm, esta variación fue llevada a cabo para determinar un cambio y compensación en el estrés correspondiente en los QDs y/o la capa inferior respectiva a la de InGaAs. Por lo tanto, para estas muestras se observó un cambio en el momento de nucleación de los QDs, por los cambios de intensidad en los patrones RHEED, estas intensidades disminuyeron conforme  $\Sigma$  aumentaba. Como consecuencia directa del cambio de estas intensidades, fue también el cambio en tamaños y distribuciones de los QDs, decreciendo sus valores estos de  $5.0 \times 10^{10} \text{QD}/\text{cm}^2$  -  $1.2 \times 10^{10} \text{QD}/\text{cm}^2$ , resultados obtenidos por AFM. También, se llevó a cabo un análisis cristalino de las estructuras por HRXRD, mostrando un corrimiento en la curva correspondiente de InGaAs, y permitiendo así determinar una aproximación de en la incorporación de Indio, llegando a calcular un posible cambio en la constante de red de esta capa y el decrecimiento en el band gap conforme el incremento de  $\Sigma$ . Por último se estudió las transiciones de energía por fotoluminiscencia (PL) y fotorreflectancia (PR), mostrando así los análisis correspondientes un comportamiento decreciente en los valores de energía con respecto al aumento de  $\Sigma$ , concluyendo como evidencias claras en stress en las distintas capas de heteroestructuras.

## ABSTRACT

Quantum dots (QDs) also known as zero-dimensional system have been investigated in the past years due to their unique physical and electronic properties. This kind of semiconductor devices have demonstrated to accomplish new requirements for high performance electronic-optoelectronic devices such as high efficiency LEDs, lasers, detectors, storage devices and/or solar cells of third generation, also they have achieved a decreasing size for these new devices, encouraging even more their interest in low dimensional systems. However there are still some challenges to be overcome in order to reach the successful implementation of the QDs structures in common devices. Self-assembled quantum dots growth can be approached through the Stranski-Krastanov growth mode which is based on the lattice mismatch of two different materials, like InAs/GaAs, propitiating an increase of strain at the interface. It was investigated the structural and optical properties effects by stress accumulated in the formation of self-assembled QDs by molecular beam epitaxy. The synthesis of InAs self-assembled QDs on GaAs / In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As / GaAs /GaAs(100) heterostructures, varying the thickness in the last layer of GaAs ( $\Sigma$ ) from 1.2 to 33 nm, this variation was performed in order to change the stress belonged to the QDs and/or the layer of the InGaAs quantum well (QW). It is observed that the moment of nucleation of QDs determined *in situ* by the changes in the intensity of reflection high energy electron diffraction (RHEED) patterns increases as  $\Sigma$  increases. As a consequence, the size and distribution of QDs changes dramatically: the QDs density decreases from  $5.0 \times 10^{10}$  QD/cm<sup>2</sup> to  $1.2 \times 10^{10}$  QD/cm<sup>2</sup>, results determined by Atomic Force Microscopy (AFM). Also, there were performed High Resolution X Ray Diffraction (HRXRD), confirming that the InGaAs QW is strained as well, these results showed a shift in the curve assigned to the InGaAs layer, its respective analysis allow us to determine the incorporation in atomic concentration of Indium, letting us to calculate its lattice constant and its energy band gap, demonstrating that the lattice constant was slightly increasing but its band gap decreased as  $\Sigma$  increased. Similarly, we studied the transition energy levels by Photoluminescence (PL) and Photoreflectance (PR), observing a decreasing behavior in the energy gaps as  $\Sigma$  increased, concluding in evidences of stress in the different layers of the heterostructures.

# TABLA DE CONTENIDO

Lista de figuras .....	5
Lista de tablas .....	6
Lista de gráficas .....	7

## Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Presentación y Antecedentes.....	8
1.2 Hipótesis .....	9
1.2 Objetivos del trabajo.....	9
1.3 Metodología .....	10
1.3 Aportaciones Fundamentales de este trabajo.....	10
1.4 Estructura del Trabajo de Tesis .....	11

## Capítulo 2: ANTECEDENTES Y DESCRIPCIÓN TEORICA

2.1 Principios básicos de MBE .....	12
2.2 Principios básicos de RHEED .....	17
2.3 Heteroestructuras GaAs e InAs .....	21
2.4 Formación de Puntos Cuánticos .....	24
2.5 Sistemas de Baja Dimensionalidad .....	26
2.6 Fundamentos de Estrés .....	29
2.7 Principios básicos de la Difracción de Rayos x de Alta Resolución .....	31
2.8 Principios básicos de la Microscopía de Fuerza Atómica .....	35
2.9 Principios básicos de Fotoluminiscencia .....	38
2.10 Principios básicos de Fotorreflectancia.....	41

## Capítulo 3: DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

3.1 Procedimiento Experimental.....	44
3.2 Caracterización <i>in situ</i> (RHEED) .....	45
3.3 Morfología de las muestras .....	54
3.4 Difracción de Rayos X .....	56

3.5 Análisis de Fotoluminiscencia.....	60
3.6 Análisis de Fotorreflectancia .....	64
3.7 Simulaciones de Tensión – Morfología .....	67

#### **Capítulo 4: CONCLUSIONES**

4.1 Conclusiones .....	70
Referencias .....	73
Anexo 2: Principios básicos de Semiconductores .....	76
Anexo 3: Niveles de Fermi.....	78

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema de un sistema de MBE .....	15
Figura 2.2: Esquema de Cámara de Crecimiento de Sistema MBE.....	16
Figura 2.3: Diagrama de RHEED .....	19
Figura 2.4: Crecimiento de monocapa atómica vs oscilación RHEED .....	20
Figura 2.5: Gráfico e imágenes características de RHEED .....	21
Figura 2.6: Gráfica de Semiconductor III-V .....	22
Figura 2.7: Diagrama de modo de crecimiento de Stranski-Krastanov .....	23
Figura 2.8: Densidad de estados .....	29
Figura 2.9: Componentes cartesianas de tensor de esfuerzo.....	30
Figura 2.10: Ejemplo Patrones de Difracción de Rayos X. ....	32
Figura 2.11: Diagrama de Difracción de Rayos X. ....	34
Figura 2.12: Vista de lateral de la red de una película relajada vs película estresada.....	35
Figura 2.13 Esquema del arreglo experimental del AFM. ....	37
Figura 2.14: Diagrama de bandas .....	38
Figura 2.14: Arreglo de Experimental de Fotoluminiscencia .....	40
Figura 2.15 Arreglo experimental para la técnica de Fotorelectancia. ....	41
Figuras 3.1: Esquema de las estructuras a estudiar .....	45
Figura 3.2. Gráficas de razón de crecimiento para cada una de los QDs.....	50
Figura 3.3. Gráficas de intensidad del spot de difracción de transmisión durante el crecimiento de los QDs .....	53
Figura 3.4: Promedio de altura, diámetro y densidad de QDs.....	57
Figura 3.6. Difractogramas de HRXRD la serie de muestras .....	59
Figura 3.7.a: Espectro de PL de las muestras a 14K y 1mW de potencia. ....	64
Figura 3.7.b: Espectro de PL de las muestras a 14K con una potencia 10mW.....	64
Figura 3.8: Espectro de PL de las muestras a temperatura ambiente. ....	65

## LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1: Características de vacío. ....	14
Tabla 2.2: Valores de flujo de gases atómicos.....	17
Tabla 2.3 Características de GaAs e InAs.....	17
Tabla 2.1: Comparación entre las microscopías de AFM, TEM, SEM y Óptico .....	36
Tabla 2.3 Características de GaAs e InAs.....	43
Tabla 3.1: Imágenes de RHEED de las muestras de QD08 – QD10 .....	48
Tabla 3.2. Imágenes de AFM de las muestras de QD08 – QD10 .....	56
Tabla 3.3: Aproximación de la concentración de In.....	60
Tabla 3.4: Cálculos de desacople de red de la serie de muestras .....	62
Tabla 3.3: Aproximación de la concentración de In.....	60

## LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica 3.1: Relación del tiempo de depósito .....	54
Gráfica 3.2: Resultados de la constante de red y ancho de banda prohibida .....	61
Gráfica 3.3: Valores de las energías de transición de los distintos espectros de PL .....	65
Gráfica 3.4.a: Espectro de PR de QD-08.. .....	67
Gráfica 3.4.b: Espectro de PR de QD-09. ....	68
Gráfica 3.4.c: Espectro de PR de QD-10. ....	68
Gráfica 3.5: Energía de la transición $E_w$ .....	68
Gráfica 3.6.a: Componente del Tensor de Tensión Hidrostática.....	69
Gráfica 3.6.b: Componente del Tensor de Tensión $\epsilon_{xx}$ . ....	69
Gráfica 3.7.a: Componente del Tensor de Tensión Hidrostática (Con QDs). ....	70
Gráfica 3.6.b: Componente del Tensor de Tensión $\epsilon_{xx}$ (Con QDs) .....	70

# ***CAPÍTULO 1***

## **INTRODUCCIÓN**

*En este primer capítulo corresponde a una descripción general de este trabajo, describiendo los objetivos y principales aportaciones, se da una explicación de las razones, importancia y aspectos específicos por los cuales se llevo a cabo las distintas actividades para el desarrollo de este trabajo, y además se plantea de una manera general el proceso y estructura de este mismo.*

### **1.1 PRESENTACIÓN Y ANTECEDENTES**

El estudio de los puntos cuánticos, o QDs por las siglas de Quantum Dots, como material semiconductor data desde inicios de los 80's. Sin embargo, debido a sus aplicaciones prometedoras en dispositivos electrónicos y optoelectrónicas tales como celdas solares de tercera generación, láseres, computadoras cuánticas entre otros, aún siguen siendo tema de investigación. En particular se espera llegar a mejorar y controlar aún más sus propiedades tales como confinamiento cuántico, investigando el cómo: 1) disminuir la dispersión en tamaño, 2) aumentar la densidad, 3) reducir los defectos cristalinos relacionados con el desacople de redes QDs-substrato, 4) controlar la tensión, 5) limitar la segregación e inter-difusión de materiales, 6) logre ampliar el rango espectral de energía, entre otros.

Recalquemos que la fuerza generadora de los QDs es la tensión, y por tanto muchos de los puntos anteriores están íntimamente ligados con esta, por lo que se hace meritorio un estudio acerca del como los cambios en los esfuerzos internos pueden llegar a modificar tanto el proceso autoensamble de QDs, como sus propiedades ópticas y cristalinas.

En los últimos años la investigación de los puntos cuánticos se ha enfocado en los parámetros de crecimiento de tal modo que se logre alcanzar un gran rango de espectros de energía para el medio optoelectrónico. Por lo tanto, en este trabajo también se describe algunas de las propiedades de interés de los materiales implementados para la formación de los QDs mediante la descripción de la técnica de crecimiento de nanoestructuras conocida como *Epitaxia por Haces Moleculares*, haciendo mención de algunas de sus principales características y ventajas

de crecimiento destacándose por ser una de las técnicas capaces de sintetizar materiales con una calidad cristalina de muy alta pureza, debido a las condiciones de ultra-alto vacío con las que se lleva a cabo dicha síntesis.

Por lo tanto, debido a lo señalado anteriormente surge el interés y motivación para llevar a cabo el desarrollo de este trabajo de tesis.

## **1.2 HIPÓTESIS**

- La incorporación de una heteroestructura compensadora de estrés GaAs/InGaAs permitirá modificar la transición 2D-3D del InAs, lo cual a su vez alterará la nucleación de los QDs.
- La topología y la tensión de los QDs modificaran la posición en energía de las transiciones ópticas de las muestras.

## **1.3 OBJETIVO DEL TRABAJO**

Los principales objetivos en este trabajo fueron:

- Comprender de manera tanto teórica como experimental el funcionamiento de la técnica de crecimiento, la cual para este caso fue la técnica conocida como Epitaxia por Haces Moleculares, de igual manera entender las técnicas de caracterización implementadas para la descripción de este trabajo.
- Llevar a cabo la síntesis y caracterización para el desarrollo de los puntos cuánticos autoensamblados, con el fin de estudiar parámetros de tensión en las estructuras.
- Mediante un análisis estructural y óptico, llegar a estudiar y describir algunas propiedades de las muestras, nuevamente tratando de identificar y relacionar evidencias de tensión entre las distintas muestras.

- Relacionar los análisis obtenidos de las estructuras estudiadas para una posible aplicación de algún tipo de dispositivo fotovoltaico.

### **1.3 METODOLOGÍA DEL TRABAJO**

- Mediante la técnica de MBE se creció una serie de muestras utilizando los elementos de In, Ga y As, variando el espesor de una capa compensadora de estrés basada en GaAs sobre InGaAs.
- Se analizaron las muestras mediante técnicas de caracterización estructural y óptica para obtener evidencias de estrés en sus distintas capas.
- Se relacionaron los resultados de las técnicas de caracterización para realizar la comparación de esfuerzos de las muestras.
- Los cambios en tensión introducidos por la heteroestructura compensadora fueron corroborados mediante simulaciones numéricas.

### **1.4 APORTACIONES FUNDAMENTALES DE ESTE TRABAJO**

El análisis de los resultados, correspondientes en la caracterización in-situ durante el proceso de autoensamble, como exsitu óptica y estructural de las heteroestructuras, ha permitido obtener información amplia acerca de las muestras con lo cual se ha aportado al conocimiento científico en esta área en:

1. Se logra retardar significativamente la transición 2D-3D del InAs mediante la heteroestructura GaAs/InGaAs/GaAs propuesta en esta tesis.
2. Se propone y emplea un modelo para obtener información sobre dos parámetros fundamentales en la formación de los QDs, estos son: la longitud de difusión y el espesor crítico.

3. Se extrajo información de la tensión mediante difracción de rayos X de alta resolución, determinando el estado de tensión de las capas, y relacionándola con los cambios en morfología de los QDs.
4. Se establecieron dependencias entre las transiciones ópticas y los cambios en morfología y tensión de las estructuras.
5. Se simularon las componentes principales de la tensión mediante las cuales en este trabajo por vez primera se comprueba que si bien los QDs adquieren una distribución y morfología tal que la transición 2D-3D permite la relajación del InAs que los conforma, además se aprecia que estos mismos llegan a disminuir el estado de tensión de las capas previas a su deposición.

## **1.4 ESTRUCTURA DEL TRABAJO DE TESIS**

El desarrollo de este trabajo se divide principalmente en dos partes, una primera parte teórica, abarcando principalmente el capítulo 2 donde se describe los conceptos fundamentales de la teoría necesaria para entender este trabajo, y una segunda parte experimental, exponiendo el procedimiento experimental implementado tanto para la síntesis de las muestras, como los resultados de las caracterizaciones, junto con sus respectivos análisis y conclusiones, contemplados en los capítulos 3 y 4.

A continuación, se da una breve descripción de cada uno de los temas y trabajos desarrollados en cada uno de los siguientes capítulos.

**Capítulo 2:** En esta sección se explican los fundamentos y conceptos necesarios para la técnica de crecimiento, propiedades y características de los materiales a utilizar. Se da a conocer los de manera teórica los principios físicos del funcionamiento y arreglos experimentales para las distintas técnicas de caracterización usadas para describir a los nanomateriales estudiados.

**Capítulo 3:** Se expone las estructuras a sintetizar para llevar a cabo un estudio de tensión, describiendo el procedimiento experimental, es decir los parámetros propuestos para las muestras crecidas para este trabajo. Se explica el análisis de caracterización durante el crecimiento el cual para este caso fue usando la técnica RHEED. También, se presentan los resultados morfológicos, cristalinos y espectroscópicos de las muestras, dando a conocer sus análisis correspondientes para llevar a describir propiedades de esfuerzos presentes en las muestras.

**Capítulo 4:** Se dan a conocer conclusiones junto con algunos comentarios finales relacionados a este trabajo, además se presenta una posible propuesta para futuros trabajos de investigación y/o aplicaciones.

## CAPÍTULO 2

### ANTECEDENTES Y DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

*En este capítulo se presentan los conceptos teóricos y fundamentos básicos para la descripción de este trabajo, es decir se expone un marco teórico, el cual se dan los planteamientos esenciales para llegar así a su relación con la experimentación. Por lo tanto se presenta una revisión de literatura tanto teórica como experimental, se explica la técnica de crecimiento usada, su importancia y de los materiales empleados, de igual manera se describe la teoría de las técnicas de caracterización con el fin de explicar sus relaciones en el análisis del problema planteado.*

#### 2.1 PRINCIPIOS BÁSICOS DE MBE

La técnica de Epitaxia de Haces Moleculares (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE por sus siglas en inglés) se identifica principalmente por el depósito de películas epitaxiales sobre substratos cristalinos usando haces atómicos y/o moleculares en condiciones de ultra-alto vacío <sup>[2.1 – 2.3]</sup>. El concepto de *epitaxia* se interpreta como *colocados sobre un mismo eje*, es decir un crecimiento epitaxial se caracteriza por llega a crecer capa por capa atómica o molecular en una sola dirección manteniendo condiciones cristalinas del substrato.

Un sistema de MBE permite sintetizar películas delgadas de alta calidad cristalina o de alta pureza, con interfaces muy abruptas, disminuyendo o evitando cualquier cantidad de contaminantes sobre la superficie, obteniendo así un buen control en el espesor de la película, el dopaje y su composición de la muestras <sup>[2.1 - 2.3]</sup>, tratando de no llegar a afectar las propiedades eléctricas y/o morfológicas de las muestras, por lo que la técnica de MBE ha sido uno de los métodos más sofisticados en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicas y electrónicos. Lo anterior se debe gracias a las condiciones de ultra alto vacío, las cuales se pueden diferenciar con otros parámetros de vacío por la tabla 2.1, junto con características adicionales de presión, la longitud de la trayectoria libre del haz molecular incidente ( $\lambda$ ) y el tiempo de depósito de una monocapa ( $T_{ML}$ ).

<b>Nivel de Vacío</b>	<b>P (Torr)</b>	<b>N (moléculas/m<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\lambda</math> (m)</b>	<b>T<sub>ML</sub> (s)</b>
<b>Atmosfera</b>	760	$2 \times 10^{19}$	$10^{-7}$	$10^{-9}$
<b>Bajo</b>	1	$3 \times 10^{16}$	$10^{-4}$	$10^{-6}$
<b>Medio</b>	$10^{-3}$	$3 \times 10^{13}$	$10^{-1}$	$10^{-3}$
<b>Alto</b>	$10^{-6}$	$3 \times 10^{10}$	$10^2$	1
<b>Ultra-Alto</b>	$10^{-10}$	$3 \times 10^6$	$10^6$	$10^4$

Tabla 2.1: Características de vacío.

Además de la síntesis de las estructuras con una alta calidad cristalina, algunas de las otras ventajas por las cuales se utiliza esta técnica son:

1. Mantener una superficie atómicamente limpia durante todo el crecimiento debido a las condiciones de ultra alto vacío.
2. Llevar a cabo un crecimiento epitaxial monocapa por monocapa de una forma bidimensional con velocidades de crecimiento entre 0.01 – 1.5 ML/s
3. El crecimiento epitaxial se llega a lograr en un amplio rango de temperaturas.

Hoy en día es común encontrar sistemas de MBE con varias cámaras de vacío tal como se muestra en la figura 2.1, teniendo cada una de estas sus propio sistema de bombeo. Dichas cámara se encuentran aisladas unas de otras para llegar a evitar los contaminantes presentes, que puedan afectar el crecimiento<sup>[2.2–2.3]</sup>.

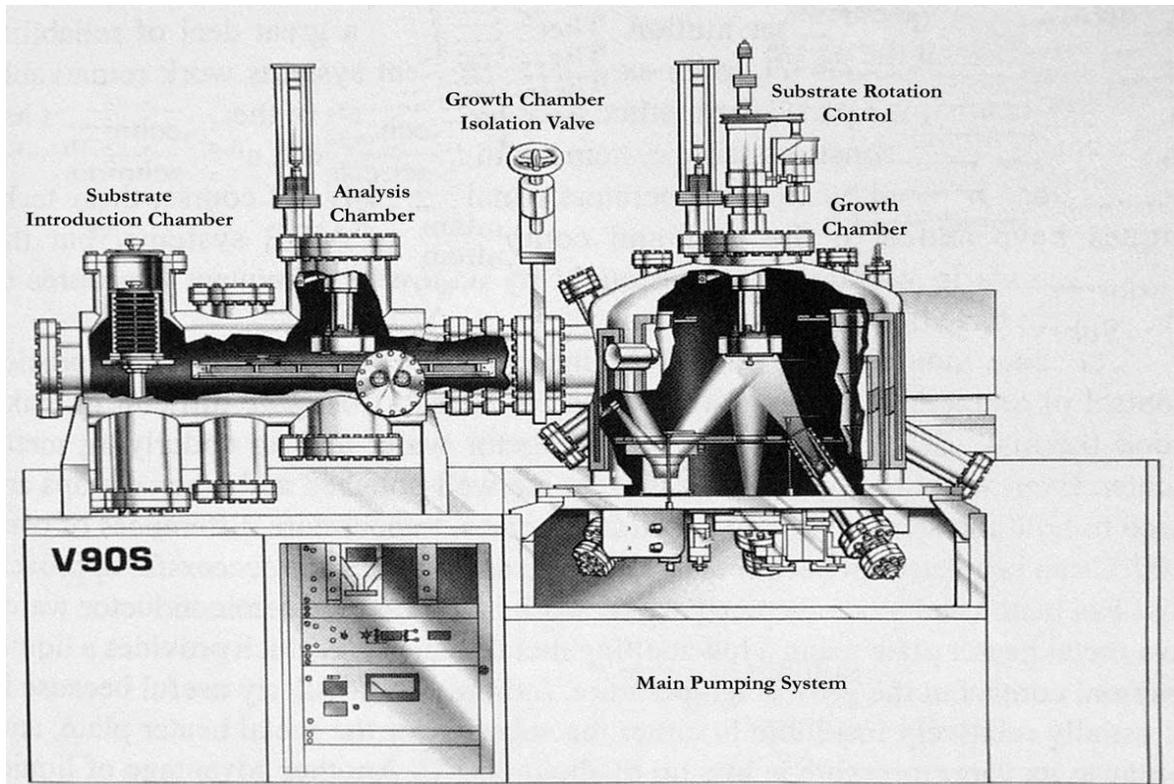


Figura 2.1: Esquema de un sistema de MBE, con descripción de sus distintas cámara [2.1].

Ahora, la cámara de crecimiento similar a la que se observa en la figura 2.2 es donde ocurre el proceso esencial para la síntesis de materiales, esta llega tener distintos componentes como lo son: las celdas de fusión las cuales cuentan con fuentes de horneado para alcanzar altas temperatura más allá del punto de fusión de cada material en particular, dentro de estas contienen un reservorio (crisol), en donde se guardan los distintos materiales de elementos sólidos y de muy alta pureza, los cuales son evaporados térmicamente para su depósito, formando así el haz molecular que incide de manera balística sobre el mecanismo de impacto (manipulador), el cual sostiene al sustrato. De igual manera, una de las ventajas con las que se puede contar para este tipo de cámara es el de anexar sistemas de caracterización *in situ* (monitoreo en tiempo real del depósito del material) como lo son RHEED el cual se discutirá en la siguiente sección y/o algún espectrómetro de masas [2.1 – 2.3].

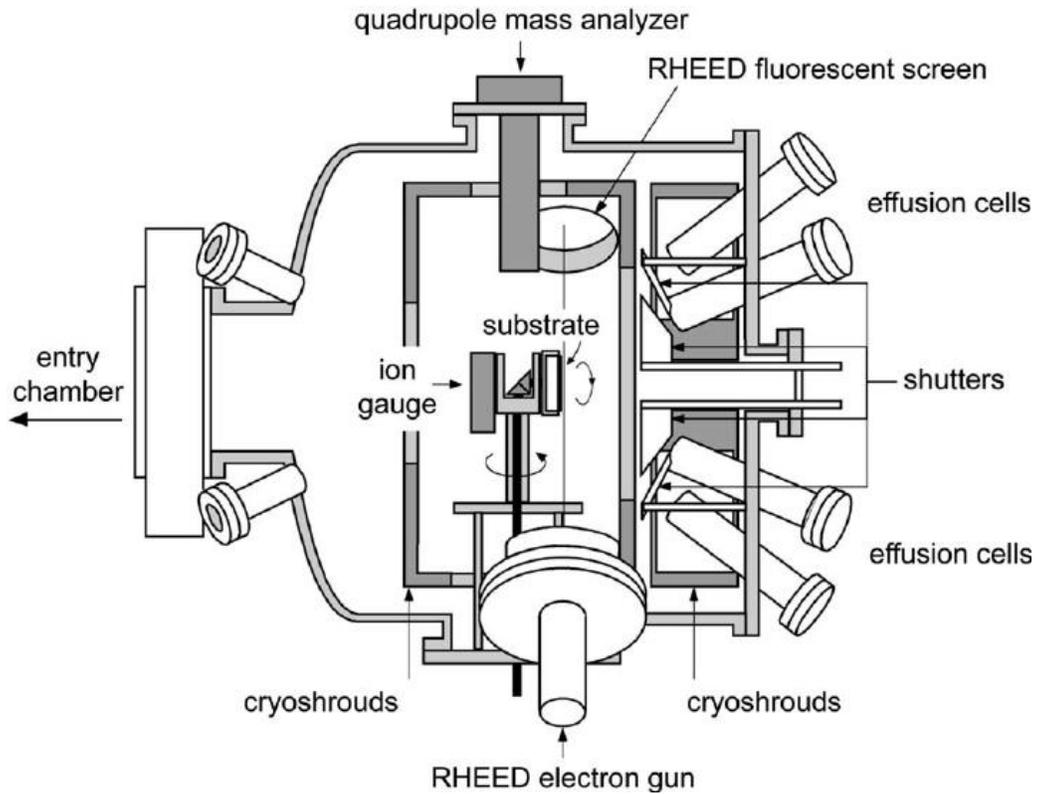


Figura 2.2: Esquema de Cámara de Crecimiento de Sistema MBE.

Entonces, para este trabajo en particular la técnica de MBE llega a ser sumamente ventajosa para la formación de puntos cuánticos debido que el crecimiento de epitaxiales altamente tensadas se llegan a lograr con una buena calidad y de tamaños de aproximadamente 30 nm de diámetro, llegando a ser homogéneas y presentar una densidad de estados de parecidos a la de los átomos.

Para determinar el número de gases atómicos  $n$  que impactan una unidad de área de muestra en un tiempo determinado, es decir un flujo molecular impactando sobre una superficie de la muestra, se puede llegar estimar por la siguiente relación:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mKT}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (2.1)$$

Donde:  $P$  es la presión del gas,  $m$  la masa atómica,  $K$  la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura, observando que el flujo es directamente proporcional a la presión del gas. Entonces en el caso de tener una presión de vacío en Torr y la masa atómica pasa a ser el peso molecular  $M$ , la ecuación 2.1 se puede reescribir como:

$$\frac{dn}{dt} = (3.5 \times 10^{22}) \frac{P}{\sqrt{MT}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (2.2)$$

Para el caso particular de los gases atómicos que se utilizan en este sistema como lo son Galio (Ga), Indio (In) y Arsénico (As), se muestra en la Tabla 2.1 algunos valores típicos de las presiones equivalentes del haz molecular de los elementos utilizados podemos determinar así su flujo molecular  $dn/dt$  [2.1]. Siempre y cuando sean conocidos algunos parámetros como es el caso de la presión. Por lo que una ML de material se formaría en torno a unos pocos segundos debido a la velocidad de dichos flujos. Llegando así a formar los puntos cuánticos de InAs sobre GaAs (InAs/GaAs).

	<b>Ga</b> (69.72g/mol)	<b>In</b> (69.72g/mol)	<b>As</b> (74.92g/mol)
<b>P</b>	$10^{-8}$ Torr	$10^{-8}$ Torr	$10^{-6}$ Torr
$\frac{dn}{dt}$	$4.40 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-2}$	$4.40 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-2}$	$7.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-2}$

Tabla 2.2: Valores de flujo de gases atómicos Indio (In), Galio (Ga) y Arsénico (As) con una temperatura de crecimiento de 580°C.

## 2.2 PRINCIPIOS BÁSICOS DE RHEED

En 1962 A. Y. Cho reportó las primeras observaciones *in-situ* usando Difracción de electrones de alta energía reflejados (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*, RHEED por sus siglas en inglés), la cual permite visualizar la red recíproca de una superficie estudiada. Cho demostró

que los crecimiento por MBE pueden llegar a producirse atómicamente planos, ordenar las capas y por lo tanto marcando el inicio de nuevos de dispositivos prácticos hechos por MBE [2.1, 2.4 – 2.5]. Por lo tanto este tipo de equipos es común encontrados en cámaras de crecimiento de MBE ofreciendo la oportunidad de monitorear propiedades superficiales durante el proceso de crecimiento. Asimismo, esta técnica hace posible controlar en tiempo real *in situ* la precisión en el crecimiento de las capas atómicas.

El RHEED consiste básicamente en un cañón de electrones, los cuales la impactan la superficie de una muestra con un ángulo rasante entre  $1 - 8^\circ$  haciendo que los patrones RHEED sean extremadamente sensibles a la superficie geométrica, los patrones se mostraran en una pantalla de fosforo al otro extremo del cañón de electrones, tal como se observa en la figura 2.3, en esta misma figura se observa una construcción de la esfera de Ewald, ilustrando un tipo de imagen vista desde la pantalla fluorescente del RHEED. Es posible apreciar que los puntos observado en la pantalla corresponden a la intersección de las líneas de la red recíproca con la esfera de Ewald. Esta intersección define la primera zona de Laue, indicada en la figura por un círculo. Existe también un punto correspondiente al punto especular del rayo incidente, designado por R y otro correspondiente al rayo transmitido, indicado por I, correspondiente a la difracción en el origen, punto 00 en la red recíproca. Evidentemente desde un punto de vista geométrico, una red recíproca y una esfera de Ewald, se interceptan dos veces, mas físicamente la interacción electrón – superficie genera los patrones de difracción en el semiplano por encima del plano de la muestra. Para llegar a observar los patrones RHEED, los electrones deben de ser altamente acelerados (con un voltaje de aproximadamente de  $5 - 50$  kV) [2.4 – 2.5]. Usando un voltaje de  $10$  kV, la longitud de onda de Broglie de los electrones es de  $0.123 \text{ \AA}$ , permitiendo que los electrones penetren fácilmente dentro del cristal y generen un patrón de difracción.

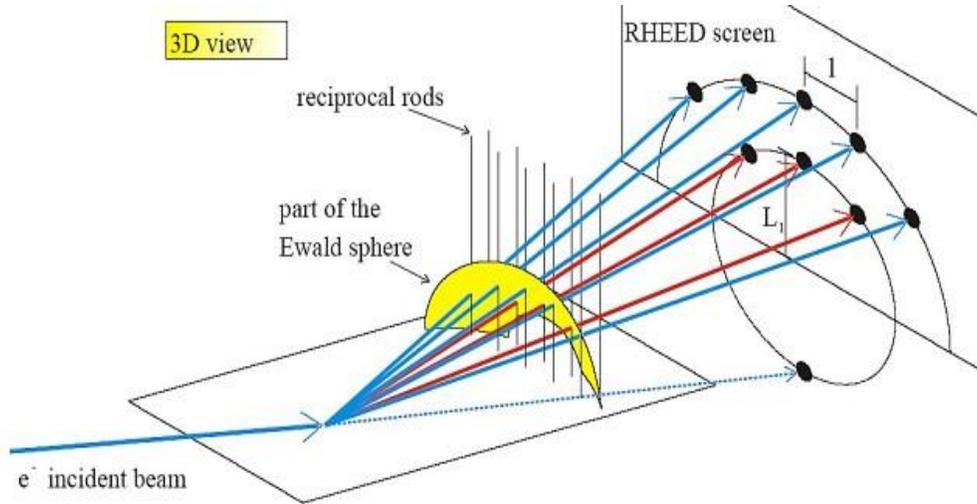


Figura 2.3: Diagrama de RHEED

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, constituye una red de difracción bidimensional. Las posiciones de los átomos en la superficie forman una red, la cual se obtiene de repeticiones periódicas de la celda unitaria. Si  $a_1$  y  $a_2$  son los vectores unitarios de la celda en la superficie de la muestra en el espacio real, podemos obtener los similares en el espacio recíproco a través de las fórmulas:

$$a_1^* = 2\pi \frac{a_2 \times n}{a_1 \cdot a_2 \times n} \quad (2.3. a)$$

$$a_2^* = 2\pi \frac{a_1 \times n}{a_1 \cdot a_2 \times n} \quad (2.3. b)$$

Además, RHEED permite determinar las velocidad de crecimiento observando la intensidad en los patrones, el cual en un principio se pensaba como una perturbación en el crecimiento sin embargo se llegó a concluir como evidencias del mismo. Por lo que se ha demostrado que cada una de las oscilaciones en intensidad le corresponde a un crecimiento de una monocapa atómica, tal como se puede ver en la figura 2.4.

Una curva característica de la formación de puntos cuánticos en un sistema de MBE es similar a la mostrada en la figura 2.4, donde en el caso particular de InAs/GaAs se observa el instante

preciso en el que se llega el depósito In sobre el sustrato y después de aproximadamente 1.7 ML la nucleación de los QDs se establece al observar reconociendo un aumento en intensidad en el patrón RHEED y además observan una cambio de facetamiento en la red, es decir la transición de una estructura bidimensional a una tridimensional, observada por la formación comúnmente conocida como *Chevrones*, dichos patrones se comentarán más a fondo en la sección de *Formación de Puntos Cuánticos*.

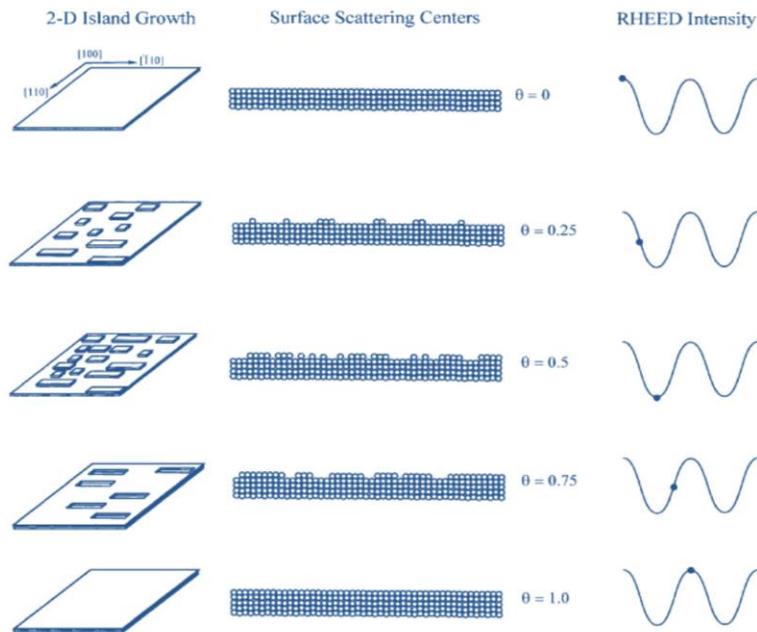


Figura 2.4: Diagrama de las correlaciones de superficie al cubrir un cúmulo de 2D con oscilaciones ideales por RHEED, mostrando que cada oscilación es correspondiente al crecimiento de una monocapa atómica <sup>[2,1]</sup>.

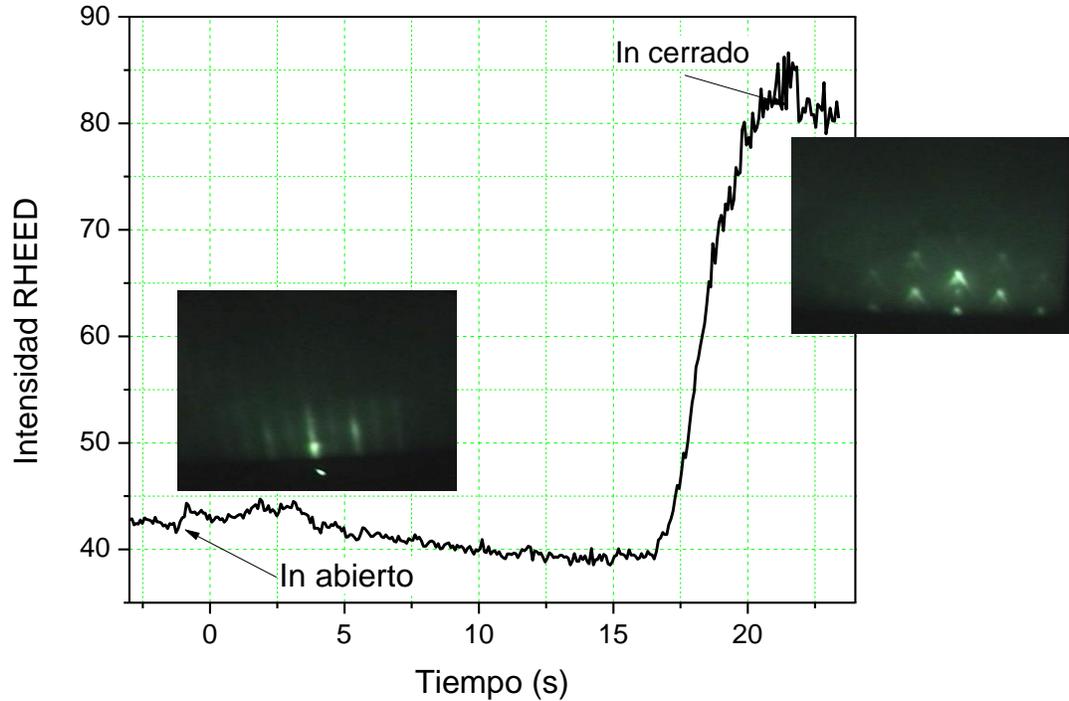


Figura 2.5: Gráfico e imágenes características de RHEED mostrando en un tiempo 0 el inicio del crecimiento del InAs, después de un tiempo relativamente corto, se da un cambio brusco estructura debido a la tensión de esta capa, observando un aumento en intensidad patrón RHEED, hasta llegar a un punto de relajación, formación de los Chevrone en la pantalla RHEED evidencia de la formación puntos cuánticos.

### 2.3 HETEROESTRUCTURAS DE GaAs e InAs

El ancho de la banda prohibida de los distintos compuestos III-V y sus posibles estimaciones en aleaciones de ternarias y cuaternarias puede variarse en un amplio rango de energía, tal como se puede apreciar en en la figura 2.6, observando una relación del ancho de la banda prohibida ( $E_g$ ) en función de las constantes de red de los distintos materiales. Por lo tanto para llegar a considerar la aplicación de alguno de estos materiales en un dispositivo semiconductor es determinante la consideración de la brecha de banda prohibida. Por lo que debido a su constante de red. Considerando el ejemplo particular del Arsenuro de Galio (GaAs) y Arsenuro de Aluminio (AlAs), mediante los cuales es posible obtener aleaciones AlGaAs que de acuerdo a la Figura 1.3 el ancho de banda se modula desde los 1.4 eV hasta los 2.2 eV.<sup>[2.7, 2.8]</sup> Notemos

que la constante de red prácticamente no variaría al realizar la aleación AlGaAs, para cualquier concentración de relativa de Ga y Al. Esto ha permitido la elaboración de heteroestructuras y dispositivos sin dislocaciones, tales como: HEMTs, LEDs, Lasers, detectores, etc. No obstante, para este trabajo de tesis es necesario llegar a estudiar sistemas heteroepitaxiales con diferentes constantes de red descritos, tales son los casos del Arsenuro de Indio (InAs) y GaAs.

Observando la Figura 2.6 se puede notar que no solo el InAs posee menor ancho de banda que el GaAs, lo cual puede ser útil para lograr confinamiento electrónico, sino que además existe una importante diferencia significativa entre las constantes de red.

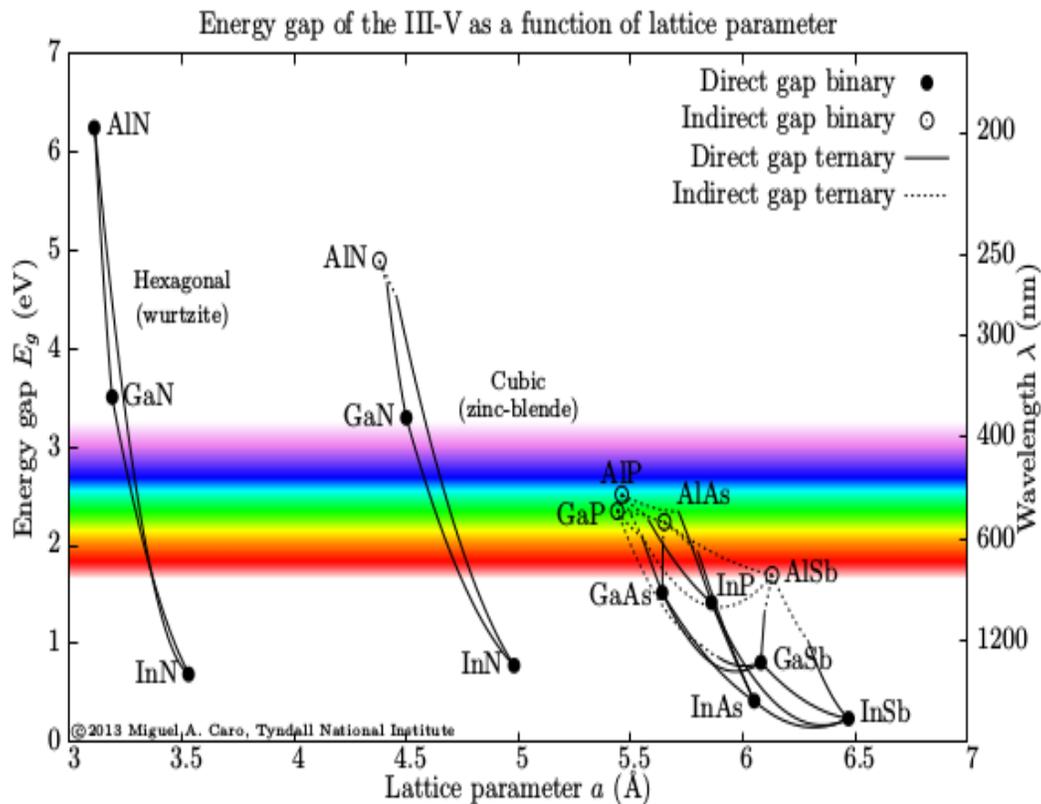


Figura 2.6: Gráfica de Semiconductor III-V, en función de su ancho de energía de banda prohibida vs sus constante de red..

Los compuestos de las estructuras cristalinas a estudiar de GaAs e InAs, perteneciente a la familia de los grupos III-V en la tabla periódica, se han distinguido por sus aplicaciones en el diseño de dispositivos semiconductores con un rango de energía de prohibida bien establecida y además capaces de modularse en distintos rangos con la variación de sus posibles aleaciones, al igual que llegar a tener mayor valores de movilidad electrónica disponibles, debido a sus características físicas tales como:

<b>Característica</b>	<b>GaAs</b>	<b>InAs</b>
<b>Red Cristalina</b>	Zinc Blenda	Zinc Blenda
<b>Constante de Red (<math>a_x</math>)</b>	5.65 Å	6.05
<b>Banda Prohibida a 300K, (<math>E_g</math>)</b>	1.424 eV	0.36 eV
<b>Densidad</b>	5.67 gcm <sup>-3</sup>	5.68 gcm <sup>-3</sup>
<b>Movilidad electrónica</b>	8.5x10 <sup>3</sup> cm <sup>2</sup> /V-s	3.3x10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> /V-s

Tabla 2.3 Características de GaAs e InAs

Destacando una de las características estructurales del GaAs e InAs, mencionadas en la tabla anterior como lo es la constante de red, al formar una heteroestructura InAs/GaAs se llega a establecer un desacople de la constante de red de hasta el 7%,<sup>[2,8]</sup> obedeciendo la siguiente relación:

$$\varepsilon = \frac{a_{InAs} - a_{GaAs}}{a_{GaAs}} \times 100\% \quad (2.4)$$

Describiendo el porcentaje de esfuerzo entre dos capas con distinta constante de red, para este caso en particular como ya se había mencionado InAs/GaAs, por lo tanto en crecimientos epitaxiales y para el caso particular de este trabajo la relación entre capas de GaAs e InAs se verá reflejado en una tensión de la superficie, mencionando más a detalle de estos efectos en las siguientes secciones.

## 2.4 FORMACIÓN DE PUNTOS CUANTICOS

El concepto de los puntos cuánticos (QD's) se pueden describir como nanoestructuras (o nanocristales) semiconductoras capaces de confinar electrones en regiones nanoscópicas de tres dimensiones espaciales, este confinamiento da lugar a propiedades inusuales que no se manifiestan en materiales en forma de bulto o en tamaños macroscópicos<sup>[2.6]</sup>, las cuales se discutirá más a fondo en la siguiente sección.

Existen distintas maneras de sintetizar este tipo de nanoestructuras, como son los modos de crecimiento: *Frank-van der Merwe (FM)* el cual la nucleación se logra capa por capa dando lugar a un crecimiento bidimensional debido a una alta energía en los enlaces de los átomos con el sustrato, así se forma una monocapa (ML) antes de formar una siguiente, *Volmer Weber (VW)* en el cual la nucleación es debido a pequeñas congregaciones de átomos las cuales se condensan para la formación de un crecimiento tridimensional (islas), donde se los átomos o moléculas están enlazados más fuertemente que con el sustrato, y por último y caso particular y comúnmente usado en la técnica de MBE es el modo de crecimiento conocido como *Stranski-Krastanov (SK)*, el cual consta en el crecimiento de una película delgada, llamada *capa de mojado (Wetting layer)* con un crecimiento de una o varias monocapas. Este modo de crecimiento toma la ventaja en el desacople de red entre la película y el sustrato, es decir dicho crecimiento dependerá es su totalidad del valor en el desacople de red, la distorsión del crecimiento pseudomorfo causa un crecimiento en el estrés de la película, hasta exceder el espesor crítico llegando a una tensión significativa y rompiendo en una estructura ordenada o alcanzar un grado de relajación, el cual eventualmente dará lugar a una generación espontánea de las islas con tamaño y forma regular y una distribución azarosa<sup>[2.8 - 2.10]</sup>. Siendo este último modo de crecimiento el más popular para obtener el confinamiento de los electrones en 3D ya que la nucleación de los puntos cuánticos surge a partir de esta deformación de la interfaz hasta la formación de las islas.

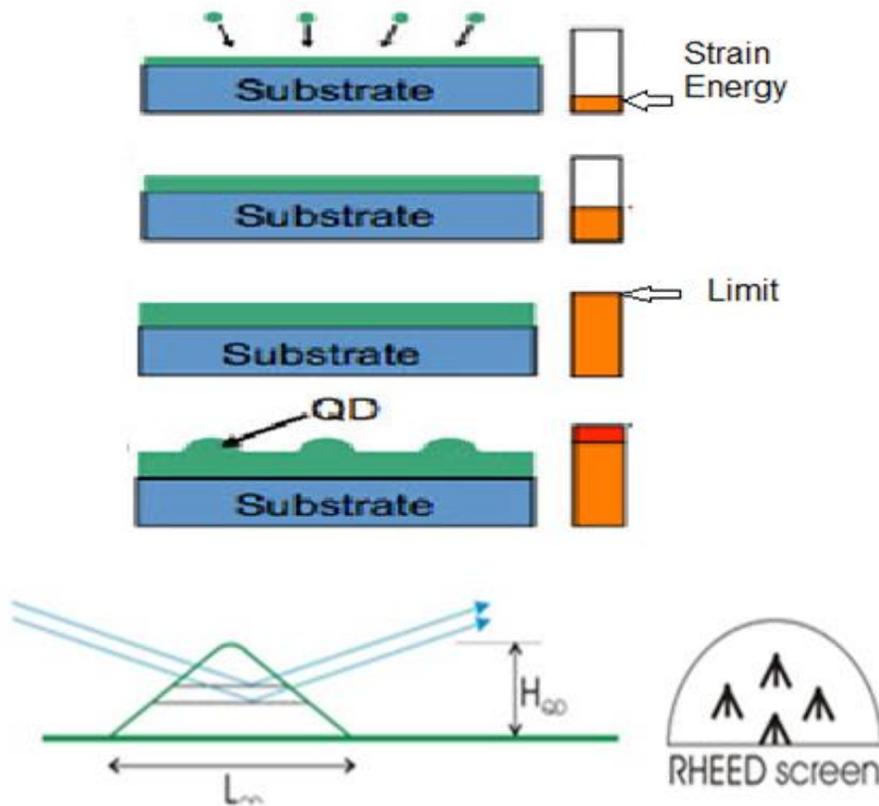


Figura 2.7: Diagrama de modo de crecimiento de Stranski-Krastanov

El modo de crecimiento SK se han sintetizado con una gran variedad de QD's autoensamblados sin el uso de sofisticadas técnicas de procesamiento como lo son: InAs sobre GaAs<sup>[2.11]</sup>, InP sobre InGaP<sup>[2.12]</sup>, CdSe sobre ZnSe<sup>[2.13]</sup>, GaSb sobre GaAs<sup>[2.14]</sup>, etc. Este modo de crecimiento depende fuertemente del desacople de la red entre el material de las islas y el sustrato, por lo tanto no es apropiado para la síntesis de QDs en sistemas con constantes de red acopladas.

Cabe comentar que la síntesis de QDs con características explotables para el desarrollo de dispositivos requiere una técnica de crecimiento que permita asegurar la reproducibilidad y alta calidad de las heteroestructuras, además para llegar a obtener buenos resultados en la aplicación de QD's autoensamblados deben satisfacerse requerimientos estrictos en cuanto a la uniformidad en el tamaño, forma y densidad de los nanocristales, por lo que la técnica de

epitaxia de haces moleculares llega a ser la más avanzada y ventajosa en estos aspectos para el estudio de la cinemática y síntesis de los QDs.

Por lo tanto para el caso particular de esta tesis y como ya se había mencionado en las secciones anteriores en una heteroestructura de InAs/GaAs el desacople de red es de aproximadamente 7% por lo que solo es necesario el depósito de entre 1 – 3 ML para la formación de las nanoislas de InAs tensadas<sup>[2.11]</sup>.

En la figura 2.7 se observa el crecimiento de un punto cuántico por medio del modo de Stranski-Krastanov, nuevamente comparando con la imagen de la figura 2.5 que a aproximadamente a los 15 seg, la generación o nucleación de los puntos cuánticos daba lugar. Dicho de otra manera, relacionando el haz de electrones incidente y observándolo en la pantalla RHEED, se apreciaría como pasa de ser patrón lineal, característico de una estructura cristalina en el bidimensional, a un cambio de facetamiento, característico de la generación de *Chevrones*, es decir el comportamiento de una transición 2D a 3D, la imagen de Chevron se reflejara en la pantalla RHEED en función del tamaño de la nanoisla, siendo que a menores altura o diámetros más pequeños la formación del Chevron será más pequeña, debido al haz reflejado en QD.

## 2.5 SISTEMAS DE BAJA DIMENSIONALIDAD

Un sistema de Baja Dimensionalidad (*Low Dimensional System, LDS*) se caracteriza por reducir el movimiento de los portadores libres de un sistema y modificar así su densidad de estados, el cual se define como el número de estados permitidos por unidad de energía y por unidad de volumen en un espacio real, descritos por la ecuación 2.5.

$$\rho(E) = \left( \frac{dN}{dE} \right) \quad (2.5)$$

Siendo que la densidad de estados para un sistema en forma de bulto es comúnmente conocida por la expresión:

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

Ahora bien, el primer sistema de baja dimensionalidad fue estudiado durante los años 70s por Esaki y Tsu <sup>[2.15]</sup>, quienes proponían una estructura periódica alternando capas de distinto material y cuyo espesor era menor que la trayectoria libre medio del electrón denominada como *superred*, observando efectos cuánticos, donde estos efectos ocurren cuando los electrones en un material se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio que es comparable con la longitud de onda asociada al electrón también conocida como la longitud de onda De Broglie, siendo así que se establece que los electrones se encuentran confinados <sup>[2.15, 2.16]</sup>.

Al mismo tiempo que se investigaba el sistema de superredes, se llevaba cabo el estudio de pozos cuánticos (*Quantum Well* QW, por sus siglas en inglés) simples, múltiples y con dopaje modulado, definiéndolo como una capa de un semiconductor entre dos semiconductores con un ancho de banda prohibida mayor, siendo así que en este tipo de heteroestructuras se crea un pozo de potencial para los portadores de carga, restringiendo así el movimiento del electrón en dos dimensiones y logrando así el confinamiento en el plano bidimensional formado por el semiconductor de menor ancho de banda prohibida. En este caso no hay transferencia de carga al formar la interfaz y se adquieren nuevas propiedades ópticas no observadas en los materiales de bulto, tales como la absorción óptica y un espectro de ganancia característico de la densidad de estados de escalón <sup>[2.16]</sup>, descritos por la ecuación siguiente:

$$\rho^{2D}(E) = \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right) \frac{E^0}{2\pi} = \frac{m^*}{\pi\hbar^2} \quad (2.7)$$

Para la década de los años 80's los avances tecnológicos hicieron posible la creación de sistemas con restricción del movimiento del electrón en una dimensión, dando origen a los hilos cuánticos (*Quantum Wires* QW's por sus siglas en inglés), normalmente el diámetro de estos tipos alambres llegan a ser entre 1-100 nm y su largo aproximadamente de 100 μm - 0.1 mm. La densidad de estados para este caso se expresa como:

$$\rho^{1D}(E) = \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\pi E^{\frac{1}{2}}} \quad (2.8)$$

Si hay  $n$  estados confinado dentro de un hilo cuántico y con una subbanda mínima de  $E_i$ , entonces la densidad de estados de una energía en particular es la suma de todas las subbandas, la cual se establece como:

$$\rho^{1D}(E) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\pi(E - E_i)^{\frac{1}{2}}} \theta(E - E_i) \quad (2.9)$$

Los Puntos Cuánticos (*Quantum Dots*, QD's por sus siglas en inglés) propuestos por Arakawa en 1982, se caracterizan por la restricción del movimiento del electrón en 0 dimensiones. Un método usual de hacer estos átomos artificiales es cubrir los alrededores de los QD's con otro semiconductor con banda prohibida más ancha. Los electrones son confinados en el material con banda prohibida pequeña, creando niveles de energía discretos. Ha sido demostrado que los niveles de energía discretos son inversamente proporcionales a las dimensiones de los QD's, los niveles energéticos discretos aparecen para dimensiones de 10nm altura y 40 x 40nm de base. Entonces, dichos QD's tienen algunos cientos de átomos y son capaces de absorber la luz a longitudes de onda muy específicas determinadas por los niveles de energía, y no por la energía de la banda prohibida del material. [2.15, 2.17]

En la figura 2.7 se observa de manera esquemática el confinamiento de los electrones para los distintos LDS junto con el diagrama del comportamiento de su respectivos densidad de estados.

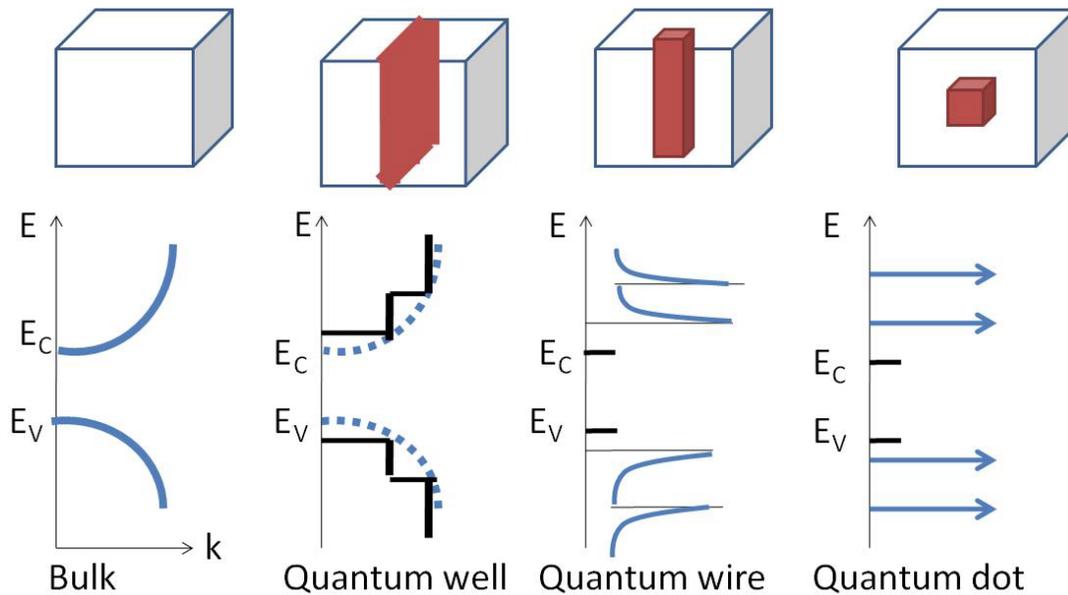


Figura 2.8: Densidad de estados en función de la energía para cada dimensionalidad.

## 2.6 FUNDAMENTOS DE ESTRÉS

El concepto de estrés es comúnmente utilizado en superficies heteroepitaxiales debido a que las capas crecen con una constante de red diferente a la de los substratos <sup>[2.18]</sup>. Por lo tanto, debido al desacople de red de una estructura cristalina, repercutirá en efectos de esfuerzos, tal es el caso de tensión, es decir una fuerza aplicada sobre las caras de la celda unitaria de un cristal.

Es necesario conocer la dirección de la fuerza aplicada así como la dirección de la cara a la cual se le aplica misma fuerza, para el caso de un sistema cartesiano la tensión queda especificada por 9 componentes, las cuales son:  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{zz}$ ,  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{xz}$ ,  $\sigma_{yx}$ ,  $\sigma_{yz}$ ,  $\sigma_{zx}$  y  $\sigma_{zy}$ , en donde las letras mayúsculas se interpretaran como la fuerza aplicada y las minúsculas son la dirección

de la normal de las caras que actúa la tensión, visualmente se puede describir dicho efecto de tensión en el siguiente diagrama.

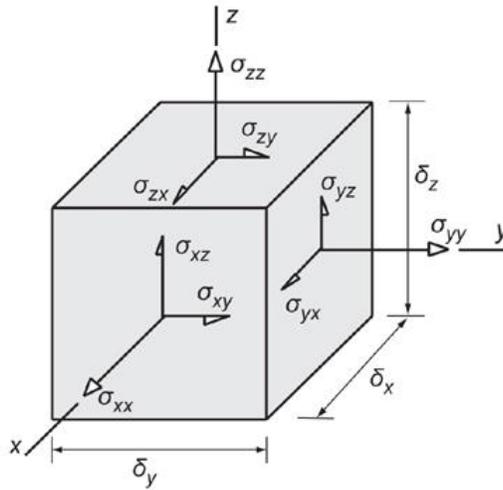


Figura 2.9: Componentes cartesianas de tensor de esfuerzo actuando sobre un volumen.

Para deformaciones pequeñas el esfuerzo inducido es proporcional a la tensión aplicada, las constantes de proporcionalidad pueden expresarse como un tensor de rango cuatro conocido como tensor de complianza ( $S_{ijkl}$ ), y el tensor de esfuerzos queda dado por:

$$e_{ij} = \sum S_{ijkl} X_{ijkl} \quad (2.10)$$

Cuando un cristal es depositado sobre otro cristal con constante de red distinta, esto lleva a un cristal estresado, en donde la componente de estrés quedará dado por:

$$e_{xx} = \frac{a_x - a_0}{a_0} \quad (2.11)$$

Donde  $a_0$  es la constante de red del cristal que se encontrara rodeado por el otro material con constante de red menor  $a_x$ .

De igual manera, los efectos de estrés alteran en la banda de la estructura de la película.

## **2.7 PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ALTA RESOLUCIÓN.**

La técnica de caracterización de *Difracción de Rayos X de Alta Resolución* (XRD por las siglas en inglés) permite realizar un análisis de las propiedades estructurales cristalinas de los materiales como pueden ser: composición de fases, textura, espesores, estrés, defectos entre otras, y llegar a determinar dentro del mismo análisis una correspondiente información del grupo cristalográfico de la muestra a analizar y hasta conocer su distancia inter-atómica.

Los patrones de difracción de rayos X se caracterizan por las diferentes geometrías cristalinas de las muestras, similares a la imagen de la figura 2.10, proporcionando una gran variedad de información de una estructura sólida-cristalina. Algunas de las ventajas por las cuales se llegan a usar esta técnica, son:

- Una alta sensibilidad en las mediciones permitiendo obtener una resolución de 0.1-0.01% en los difractogramas.
- Distinguir características de las muestras que no son muy obvias para observar, como es el caso de la dirección cristalográfica de un material.
- Obtener un patrón de difracción de rayos de la muestra, permitiendo identificar el tipo de estructura cristalina analizada <sup>[2.19]</sup>.

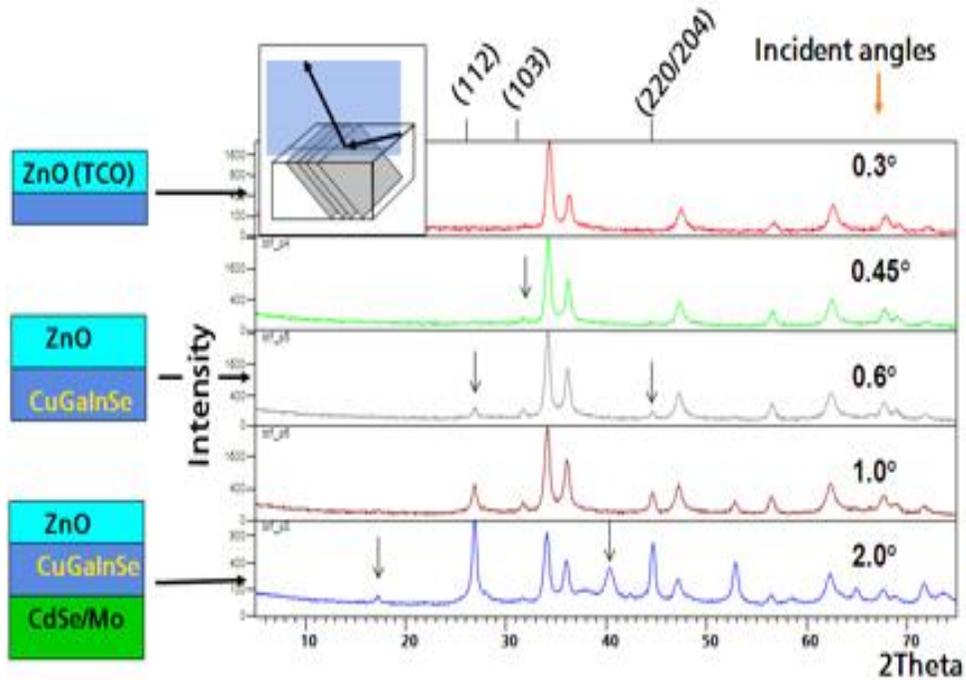


Figura 2.10: Ejemplo Patrones de Difracción de Rayos X. Estas gráficas muestran los patrones de difracción de alguna estructuras cristalinas con ZnO en el que sus máximos revelan la fase de la misma, dicha información describe la intensidad de difracción en los picos de las muestras, en función del ángulo reflejado <sup>[2.19]</sup>.

HRXRD permite identificar las fases o direcciones de crecimiento en las películas delgadas, las cuales se puede relacionar con los modos de excitación de señales débiles difractadas, originadas a partir de pequeñas volúmenes o superficies de una película cristalina incidida, obteniendo así a los picos o patrones de difracción característicos de las estructuras cristalinas a analizar.

En una medición de HRXRD el ángulo de incidencia de rayos X con respecto a la superficie de la muestra se mantiene en valores pequeños, estos son típicamente escogidos al ángulo crítico de la reflexión externa, destacando la penetración de los rayos X dentro de la muestra e incrementando la longitud de la trayectoria a través de la película delgada. <sup>[2.20]</sup>

De lo anterior, debido a la difracción de rayos X con el método empleado en el análisis de películas delgadas y superficies, se hacen posible la distinción de características en sólidos como

monocristalinos y/o policristalinos, tal como las direcciones de fase, máximos de incidencia y un posible cálculo en constante de red.

En esta técnica se utiliza un haz incidente de rayos X, el cual penetra sobre la muestra, atenuando los electrones del átomo en el sólido y empezando a interactuar con una misma frecuencia del haz incidente, siendo que la intensidad transmitida depende de intensidad incidente, descrito por la siguiente ecuación:

$$I = I_0 e^{-\omega d} \quad (3.1)$$

Donde:  $I$  es la intensidad transmitida,  $I_0$  es la intensidad incidente,  $\omega$  es el coeficiente de atenuación y  $d$  la longitud a lo largo del material.

Para que el efecto de difracción de rayos X tome lugar, es necesario que la longitud de onda del haz incidente esté en el rango típico de los espaciados interatómicos (es decir, del orden de Å) y que se cumpla la condición de difracción, conocida como ley de Bragg, tal como se muestra en la figura 2.11 y obedece la siguiente relación: <sup>[2.20]</sup>

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3.2)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X incidente,  $d_{hkl}$  es el espaciado entre los planos atómicos cuyos índices de Miller son  $(hkl)$ , y  $\theta$  corresponde al ángulo de incidencia del haz de rayos X con respecto a la superficie de la muestra <sup>[2.19, 2.20]</sup>.

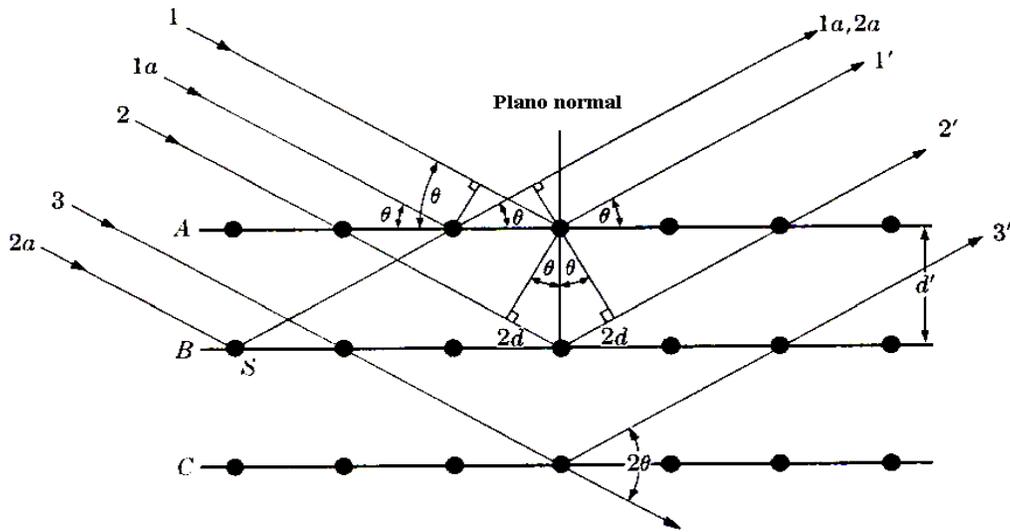


Figura 2.11: Diagrama de Reflexión de Rayos X.

Entonces, para obtener todas las posibles reflexiones, es necesario mover la muestra a través de un ángulo rasante en el caso de muestras en forma de películas delgadas.

En el caso de una película con un desacople de red con el substrato, la película sufrirá efectos de estrés por lo que los parámetros de constante de red en una dirección lateral se verán forzados para llegarse a acoplar con los parámetros de constante de red del substrato.

Para determinar el grado de relajación o estrés de la red lateral de una película delgada, tratando llegar a ser idénticas a la del substrato, se toma en cuenta una relajación completa de los parámetros de la red lateral de la película, siendo estos iguales a los valores del bulto. Tomemos como ejemplo nuevamente el crecimiento de InAs sobre GaAs, como ya se había comentado estos cristales poseen diferente constante de red,  $6.05\text{\AA}$  y  $5.65\text{\AA}$  respectivamente, por lo que conduce a un desacople de red de aproximadamente 7%. En las etapas iniciales del depósito del InAs, éste crece acoplado al substrato GaAs. A estas primeras capas que cubren toda la superficie del substrato se les conoce como *capas de mojado*. Dicho proceso se describirá más a profundidad en la siguiente sección. La tensión debido al desajuste de los parámetros de red provocará deformaciones elásticas del InAs en la dirección de crecimiento acumulando energía elástica. Denotando a esta etapa del crecimiento, como régimen pseudomórfico, observando la

deformación de la estructura cristalina en la Figura 2.12, por lo que este proceso dará lugar a repercusiones significativas en el difractograma de rayos X.

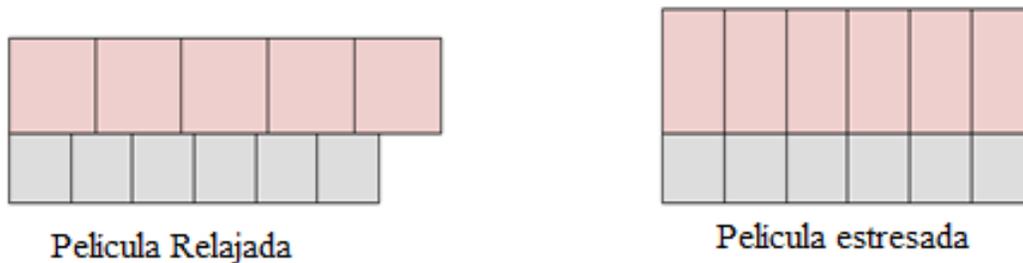


Figura 2.12: Vista de lateral de la red de una película relajada vs película estresada, en la que esta última muestra un que de una deformación pseudomórfica.

## 2.8 PRINCIPIOS BÁSICOS DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

La información estructural o topología de las nanoislas es de gran importancia para caracterizar y en su momento controlar las propiedades de dispositivos optoelectrónicos ya que de su geometría depende por ejemplo la energía de emisión de las transiciones entre sus niveles discretos. Es por esto que se ha utilizado la microscopia de fuerza atómica para estudiar la morfología de estas nanoislas.

Microscopía de barrido de sonda (SPM por sus siglas en inglés, *Scanning Probe Microscopy*) y es la denominación de microscopia, que como su nombre lo indica, obtiene la información mediante el barrido de una sonda en la superficie de la muestra, o microscopio de campo cercano.

El fundamento de estos microscopios es medir alguna propiedad de interés al barrer la superficie de la muestra con una punta afilada, en cualquiera de las variantes de SPM, denomina a toda una familia de técnicas no destructivas, donde se hace interactuar una sonda con la

muestra de manera que la interacción sea dependiente de la distancia  $z$  entre ambas y de que el área de la muestra que interactúa sea mínima.

<b>Propiedades</b>	<b>AFM</b>	<b>TEM</b>	<b>SEM</b>	<b>Óptico</b>
<b>Resolución Max.</b>	Atómica (0.1 a 1.0 nm en x – y) Y en z (0.01 nm))	Atómica	~ 5nm	~1 $\mu$ m
<b>Ambiente de Imagen</b>	Aire, fluido, vacío, gas especial	Vacío	Vacío	Aire, fluidos.
<b>In situ</b>	Si	No	No	Si

Tabla 2.1: Comparación entre las microscopías de AFM, TEM, SEM y Óptico.

Estas técnicas permiten obtener imágenes de la superficie con una elevada resolución debido a que está limitada únicamente por el tamaño de la sonda y su distancia a la muestra. La Tabla 2.1 muestra algunas diferencias entre algunas técnicas de microscopia. En este trabajo utilizamos la técnica AFM para evaluar la morfología superficial de nuestras muestras.

AFM es una técnica excelente en cuanto a estudios morfológicos con una gran resolución (a escala nanométrica), permitiendo hacer medidas en tres dimensiones,  $x$ ,  $y$  y  $z$  (normales a la superficie de la muestra), con la presentación de imágenes tridimensionales de la superficie de la muestra. Algunas ventajas del uso de esta técnica son que no es necesaria la preparación previa de la muestra, puede ser realizada en aire, en vacío y en líquido en el caso de muestras biológicas; además de que nos permite obtener un mapa topográfico de materiales tanto conductores como aislantes.

En la Figura 2.12 se presenta un diagrama esquemático del arreglo experimental de AFM el cual describiremos a continuación:

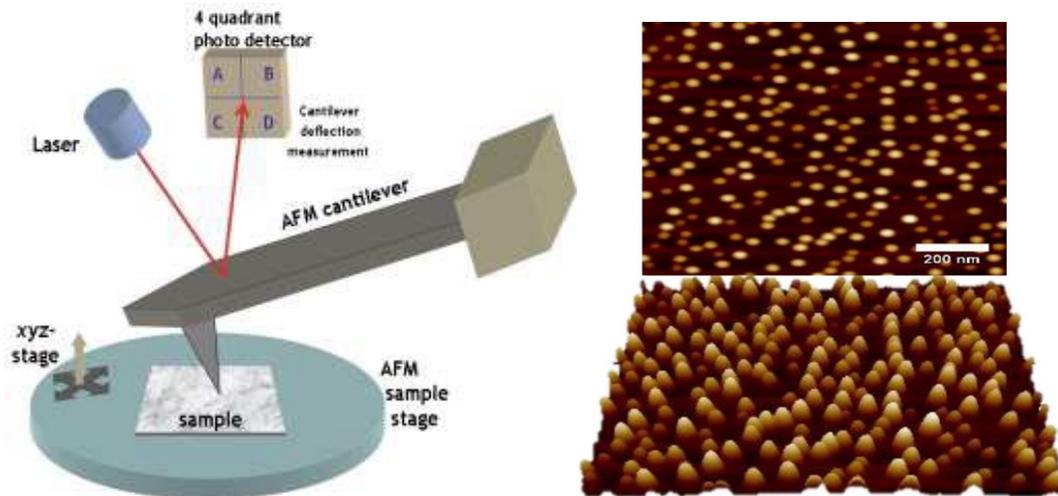


Figura 2.13 Esquema del arreglo experimental del AFM.

La microscopía de fuerzas atómicas o AFM (Atomic Force Microscopy, AFM) es una técnica de caracterización morfológica que basa su modo de operación en la interacción de una punta, sujeta a una lámina delgada flexible (cantilever), con la superficie de una muestra. La fuerza que experimenta la punta se traduce en una deflexión del cantilever que es detectado haciendo incidir un haz láser cuya reflexión es captada en un fotodetector.

La topografía de la superficie se obtiene manteniendo la punta y la superficie de la muestra a una distancia constante. Las fuerzas interatómicas que actúan en el proceso dependen de la distancia entre la punta y la muestra, y dicha interacción se obtiene a partir del potencial de Lennard-Jones<sup>[2,21]</sup>. Este potencial describe la energía de interacción, en función de la distancia, de dos átomos o moléculas cuando su separación es de unos pocos Angstroms<sup>[2,21]</sup>.

Para distancias muy cortas, la fuerza que produce este potencial es repulsiva, debido a la contribución de las fuerzas iónicas que impiden el contacto entre los dos átomos. Para distancias mayores (10 - 200 Å), la fuerza cambia de signo debido al predominio de fuerzas

atractivas de tipo van der Waals, que surgen como consecuencia de la polarización de las nubes electrónicas que rodean a los núcleos de los átomos.

Una vez obtenida la imagen superficial de la muestra, utilizando una herramienta se puede calcular la rugosidad superficial mediante un algoritmo basado en el promedio de alturas de un área seleccionada. Podemos también obtener un perfil topográfico de las islas, que nos indica su altura y el ancho de las mismas.

## **2.9 PRINCIPIOS BÁSICOS DE FOTOLUMINICENCIA**

La técnica de espectroscopia por luminiscencia proporciona información acerca de la calidad cristalina de un material, propiedades de portadores y tipos de impurezas, obteniendo así características tanto ópticas como electrónicas de materiales, para un caso más específico de semiconductores.

Para que un semiconductor sea capaz de emitir radiación es necesario proporcionar una fuente de energía externa y mayor a las del ancho de banda del semiconductor. Para el caso de fotoluminiscencia (PL), la luz de un láser incide sobre el material semiconductor para llegando a excitar los electrones de la banda de valencia y promoviéndolos a la banda de conducción, tal como se muestra en la siguiente figura, creando así una distribución de electrón-hueco.

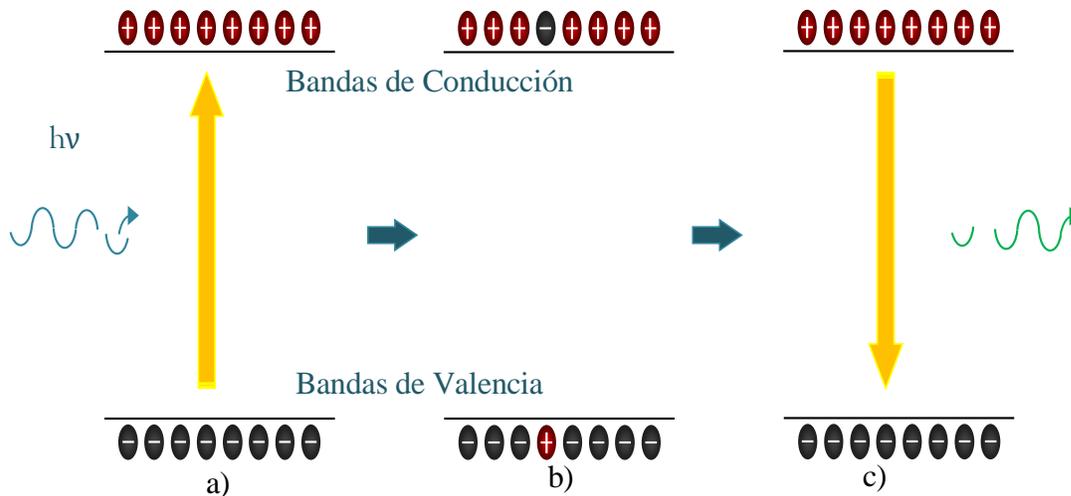


Figura 2.14: Diagrama de bandas en el momento de excitación de un electrón de la banda de valencia a la de conducción para después su decaimiento liberando así un fotón.

En particular PL se caracteriza por actuar de manera no destructiva con la cual podemos demostrar los efectos del confinamiento cuántico.

Esta técnica consiste en hacer incidir luz láser a la muestra donde esta interacciona con la materia mediante un proceso llamado foto-excitación. En este proceso los electrones del material que fueron excitados por el láser ganan energía permitiendo que dichos electrones salten a estados permitidos. Cuando estos electrones regresan a su estado de equilibrio liberan el exceso de energía en forma de radiación electromagnética o fotón, cuya energía está relacionada de manera directa con la diferencia de energía entre los dos estados, como se muestra en la Figura 2.13.

La Figura 2.14 muestra el arreglo experimental empleado para esta técnica. La muestra se coloca en el *dedo frío* para realizar mediciones en función de la temperatura. El láser utilizado como fuente de excitación tiene con una longitud de onda de 632.8 nm y una potencia de 20 mW. Frente al láser se encuentra un espejo que refleja el haz de luz, posteriormente se tiene una lente que permite concentrar el haz sobre la muestra, la emisión radiada por la muestra se focaliza por medio de un arreglo de lentes a la entrada de un monocromador, dicho aparato dispersa la luz en las longitudes de onda que la componen y selecciona una banda estrecha de

longitudes de onda que es la que llega al dispositivo de carga acoplada (CCD por sus siglas en inglés, *Charge Coupled Device*) para ser analizada.

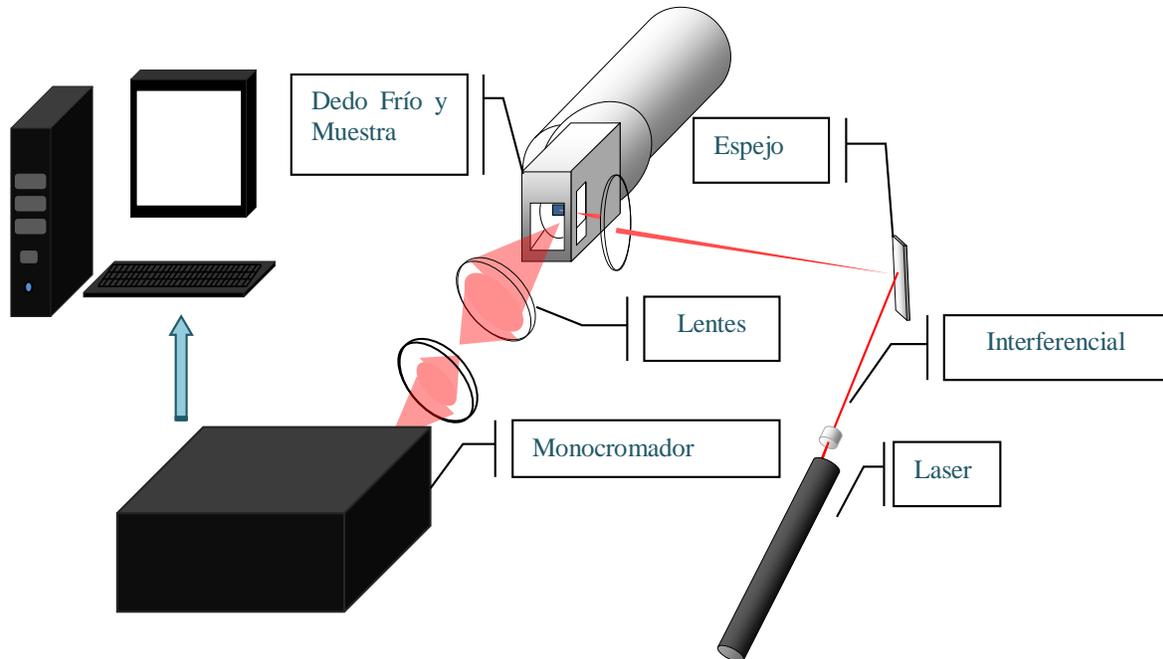


Figura 2.15: Arreglo de Experimental de Fotoluminiscencia

Con el fin de hacer incidir sobre la muestra un haz monocromático y evitar la incidencia de longitudes de onda provenientes del plasma del láser, se coloca un filtro de interferencia correspondiente a esta longitud de onda frente a la salida del láser, la señal recibida es captada, como ya se mencionó, por un CCD cuya salida se conecta a una computadora que controla todo el sistema.

## 2.10 PRINCIPIOS BÁSICOS DE FOTORREFLECTANCIA

Las técnicas de espectroscopia de fotorreflectancia (PR) La espectroscopia de PR, es una técnica de modulación, el cual se generan pares electrón-hueco por medio de la luz, cambiando los campos eléctricos internos los cuales pueden ser interfaciales y superficiales.

El arreglo experimental de la técnica PR se describe en la siguiente Figura 2.15. La luz de una lámpara de Xenón es colectada a través del monocromador descomponiéndola en luz monocromática, a la salida de este incide en la muestra la cual es reflejada y por medio de un detector. La información es registrada por la computadora.

El láser es el agente modulador cuya función es cambiar los campos eléctricos fotogenerando pares electrón-hueco llamándolo electro-modulación, con una frecuencia de referencia el láser. Al modular los campos eléctricos también sufre cambios la función dieléctrica del material, obteniendo una mayor sensibilidad en el espectro de reflectividad. La modulación periódica otorga ventajas a esta técnica debido a que muestra el espectro como si fuera una derivada haciendo resaltar características relevantes y suprimiendo aquellas partes sin cambio aparente. No obstante, los cambios son típicamente pequeños, del orden de una parte en un millón, lo que obliga a utilizar detectores sensibles a la fase. A pesar de ello, no se necesita una colección grande de fotones y las mediciones pueden realizarse a temperatura ambiente.

La magnitud de los campos eléctricos internos obtenidos se pueden observar por el efecto Franz-Keldysh limitados por Apnes y Studna lo cual mostraron que la forma de línea del espectro de PR presenta una forma asintótica <sup>[2,24, 2,26]</sup>, mostrado en la siguiente ecuación:

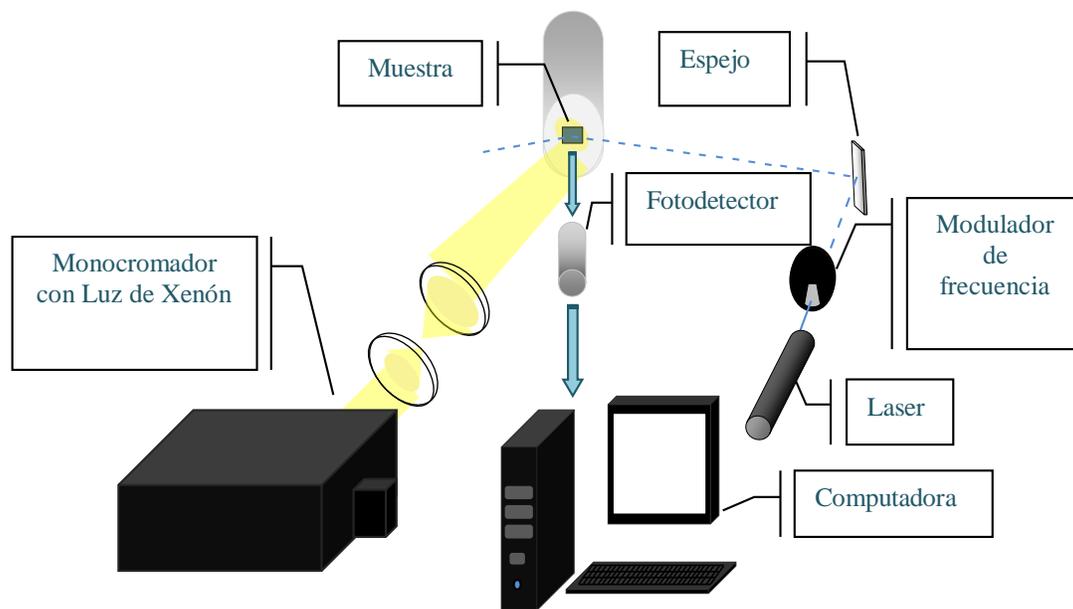


Figura 2.15 Arreglo experimental para la técnica de Fotorelectancia.

$$\frac{\Delta R}{R} \approx (E - E_g)^{-1} \text{Exp} \left( -\frac{\Gamma(E - E_g)^{1/2}}{(\hbar\Omega)^{3/2}} \right) \text{Cos} \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{E - E_g}{\hbar\Omega} \right)^{3/2} + \theta \right] \quad (2.13)$$

Donde  $E_g$  es la energía de banda prohibida del semiconductor,  $\Gamma$  es el parametro de ensanchamiento,  $\theta$  es un factor de Fase, y  $\hbar\Omega$  es la energía electro-óptica deducida por la siguiente fórmula:

$$\hbar\Omega = \left( \frac{e^2 F_{int}^2 \hbar^2}{8\mu} \right)^{1/3} \quad (2.14)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $\hbar$  es la constante de Planck,  $\mu$  es la masa reducida interbanda y  $F_{int}$  es el campo eléctrico interno. La presencia de los campos eléctricos internos y también oscilaciones amortiguadas por encima de  $E_g$  llamadas como Oscilaciones Franz Keldysh (FKO). Utilizando este análisis es cómo podemos encontrar  $E_g$  y la magnitud del campo eléctrico. Las FKO son asociadas a energías dadas por la siguiente ecuación:

$$\frac{2}{3} \left[ \frac{E - E_g}{\hbar\Omega} \right]^{3/2} + \theta = j\pi \quad (2.15)$$

Donde  $j$  es cualquier número entero superior a 0, reordenándose como sigue:

$$E_j = \hbar\Omega F_j + E_g \quad (2.16)$$

$F_j$  se calcula con de la siguiente manera:

$$F_j = \left[ \frac{3}{2} \pi \left( j - \frac{1}{2} \right) \right]^{2/3} \quad (2.17)$$

Al hacer  $\theta = \pi/2$  en la Ec. (2.15) corresponde a un punto crítico. A partir de la Ec. (2.14), la cual tiene una forma de línea recta, se pueden realizar los ajustes utilizando los valores de los  $n$ -ésimos extremos de las FKO contra los valores de  $F_j$  donde  $j$  toma valores de 1,2,3... etcétera. Obteniendo una gráfica como se muestra en la Figura 2.15 asignando los valores de la ordenada en el origen a  $E_g$  así como la pendiente a la energía electro-óptica  $\hbar\Omega$ .

## **CAPÍTULO 3**

### **DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL Y RESULTADOS**

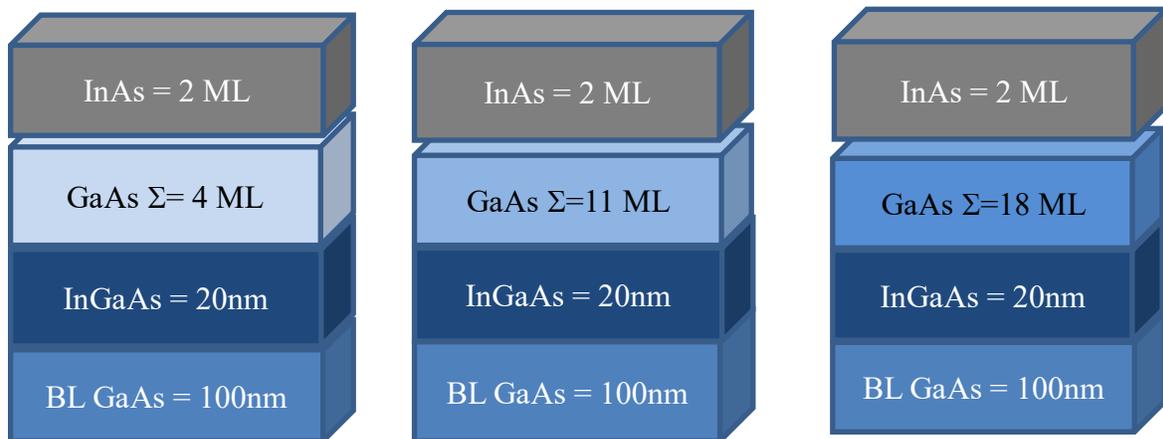
*En este capítulo se discuten los parámetros del crecimiento, así como las condiciones necesarias para llevar a cabo dicho crecimiento. De igual manera, en este capítulo se presentan los resultados con sus correspondientes análisis se da una explicación de la misma los cuales dan fundamentos para las conclusiones. Señalando así un reporte amplio de los datos obtenidos.*

#### **3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Para este trabajo se utilizó un sistema MBE Riber 32 de la CIACYT-UASLP al mostrado en la figura 3.1. del Laboratorio de Nanoestructuras. Para estudiar los efectos de la tensión en la nucleación de los puntos cuánticos (QDs) de InAs, proponiendo la implementación de una película de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  cuya constante de red se encuentre intermedia entre el GaAs e InAs, motivo por el cual se denominó como *capa tensora*. Esta capa está alejada de los puntos cuánticos debido a la incorporación de una película adicional de GaAs, a la cual se le variara el espesor, la cual actuó como una *capa compensadora* de tensión. <sup>[3.1.- 3.3]</sup>

Las heteroestructuras crecidas se esquematizan en detalle en la figura 3.2. Sobre substratos de GaAs(100) primeramente se creció una capa de GaAs comúnmente denominada *amortiguadora* (o en inglés *buffer layer*, BL) con un espesor de 100 nm. Enseguida se deposita la capa de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  con una concentración nominal del 10% ( $x=0.1$ ) y con un espesor de 20 nm. Esta capa tensora debido a su espesor podría actuar como un pozo cuántico. El confinamiento del pozo se evaluará más adelante. Encima de la capa del ternario se creció la película delgada de GaAs, denotada como *capa compensadora* ( $\Sigma$ ) debido a la variación del espesor en 4 ML, 11 ML y 18 ML, correspondiente a las muestras QD08, QD09 y QD10, respectivamente. Finalmente, se depositó el equivalente a 2 ML de InAs, el cual dicho material que conformará la formación de los puntos cuánticos (QDs). Se elige esta cantidad de material para el InAs porque, como es conocido en la literatura <sup>[3.4][3.5]</sup>, el espesor crítico del sistema InAs/GaAs es cercano a las 2 ML, mas sin embargo, como veremos más adelante, este puede llegar a variar mediante las capas tensora/compensadora. Los parámetros para dichas estructuras

se describen a continuación fijando las temperaturas de las celdas de As, Ga e In en 230, 960 y 690°C, obteniendo presiones de los haces molecular en 8.6E-6, 2.1E-7 y 2.3E-7 Torr, respectivamente. Concerniente a las temperaturas de crecimiento, se fijaron para GaAs BL en 675°C, y para las capas correspondientes a la de InGaAs, la de  $\Sigma$  y las de los QDs disminuye la temperatura a 580°C.



Figuras 3.1: Esquema de las estructuras a estudiar. Observando la diferencia entre ellas es el espesor  $\Sigma$  de la capa compensadora, resaltada con diferente color en la figura.

### 3.2 CARACTERIZACIÓN *IN-SITU* RHEED

En la sección 2.2, “*Principios Básicos de RHEED*” se había comentado que esta se caracteriza por ser una técnica de caracterización *in-situ*, la cual nos permite monitorear la calidad cristalina, morfología superficial y la cinética de crecimiento, obteniendo así patrones característicos de la formación de los puntos cuánticos. Los patrones RHEED obtenidos en las diversas etapas del crecimiento de los QDs son mostrados en la Tabla 3.1. Después de la capa buffer se obtienen patrones formados por barras o líneas, característicos de una superficie atómicamente plana. Adicionalmente, se aprecia claramente la reconstrucción 4x, la cual se observa comúnmente en el azimuth [-110] e indica el reacomodo de los átomos de la superficie creando la celda unitaria [2x4]. Los patrones RHEED obtenidos después de la capa de InGaAs se muestran en la segunda fila de figuras (fila b) de la Tabla 3.1. Podemos observar el cambio

en la reconstrucción superficial en el azimuth  $[-110]$  a  $2x$ . Esta reconstrucción, denominada centrada  $[4x4]$  es típica de GaAs a temperaturas por debajo de  $500^{\circ}\text{C}$ ,<sup>[3.6]</sup> la cual entonces se mantiene al crecer InGaAs.

Finalmente en la fila c de la Tabla 3.1, se presentan los patrones RHEED al final del crecimiento de los QDs. Se observa la formación de un patrón RHEED conformado por puntos o manchas de intensidad indicando que las transiciones de 2D a 3D ha ocurrido y por tanto que los QDs han sido autoensamblados. La formación de los chevrones (mancha o spot tipo V) en todas las muestras, indica que a pesar de las diferencias en la estructura de las muestras, todas ellas presentan QDs cuya geometría está limitada por facetas. La construcción de facetas que limitan o dan forma a la geometría de los QDs es comúnmente observado en la síntesis por MBE; no obstante, existe una amplia diversidad de planos cristalográficos que se reportan en dependencia de las condiciones de crecimiento a pesar de que se crezca en la misma orientación (100) de GaAs. Por ejemplo, Nabetani et.al.<sup>[3.8]</sup> reportan QDs asimétricos formados por facetas  $\{113\}$ , Moison<sup>[3.9]</sup> en cambio observo facetas (410) y (110) las cuales dependían del tamaño de los QDs, Loenard et.al<sup>[3.10]</sup> reportan QDs con forma de lente (sin facetas), Hasegawa<sup>[3.11]</sup> por otro lado concluye que sus QDs presentan facetas (114) las cuales cambian a (113) y algunos otros (215), Jacobi<sup>[3.13]</sup> en cambio observa facetas (215) y Lee<sup>[3.12]</sup> concluye que las manchas en forma de V se deben a cuatro facetas orientadas en  $\{136\}$ . Al calcular el ángulo de las reflexiones de los chevrones a los patrones RHEED de la fila c de la Tabla 1 determinamos que este vale  $57.6^{\circ}$ , para los tres crecimientos, por lo que en nuestro caso concluimos que las facetas de los puntos cuánticos son planos  $\{631\}$  independiente de la tensión ocasionada por la estructura GaAs/InGaAs.

Por otro lado, al comparar la intensidad de los chevrones de QD08 con los correspondientes de QD10, observamos que estos últimos presentan menor intensidad, la cual está relacionado entonces con el mayor número de elementos de difracción del cañón de electrones, indicando así que para QD10, la densidad de QDs ha disminuido. Regresaremos a este punto a mostrar la caracterización por AFM.

los mostrados en la tabla 3.1, donde se observan primeramente la series de QDs momentos después de la capa buffer, mostrando patrones característicos lineales, en este periodo la temperatura de crecimiento disminuyó a 580°C, para determinar los parámetros principales de crecimiento de la estructura InGaAs / GaAs / InAs, para ello es necesario obtener un reajuste atómico de la red buscando en el patrón RHEED la reconstrucción 4x, siendo esta la que nos indicará dichas condiciones para el crecimiento y mostrando las imágenes características en la fila mencionada. Una vez culminada la capa buffer se procede a llevar a cabo la estructura a estudiar, en los patrones RHEED de la segunda fila se observan nuevamente los patrones lineales, al culmina de la capa  $\Sigma$ , mostrando una nueva reconstrucción en la misma dirección para este caso se observó una reconstrucción centrada (4x4). Para la última fila se observa la formación de lo *chevrons*, el cual es un patrón RHEED común puntual con un facetamiento característico, indicando la formación de los puntos cuánticos, por lo tanto las transiciones de 2D a 3D . Para todas las imágenes mostradas en esta tabla, se demuestra el comportamiento similar, sin embargo comparando las columnas se pudo llegar apreciar un cambio en la intensidad, especialmente en después del crecimiento de la capa  $\Sigma$ , demostrando que al aumentar dicha capa, la intensidad disminuye considerablemente, resultados que se pueden relacionar con la densidad de los puntos cuánticos y mostrados en AFM. De igual manera estos resultados de intensidad se pueden llegar a estudiar para determinar las curvas de crecimiento para cada una de las capas, y comentadas para las gráficas 3.1.

La información acerca de la cinética de crecimiento se puede extraer mediante el análisis de la intensidad de los patrones RHEED en función del tiempo; es decir, se monitorea la intensidad de los puntos de difracción durante el depósito de los materiales. Como es conocido, la razón de crecimiento también depende de la temperatura de crecimiento, dado que a menor temperatura la difusión de los átomos disminuye y por tanto se favorece la nucleación sobre el sustrato. Entonces, a fin de determinar la concentración de InGaAs, una vez concluida la deposición de la capa BL de GaAs y habiendo bajado a temperatura del sustrato a 480°C, abrimos el obturador de Ga (se crece GaAs) y al término de 8 segundos se abre el obturador de In para depositar la capa tensora de InGaAs.

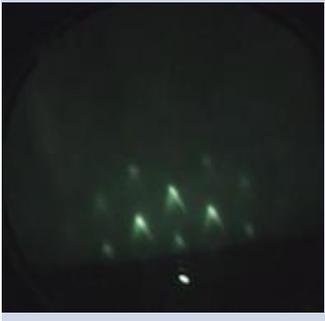
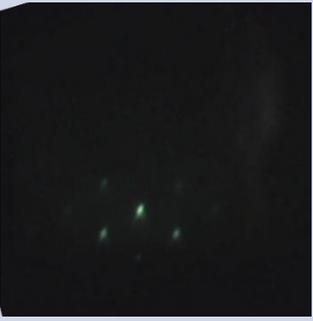
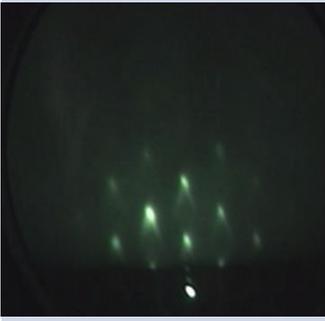
	<b>QD-08</b> $\Sigma \text{ GaAs} = 4 \text{ ML}$	<b>QD-09</b> $\Sigma \text{ GaAs} = 11 \text{ ML}$	<b>QD-10</b> $\Sigma \text{ GaAs} = 18 \text{ ML}$
(010)			
Después de la capa Buffer			
(0-11)			
Antes de la capa InAs			
Después de la capa InAs			

Tabla 3.1: Imágenes de RHEED de las muestras de QD08 – QD10

En la Figura 3.1 se presentan los cambios de intensidad durante el crecimiento de estas dos capas. Notemos que todas las curvas presentan un comportamiento oscilatorio, lo cual está relacionado con un crecimiento bidimensional de alta calidad. Además, dado que una oscilación de intensidad se origina por el crecimiento de una capa molecular (ML) completa,

es decir una oscilación de GaAs representa el depósito de 2.8 Å y 2.85 Å de GaAs e InAs, respectivamente, se es posible determinar las razones de crecimiento de ambas películas. Los datos se muestran dentro de las gráficas de la Figura 1. Suponiendo además que el coeficiente de pegado de los elementos es 1, encontramos la concentración de In también de la aleación InGaAs la cual fue de . Las diferencias en la concentración nominal de InGaAs, son atribuidas a errores experimentales, principalmente atribuibles a las celdas las cuales pueden presentar comportamiento poco estable en su flujo molecular, además de que en las etapas iniciales del crecimiento las oscilaciones son poco confiables.

En la Figura 3.2 se grafica la intensidad del spot de difracción transmitido (002) en función del tiempo durante el crecimiento de InAs observado a lo largo del azimut [0-11]. El spot de difracción de transmisión (002) es muy sensible a la rugosidad superficial. El cambio abrupto de intensidad está relacionado precisamente con la transición 2D-3D la cual ocurre cuando la cantidad depositada de InAs llega a espesor crítico. No obstante que la concentración de In en la capa tensora de InGaAs vario de acuerdo a la discusión del anterior párrafo, notamos que el tiempo para llegar a la transición 2D-3D aumenta monotonicamente con la capa compensadora, siendo entonces muchísimo más relevantes los cambios en la tensión. Ahora bien, la difracción de haz de electrones RHEED a través de las islas o QDs dan información sobre la cinetica de crecimiento 3D, que está relacionada con las propiedades de difusión y de nucleación. Un análisis de la variación temporal de la intensidad de RHEED fue propuesto por Boshker et al. <sup>[3.14]</sup> basado en un modelo de transporte de masa entre capas y adaptado del trabajo de Fleet sobre la dependencia de la intensidad de los rayos X anti-Bragg con la topografía de la superficie <sup>[3.15]</sup>. En su trabajo, la difusión de los átomos alcanza un estado 2D de equilibrio, que puede ser descrito por la ecuación

$$I(t) = \Delta I(1 - e^{-k_m t}) \quad (3.1)$$

donde  $t$  es el tiempo de deposición,  $\Delta I$  es una medida del transporte de masa entre capas utilizado para comparar la rugosidad de las películas, y  $km$  la constante de velocidad la cual es proporcional al cuadrado de la longitud de difusión de los átomos y la rugosidad superficial.

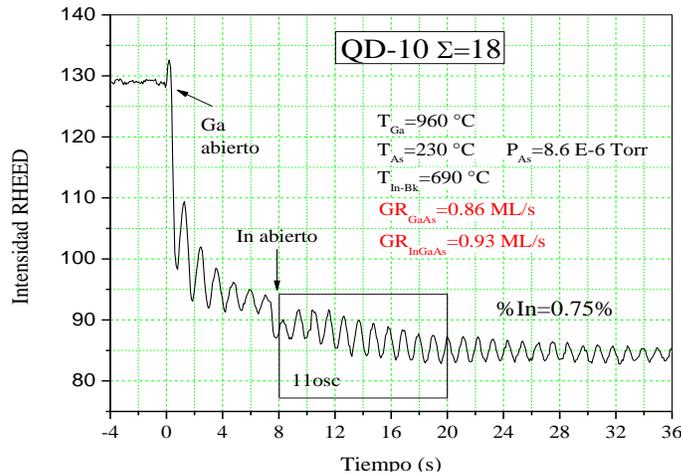
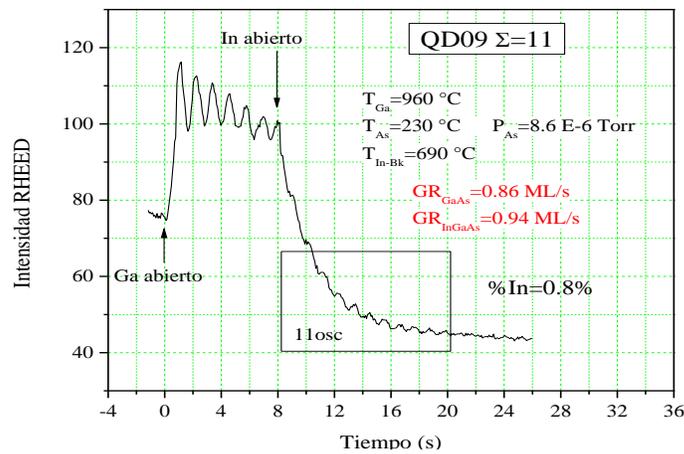
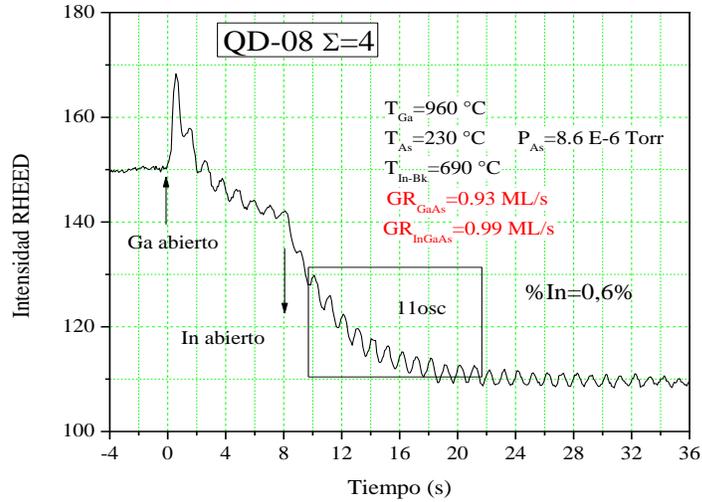


Figura 3.2. Gráficas de razón de crecimiento para cada una de los QD's, a) QD-08, b) QD-09, c) QD-10  $\Sigma$  GaAs. Para cada una de la gráficas se muestran los parámetros de crecimiento, las velocidades de crecimiento y la concentración de In en InGaAs.

Como lo propusimos muy recientemente, <sup>[3.16]</sup> el autoensamblado de los QDs es igualmente un estado de equilibrio, en el cual el sistema heteroepitaxial InAs / GaAs tensado alcanza un mínimo de energía, a través de la formación de las características superficiales en 3D y, lo que es más importante, a través de complejos mecanismos de difusión de adatomos , agregación y nucleación, entre otros.<sup>[3.17]</sup> El impacto en la topografía de superficie se monitorea experimentalmente a través de la evolución del tiempo de transmisión de RHEED como los presentados en la Figura 2. Las líneas en color rojo corresponden a los ajustes de la ecuación

$$I(t) = \Delta I [1 - e^{-k_m(t-H_c)}] \quad (3.2)$$

La cual es una modificación de la ecuación de Fleet (3.1).  $k_m$ , la constante de velocidad se espera que también tenga en cuenta la longitud de difusión de los átomos y la rugosidad superficial <sup>[3.15]</sup> y  $H_c$  es el espesor crítico de InAs/GaAs. Se obtienen ajustes muy satisfactorios de la ecuación 2 a las curvas de intensidad de RHEED de la Figura 2 cerca de la transición 2D-3D para el crecimiento de InAs en GaAs (100). Los valores de  $H_c$  y  $k_m$  se representan dentro de las gráficas de la Figura 2 y son graficados en la Figura 3 (líneas continuas). De acuerdo a la Figura 3, el espesor crítico relacionado con la tensión de los QDs cambia de 15 a 22 segundos, mientras que  $k_m$  el cual está relacionado con la longitud de difusión de los átomos durante el autoensamble de los QDs aumenta de 0.38 a 1.97.

Con propósitos de comparación, se presenta también en la Gráfica 3.1 con línea punteada el espesor crítico calculado por el método convencional de localizar el máximo de la variación de la intensidad del spot RHEED en función del tiempo durante la transición 2D-3D, es decir  $d^2I/dt^2$ . Notamos muy buena concordancia con los cálculos del modelo propuesto. El incremento de  $H_c$  con el espesor de  $\Sigma$  indica que la tensión en la superficie, previo a la deposición de los QDs ha disminuido considerablemente de acuerdo a la hipótesis inicial de

esta tesis.  $H_c$  depende inversamente del desacople reticular  $f$  entre la película (InAs) y el substrato de acuerdo a la ecuación: <sup>[3.18],[3.19]</sup>

$$H_c = \left( \frac{1}{8\pi^2} \right) \left( \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \right) \frac{a_0}{f} \quad (3.3)$$

donde  $a_0$  es la constante de red del substrato y  $\nu$  es la razón de Poisson, por lo que la estructura GaAs/InGaAs tiene como efecto la disminución de tal desacople de redes. Si bien la dependencia recíproca entre  $H_c$  y  $f$  es bien conocida, lo que no resulta obvio es que el desacople haya disminuido con el espesor de la capa compensadora. Más adelante regresaremos a esta discusión al analizar las muestras con otras técnicas de caracterización.

Cabe señalar que también de acuerdo a la Gráfica 3.1 el parámetro  $k_m$  el cual es proporcional al cuadrado de la longitud de difusión se incrementó casi cuatro veces al aumentar el espesor  $\Sigma$ . Ahora bien, la longitud de difusión implica por su propia definición mayor movilidad de los átomos sobre la superficie antes de nuclearse o bien su facilidad para moverse durante el proceso de autoensamble, por lo que se espera que la densidad y el tamaño de QDs cambie considerablemente. <sup>[3.20][3.21]</sup> Enseguida analizaremos entonces la distribución de los QDs y su tamaño mediante AFM.

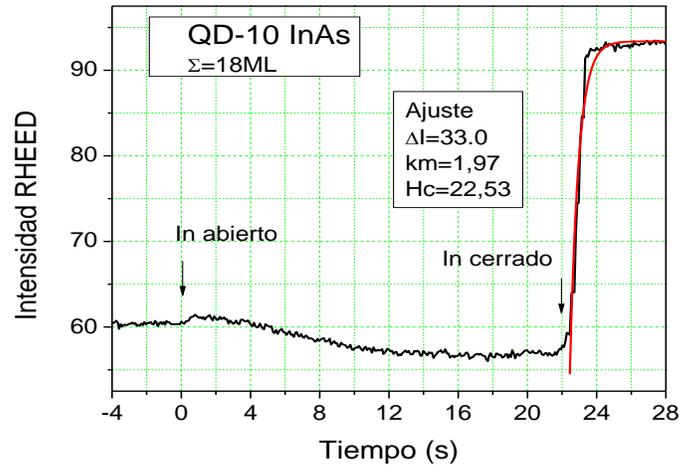
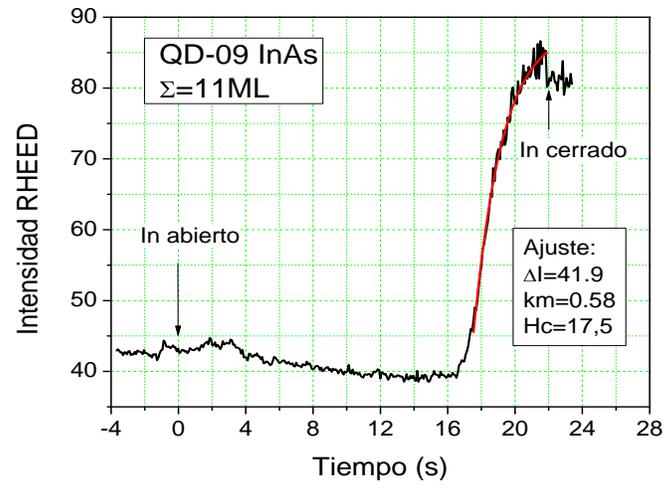
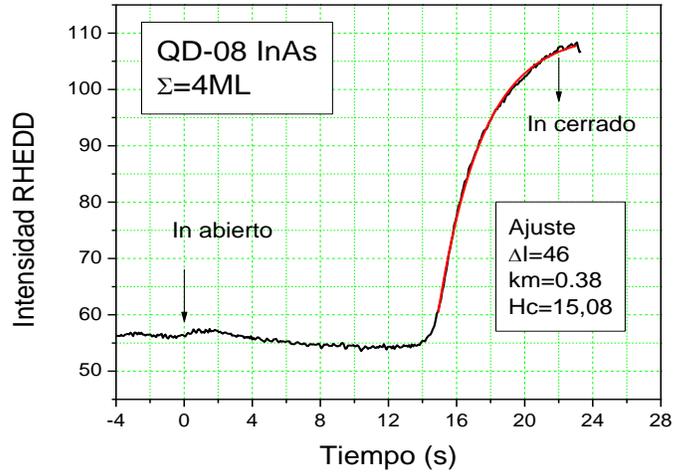
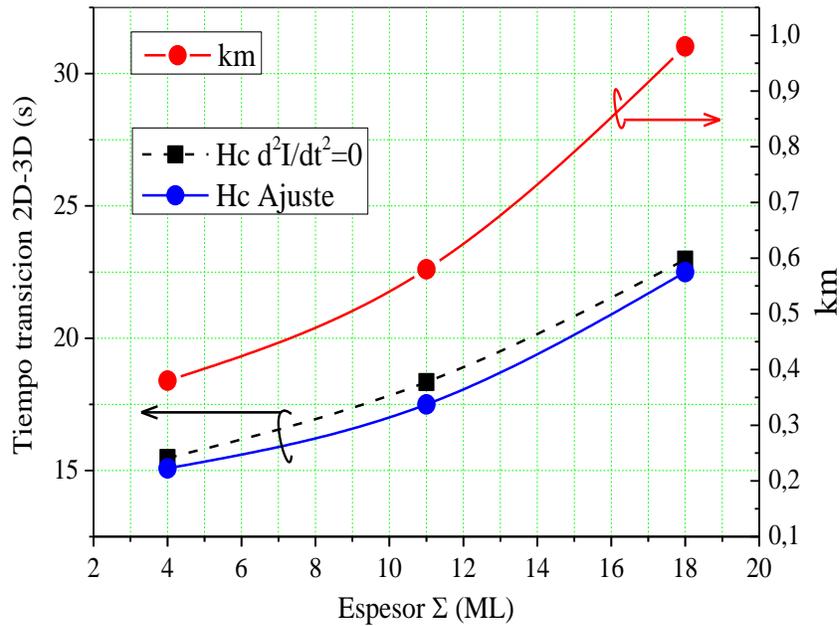


Figura 3.3. Graficas de intensidad del spot de difracción de transmisión durante el crecimiento de los QDs. La línea en color rojo muestra el ajuste de la ecuación 2 y el recuadro los parámetros de la misma ecuación.



Gráfica 3.1: Relación del tiempo de depósito para alcanzar el espesor crítico  $H_c$  y del parámetro  $km$  en función del espesor de la capa compensadora  $\Sigma$  GaAs.

### 3.3 MORFOLOGÍA DE LAS MUESTRAS

La morfología de las muestras obtenida mediante AFM es presentada en la Tabla 3.2 a tres escalas diferentes,  $2 \times 2$ ,  $1 \times 1$  y  $0.5 \mu m \times 0.5 \mu m$ . A simple vista se observa que los QD's se distribuyen al azar sobre la superficie, mostrando algunos cambios estructurales así como una evidente reducción en la densidad conforme el espesor de la capa compensadora aumenta. Con ayuda del software *gwydeon* se realizó un estudio estadístico de la superficie, encontrando los datos mostrados en la Figura 3.3. Por lo tanto es posible concluir que la capa compensadora cambia el estado de tensión y  $\Sigma$  afecta de crecimiento de los QD's, observando que al aumentar el espesor de dicha capa el diámetro y densidad de los puntos fueron decrecieron, mientras que su altura aumentó al aumentar el espesor de la capa compensadora. Ahora bien, al aumentar a

densidad de QDs, disminuye la cantidad de material disponible para madurar a los QDs, por lo que es común observar que la altura disminuye, <sup>[3.20, 3.21]</sup> en acuerdo con nuestras observaciones. Por otro lado, se expuso en el análisis RHEED de la sección anterior que  $k_m$ , relacionada con la longitud de difusión, aumenta al incrementarse  $\Sigma$  lo cual está relacionado con los cambios en la densidad de QDs  $\delta$  de acuerdo a los argumentos que expondremos a continuación. La constante de velocidad  $k_m$  es proporcional a coeficiente de difusión  $D$  y al factor de dimensionalidad  $q$ , <sup>[3.15]</sup> es decir

$$k_m \propto -Dq^2 \quad (3.4)$$

en donde  $q$  toma los valores de 1, 4 o 6 para la difusión uni, bi o tridimensional respectivamente. Por otro lado, de la ecuación de Einstein la longitud de difusión  $\lambda$  (igual a la distancia media entre QDs) es: <sup>[3.22]</sup>

$$\langle \lambda^2 \rangle = Dq\tau \quad (3.5)$$

Donde  $\tau$  corresponde al tiempo requerido por un átomo de In para trasladarse la distancia media  $\lambda$  entre QDs. La relación entre  $\lambda$  y  $\delta$  es directa: para una malla de QDs cuadrada  $\delta=1/\lambda^2$ . Por lo tanto, combinando las ecuaciones 4 y 5 con la expresión anterior para  $\delta$ , llegamos a

$$k_m \propto \frac{1}{\delta} \quad (3.6)$$

De acuerdo al análisis de AFM, la densidad de puntos disminuyó por un factor de 4 (recuadro de la Figura 3.4), el cual corresponde aproximadamente al mismo factor en el que aumento  $k_m$  determinado mediante los ajustes de RHEED (Figura 3.3), mostrando entonces un buen acuerdo entre ambas técnicas de caracterización.

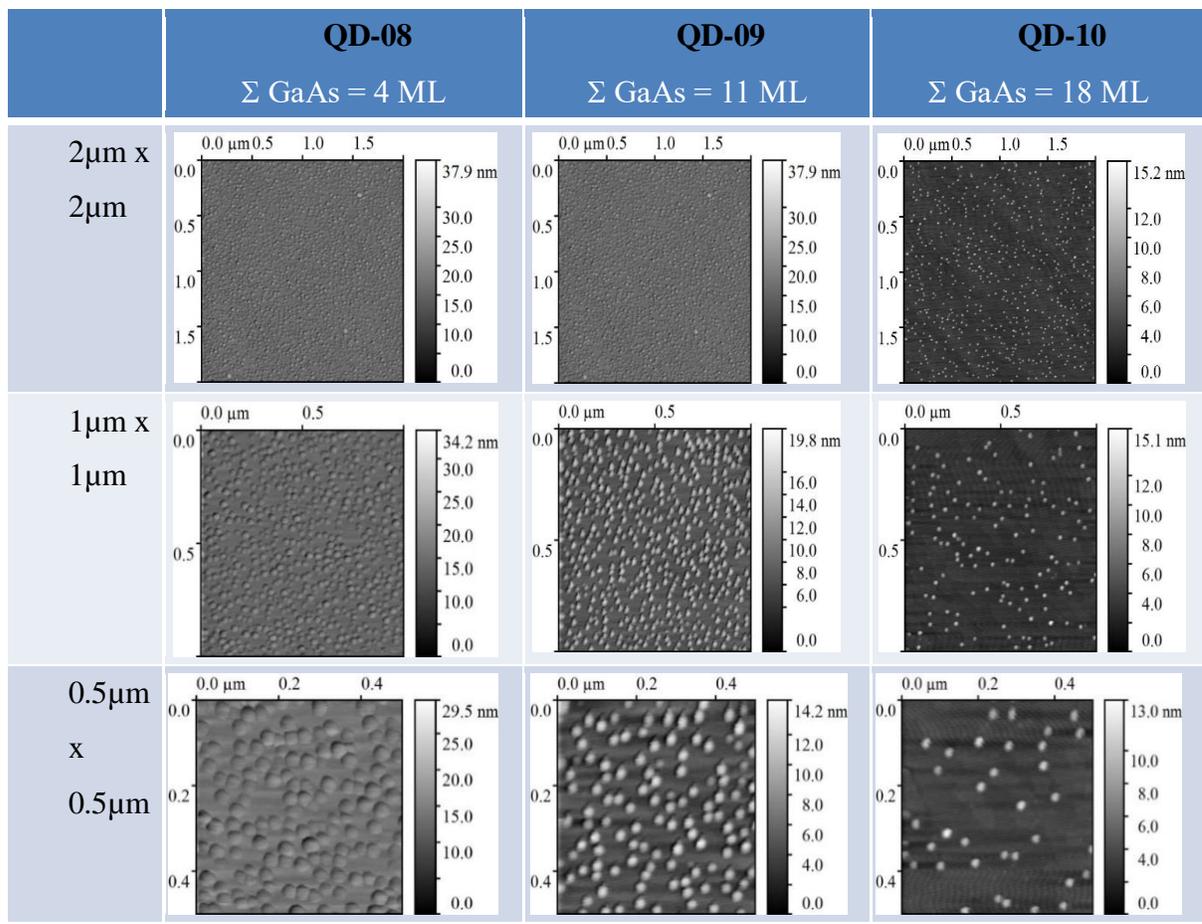


Tabla 3.2. Imágenes de AFM de las muestras de QD08 – QD10

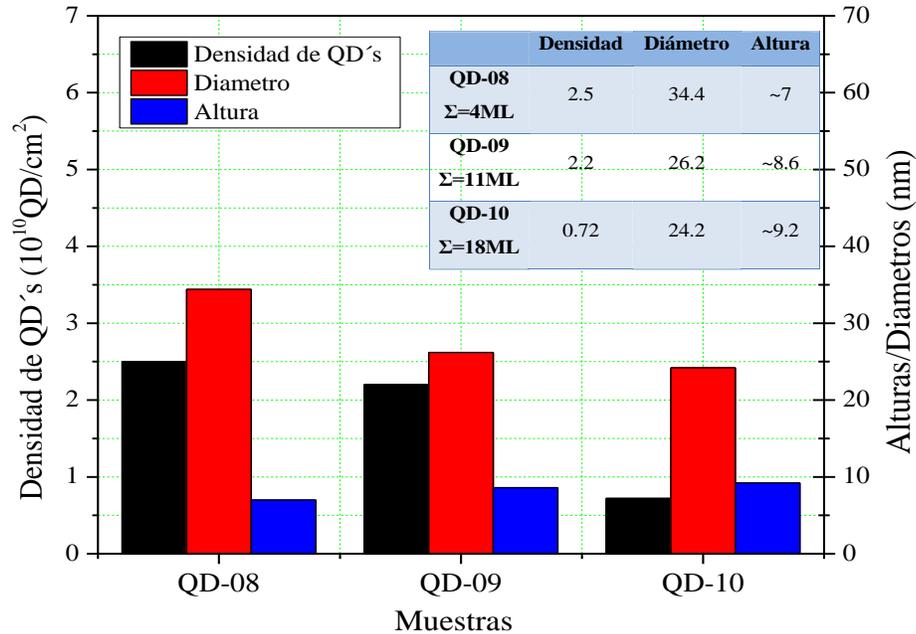


Figura 3.4: Promedio de altura, diámetro y densidad de QDs para las muestras estudiadas.

### 3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Utilizando el equipo Empyrean de rayos x de alta resolución , se llevaron a cabo mediciones de tipo Rocking-Curves, con barrido rasante a la superficie, para cada una de las muestras. Los patrones de difracción se presentan en la Figura 3.5; en negro las mediciones experimentales, y en color rojo las simulaciones de los difractogramas mediante el software *Epitaxy*, las cuales nos permitieron obtener un valor numérico para la concentración de In en el ternario.

Podemos establecer que el pico más intenso a un ángulo normalizado de  $\omega=0^\circ$  corresponde al GaAs en el plano cristalográfico (004). El pico ancho del lado izquierdo, indicado mediante una flecha en la Figura 3.6, es asociado a la presencia del In incorporado en la capas de InGaAs o InAs. Para este caso la loma mencionada es originada por los 20nm de la capa de InGaAs, debido al espesor de la capa en comparación de la de InAs. Mediante las simulaciones obtenemos la concentración de In en la capa tensora de estrés de InGaAs, lo cual nos brindará una aproximación para determinar y llevar a cabo un análisis de cómo afecta este elemento a la red. Los resultados se muestran en la Tabla 3.3.

Considerando que las simulaciones obedecen la ecuación de la ley de Vegard, la cual establece la variación en el parámetro de red en una aleación y dada por:

$$X = \frac{(a_0 - a_{GaAs})}{(a_{InAs} - a_{GaAs})} \quad (3.7)$$

Donde: X= es la concentración de In incorporada a la capa del ternario InGaAs,  $a_{GaAs}$ =la constante de red GaAs  $a_{InAs}$ =constante de red de InAs, podemos determinar  $a_0$ =la constante de red de InGaAs. Los resultados se muestran en la Tabla 3.3. Existe discrepancia en la concentración de In determinada por RHEED y RX. Como se mencionó anteriormente los cálculos RHEED solo consideran las etapas iniciales del crecimiento; además, RX se conoce como una técnica muy eficaz para la determinación de la calidad cristalina de películas delgadas, y con muy bajo nivel de incertidumbre en la determinación de las concentraciones de impurezas que afectan la red cristalina de las películas.

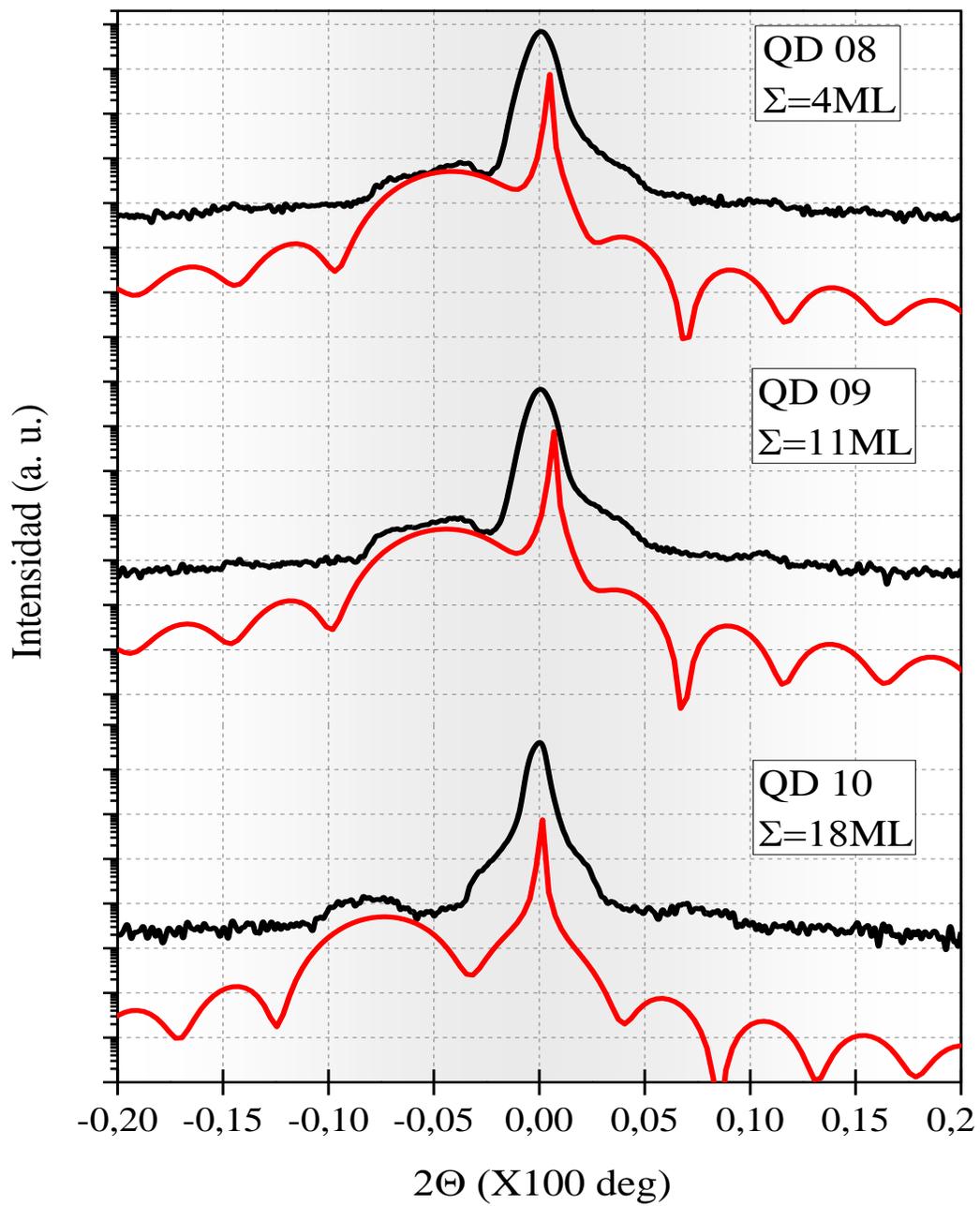


Figura 3.5. Difractogramas de HRXRD la serie de muestras.

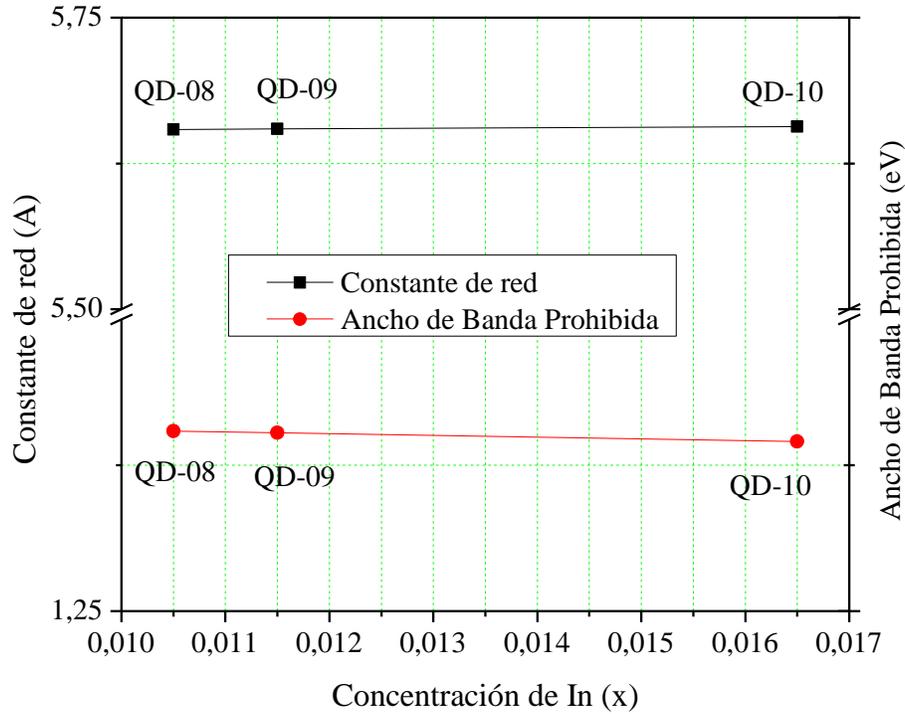
	Concentración (x) de In en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	Constante de red $a_0$ (Å)	Ancho de la brecha prohibida ( $E_g$ )
<b>QD-08</b> $\Sigma=4\text{ML}$	0.0105	5.6542	1.4044
<b>QD-09</b> $\Sigma=11\text{ML}$	0.0115	5.6546	1.4029
<b>QD-10</b> $\Sigma=18\text{ML}$	0.0165	5.6566	1.3953

Tabla 3.3: Aproximación de la concentración de In y los valores de la constante de red y el ancho de banda del InGaAs.

Asimismo la constante de red y la energía del ancho de banda prohibida para un ternario, en el caso particular de este trabajo  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  estará en función de la concentración de In, la constante de red se puede deducir de la ecuación (3.1) y la ecuación de banda gap se calcular por [2.7]:

$$E_g = (0.36 + 0.63x + 0.43x^2)\text{eV} \quad (3.8)$$

Obteniendo así los datos de la última columna de la Tabla 3.3. Con estos datos, se puede representar gráficamente la dependencia del ancho de banda con la constante de red, de acuerdo a la Figura 3.5. Observamos que al aumentar  $\Sigma$  la concentración de Indio aumenta ligeramente, por lo que la constante de red se incrementa, e inverso a este el ancho de banda prohibido decrece. Podemos concluir que a pesar que las variaciones en incorporación de In es poca se puede llegar a apreciar el efecto en la constante de red y la energía de ancho de banda del GaAs.



Gráfica 3.2: Resultados de la constante de red y ancho de banda prohibida para la capa en  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  en función de la concentración de In (x).

Otro aspecto a resaltar de los difractogramas de la Figura 3.6, es la asimetría del pico principal de GaAs. Notemos que para  $\Sigma=4$  y 11ML, el pico de GaAs es muy asimétrico, mientras que para  $\Sigma=18\text{ML}$  este se torna casi perfectamente simétrico. Notemos que de acuerdo a la estructura de las muestras propuestas mostrada en la Figura 3.1, la película de InGaAs de 20nm denominada hasta ahora como capa tensora, pueden ser asimismo interpretadas como un pozo cuántico dado su ancho de banda prohibido menor al de las capas que lo cubren de GaAs. En otras palabras tenemos un sándwich; y su relación con el espesor de las capas que cubiertas de GaAs (*cladding layers*), explican la asimetría del pico del central, relacionada con la interferencia entre los haces difractados por las capas exteriores *protectoras* <sup>[3.23]</sup>. Holloway realizó un análisis de la interferencia de rayos X que se produce en la condición de Bragg cuando dos regiones epitaxialmente relacionadas del mismo material están separadas por una capa delgada de una material diferente, tal como ocurre comúnmente en el crecimiento de pozos cuánticos en dispositivos. <sup>[3.24]</sup> De acuerdo a Holloway se observa que en la reflexión

(004) el sistema de interferencia cicla alrededor del reflejo del sustrato con el periodo  $2\pi$  para un cambio de espesor InGaAs  $d=a_0/4\varepsilon_z$ , donde  $a_0 = 0,5635$  nm es la constante de la red del GaAs y  $\varepsilon_z$  es el desacople efectivo de la capa de InGaAs tensada en la dirección de crecimiento. Una forma simétrica del patrón de interferencia sólo es posible si se cumplen las condiciones en fase, es decir, cuando el desplazamiento de fase asciende a múltiplos de  $\pi$ . En la Tabla 3.4 se muestran los cálculos de los parámetros involucrados con el cambio de fase en donde se han utilizado los datos de la Tabla 3.3 obtenidos de los difractogramas de las muestras. Por lo tanto, se espera un patrón simétrico en la Figura 3.6 ante una diferencia de  $1x\pi$ , lo cual concuerda con la última columna de la Tabla 3.4 para QD10 en comparación de QD8 y QD9.

<b>Muestra</b>	<b>Desacople</b>	<b>Porcentaje de desacople</b>	<b>Cambio de Espesor</b>	<b>Multiplos de <math>\pi</math></b>
	$\varepsilon_z$	F	$d=a_0/4\varepsilon_z$	d/pi
<b>QD08</b>	0,00340728	0,3407276	41,34535	13
<b>QD09</b>	0,00347826	0,34782609	40,50156	13
<b>QD10</b>	0,00383319	0,38331854	36,75142	12

Tabla 3.4: Cálculos de desacople de red de la serie de muestras

### 3.5 ANALISIS DE FOTOLUMINICENCIA

Los factores que determinan los espectros de emisión de los puntos cuánticos son principalmente 4:

1. Tamaño de la nanoisla. Si bien la geometría reportada para los puntos cuánticos va desde domos de base redonda hasta estructuras tipo pirámide, en general es posible asignarles alguna base y altura promedio, siendo esta ultima la principal responsable de los corrimientos en los espectros de emisión.
2. Densidad. Determina la intensidad de los espectros de fotoluminiscencia.

3. Aleación. El In es un material que presenta una alta longitud de difusión y migración en GaAs, fenómenos altamente influenciados por la tensión reticular. Por lo tanto, es común observar que la concentración de In varía dentro de los QDs, lo cual a su vez puede mover los espectros de emisión.
4. Tensión. El factor tensión es un elemento adicional a considerar, más aún porque es también la fuerza productora de los puntos cuánticos autoensamblados. Aunado a la tensión, se encuentra la probable deformación de las estructuras o dicho de otra manera, los cambios en las constantes de red de los materiales.

Todos los anteriores parámetros como veremos más adelante están estrechamente relacionados; es decir, la tensión por ejemplo puede determinar el tamaño, densidad, forma y la composición del QD. En la Figura 3.7.a se muestran los espectros de fotoluminiscencia a 14K. La transición más intensa  $E_1$  localizada cerca de los 0.9 eV, es asociada a la emisión de los QDs. Realizando ajustes a la forma de línea tipo Gauss, se encuentra que las energías de transición disminuye conforme aumenta el espesor de capa compensadora  $\Sigma$ GaAs. Ahora bien, de acuerdo a la ecuación de Brus la energía de emisión  $\Delta E$  de QDs esféricos depende del radio R de acuerdo a:<sup>[3.25],[3.26]</sup>

$$\Delta E(R) = E_g(R) + \frac{h^2}{8R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (3.9)$$

Donde  $E_g$  es la energía del band gap del material en bulto,  $m^*$  es la masa efectiva de los portadores excitados y  $h$  es la constante de Planck. Si bien este modelo es muy simple, dado que solo considera QDs esféricos (los cuales en general no se observan en el sistema InAs/GaAs) sí nos permite exponer la dependencia de la energía de emisión con el inverso del cuadrado del tamaño de QD. Recordemos que comúnmente los QDs de InAs/GaAs exhiben una razón diámetro:altura cercana a 4:1. Por lo tanto la Ecuación 9 soporta la idea de que en general el corrimiento en las líneas de emisión es mayormente influenciada por la altura de los QDs en comparación de su diámetro. Relacionándolo con la información estructural de los puntos cuánticos obtenida por AFM, se había comentado que de QD-08 a

QD-10 la altura aumentaba ligeramente, lo cual se ve reflejado en la disminución de los valores de energía de transición.

En la Figura 3.7.b se presentan los espectros de PL de las muestras estudiadas al aumentar la potencia del láser de excitación a 10 mW. Además de la transición  $E_1$  descrita anteriormente, observamos la aparición de una transición cercana a 1.4eV para las muestras QD09 y QD10, transición relacionada con la capa de mojado (WL). Notemos que al igual que  $E_1$ , esta se mueve hacia menor energía conforme aumenta el espesor de la capa compensadora  $\Sigma$ GaAs.

La dependencia de posición energética de las transiciones en función del espesor la capa compensadora se presenta en la gráfica 3.3. Finalmente, la emisión de los QDs, aunque de muy baja intensidad se observó hasta temperatura ambiente: Figura 3.8.

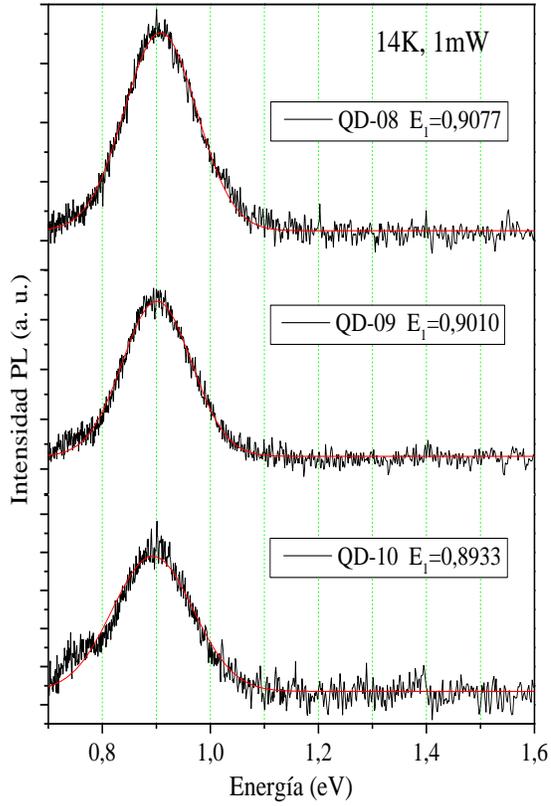


Figura 3.7.a: Espectro de PL de las muestras a 14K y 1mW de potencia.

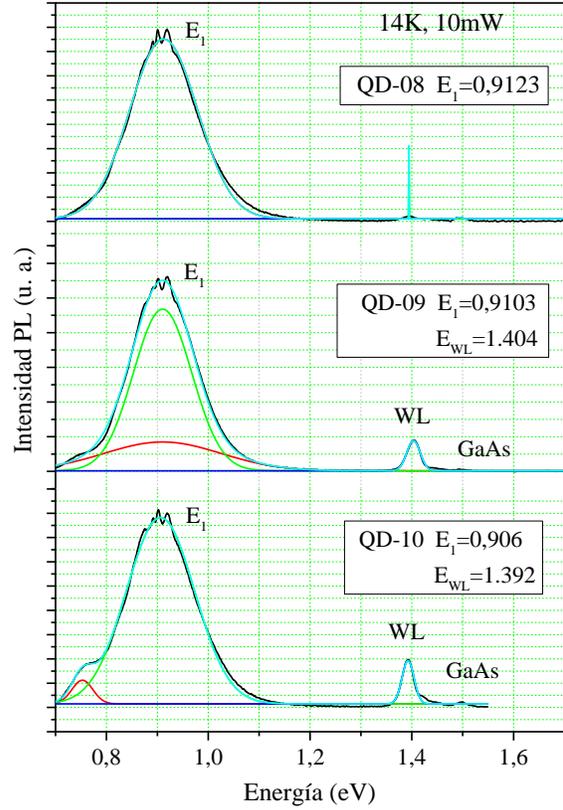
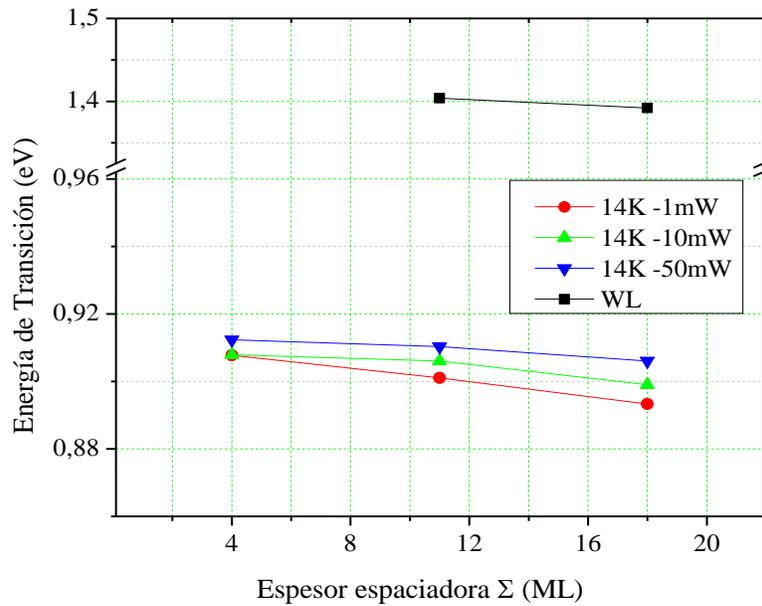


Figura 3.7.b. Espectro de PL de las muestras a 14K con una potencia 10mW.



Gráfica 3.3. Valores de las energías de transición de los distintos espectros de PL.

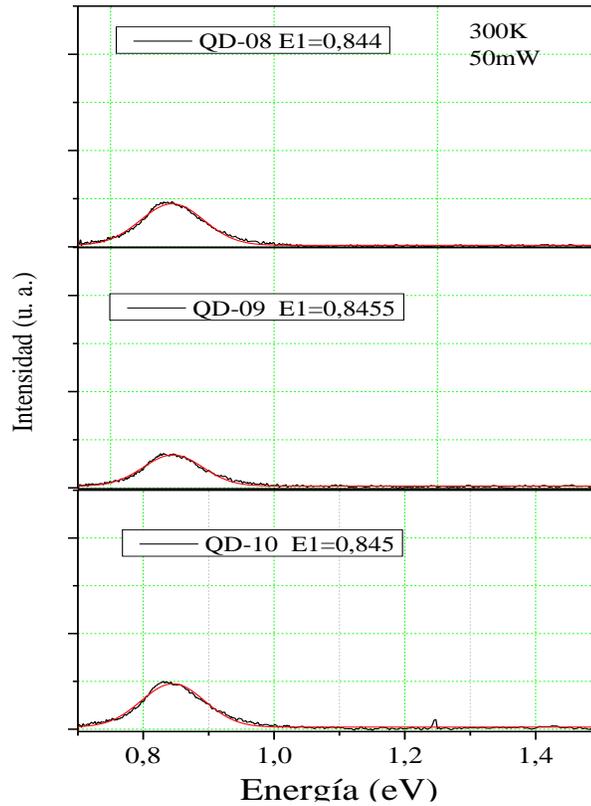


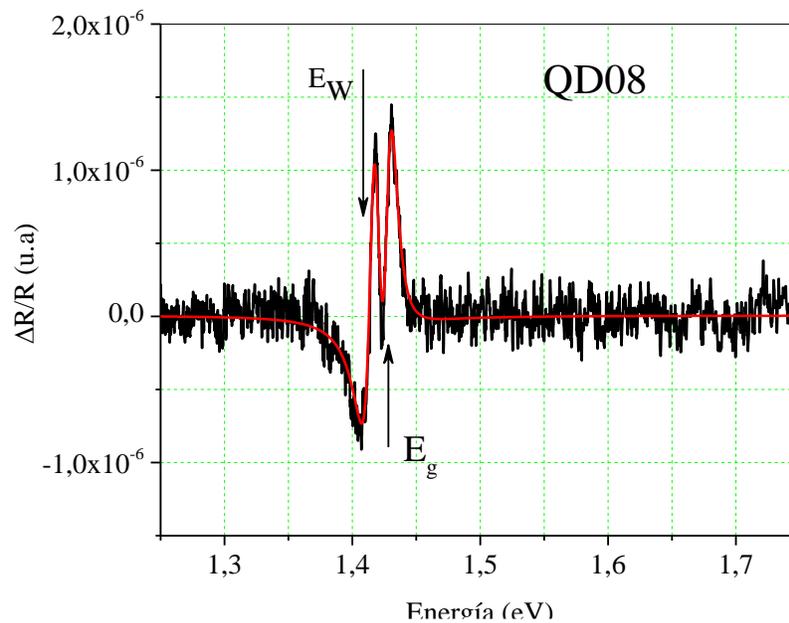
Figura 3.8. Espectro de PL de las muestras a temperatura ambiente y con una potencia de 50mW.

### 3.6 ANALISIS DE FOTORREFLECTANCIA

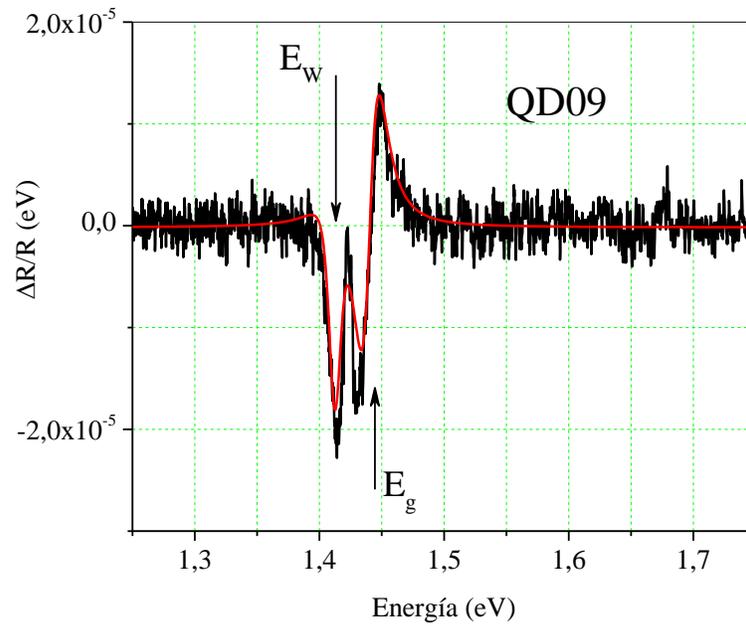
Se realizaron mediciones de fotorreflectancia para la serie de las muestras, en cada una de estas se analizaron los picos y curvas de las energías de transición para determinar cómo llegó a afectar las capas estresadas en función de la capa  $\Sigma$ . Las gráficas demostraron similitudes en las región comprendida entre 1.40 y 1.44 eV. Se empleó el modelo de la tercera derivada desarrollada por Aspnes <sup>[2,24]</sup> para determinar la energía de las transiciones involucradas. En general se pudieron ajustar los espectros a 2 líneas:  $E_w$  y  $E_g$ . La transición a mayor energía,  $E_g=1.42$  eV, corresponde a la transición banda-banda de GaAs y la de menor energía correspondiente al ancho de banda de la capa de mojado ( $E_w$ ). Referente a la transición,  $E_w$ , se

realizó un ajuste de tercera derivada para determinar un corrimiento hacia menores energías conforme aumenta la capa compensadora  $\Sigma$ GaAs. El comportamiento de  $E_w$  con  $\Sigma$ GaAs se muestra en la Figura 3.16.

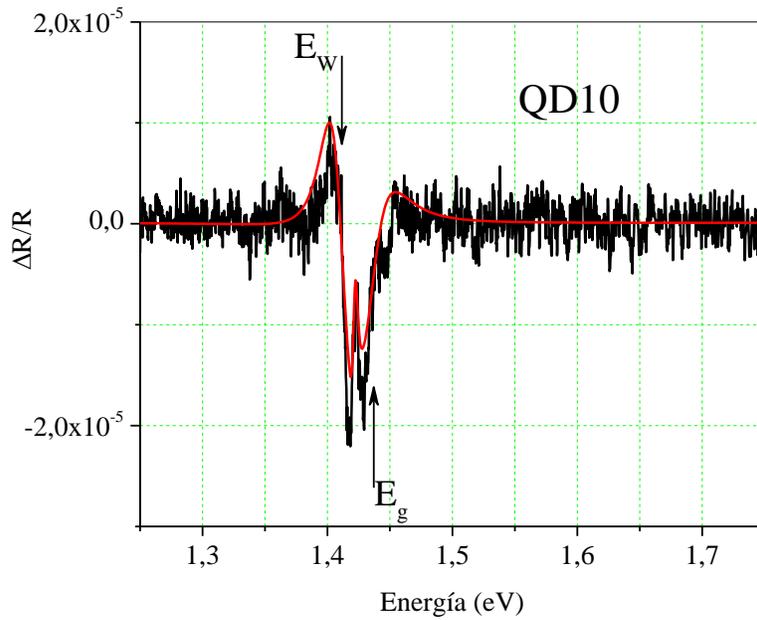
De igual manera debido a la cercanía con la transición  $E_g$ ,  $E_w$  se le puede asociar una energía de transición de la capa de GaAs la cual forma una barrera de potencial bajo esfuerzo tensil entre las capas de InGaAs e InAs. Por lo que en la siguiente sección analizaremos la distribución de tensión en a heteroestructura.



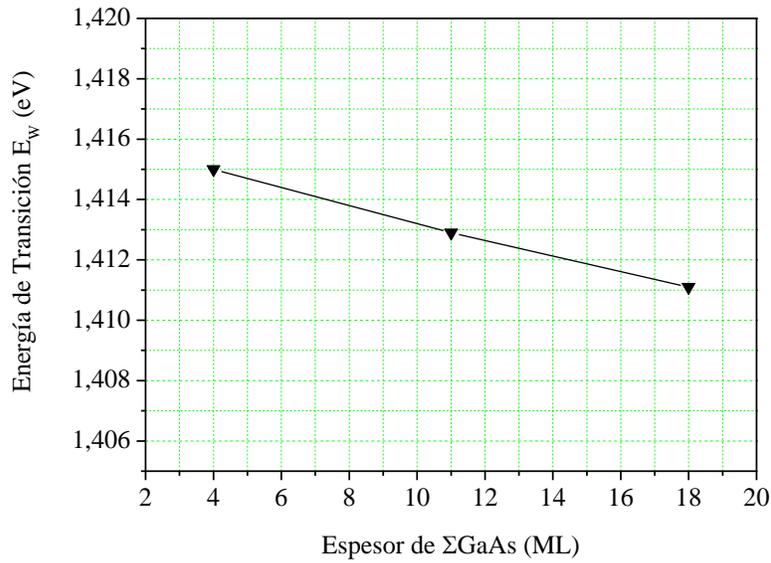
Gráfica 3.6.a.: Espectro de PR de QD-08. La línea en rojo corresponde a un ajuste con el modelo de la tercera derivada considerando dos transiciones.



Gráfica 3.6.b. Espectro de PR de QD-09. La línea en rojo corresponde a un ajuste con el modelo de la tercera derivada considerando dos transiciones.



Gráfica 3.6.c.: Espectro de PR de QD-10. La línea en rojo corresponde a un ajuste con el modelo de la tercera derivada considerando dos transiciones.



Gráfica 3.7.: Energía de la transición  $E_w$  en función del espesor de la capa compensadora.

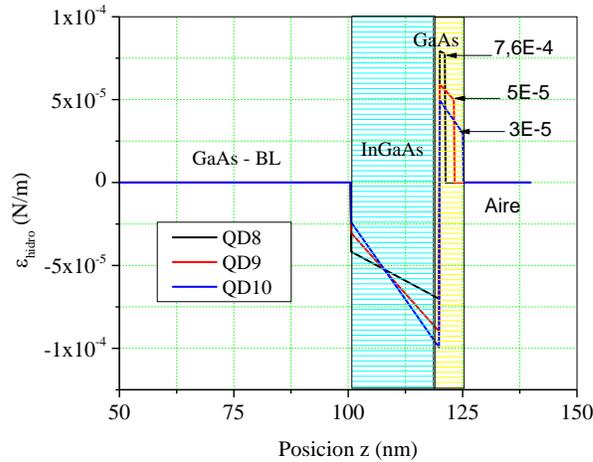
### 3.7 TENSION – MORFOLOGIA.

El efecto del perfil de la tensión en la estructura electrónica de los puntos cuánticos puede entenderse cualitativamente mediante el análisis de los band-offsets modificados por tensión. El cambio inducido por deformación en la banda de conducción depende de la componente hidrostática definida por

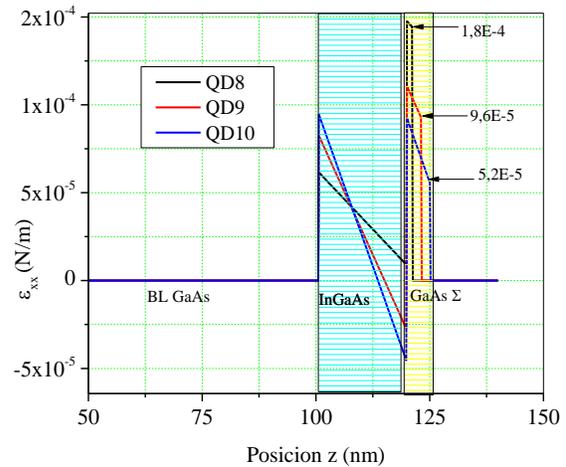
$$\epsilon_{hidro} = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} \quad (3.10)$$

En donde  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$  y  $\epsilon_{zz}$  fueron definidos en la sección 2.6. En las Figuras 3.16 y 3.17 se grafican la tensión hidrostática y la componente  $\epsilon_{xx}$ , respectivamente simulados antes del crecimiento de los puntos cuánticos. Como era de esperarse, notemos que la tensión en el InGaAs adquiere valores negativos, indicando esfuerzo de compresión, mientras que la capa de  $\Sigma$ GaAs está

sujeta a esfuerzos tensiles. Aún más importante, notemos que la tensión de esta última capa disminuye al incrementarse su espesor (región indicada por flechas horizontales en las Figuras 3.16 y 3.17).



Gráfica 3.8.a.: Gráfica de la componente hidrostática de la tensión en la dirección del crecimiento de las estructuras.

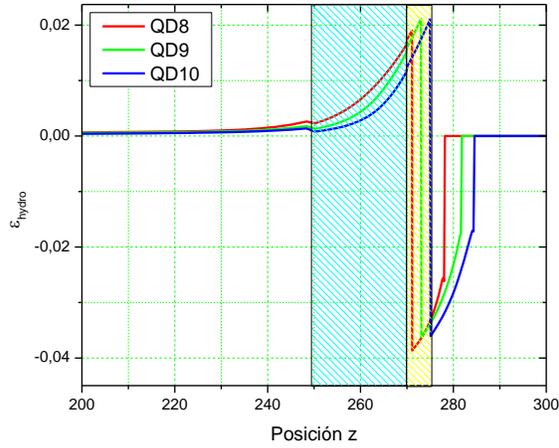


Gráfica 3.8.b. Grafica de la componente  $\epsilon_{xx}$  en la dirección del crecimiento de las estructuras.

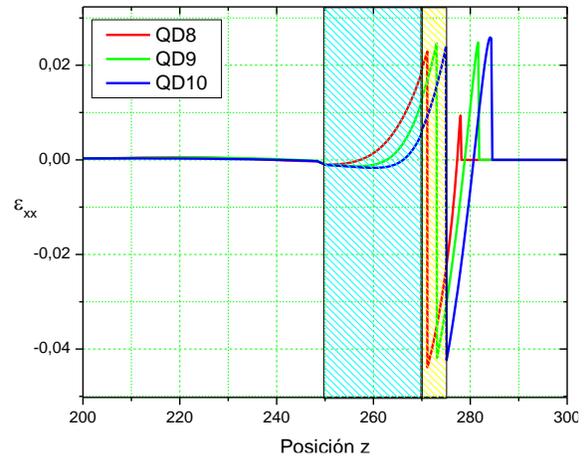
La disminución en tensión en la capa tensora (región enfatizada en contorno de azul) y en la capa compensadora (región enfatizada en contorno amarillo) son precisamente las responsables de los cambios observados en el espesor crítico durante el crecimiento de los QDs, y por ende los cambios en su morfología y distribución.

En las Figuras 3.9.a y 3.9.b hemos graficado el resultado de las simulaciones de las componentes  $\epsilon_{hydro}$  y  $\epsilon_{xx}$  posterior al crecimiento de los QDs, considerando el tamaño y densidad de los mismos. Observemos que existe una gran redistribución de esfuerzos. En particular la tensión cerca de los QDs ahora es muy similar. Esto indica que precisamente mediante el autoensamble de los QDs el sistema toma la forma o distribución de islas tensadas que permiten llegar a un estado de equilibrio semejante. Esto explica la gran similitud en el estado de tensión observado mediante rayos x. Además, recordemos que los cambios inducida por deformación en las banda de conducción dependen de la componente hidrostática de la

tensión a través de  $\delta E = a_c(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$  lo cual explica los ligeros cambios en la emisión de los QDs, WL y Ew observados en PL, una vez autoensamblados los QDs.



Gráfica 3.9.a: Grafica de  $\varepsilon_{\text{hidro}}$  en la dirección del crecimiento de las estructuras posterior al crecimiento de los QDs.



Gráfica 3.9.b: Grafica de  $\varepsilon_{xx}$  en la dirección del crecimiento de las estructuras posterior al crecimiento de los QDs.

# **CAPÍTULO 4**

## **CONCLUSIONES**

*En este último capítulo expondremos las conclusiones generales, realizando una síntesis y describiendo el trabajo realizado. Se discuten brevemente algunos hallazgos obtenidos a través del análisis implementado sobre los resultados obtenidos, y se discuten las futuras perspectivas de este mismo trabajo. Además, se señalan posibles aplicaciones y líneas de investigación que este trabajo ha dejado abiertas para estudios posteriores.*

### **4.1 CONCLUSIONES**

En este trabajo mediante la técnica de crecimiento de Epitaxia de Haces Moleculares se sintetizaron una serie de tres muestras con una alta calidad cristalina proponiendo la estructura de GaAs BL / InGaAs / GaAs  $\Sigma$  / InAs, con una variación en el espesor de la capa  $\Sigma$  entre cada una de las muestras. Con el uso de varias técnicas de caracterización se determinó que la capa  $\Sigma$  llegó a tener repercusiones en las características morfológicas, ópticas y cristalinas de la estructura, afectando principalmente la formación de los InAs QDs. Por lo tanto con los análisis respectivos se concluyó lo siguiente:

- La implementación de una capa tensora de estrés, en este caso de InGaAs. Ahora bien, dicho crecimiento fue estudiado por la técnica RHEED *insitu*, observando que durante las curvas de crecimiento de InGaAs/GaAs, se pudo apreciar el crecimiento bidimensional analizando por curvas características de tipo sinusoidal. No fue hasta el depósito de InAs que se observó un cambio en la intensidad y forma de los patrones RHEED, indicando las transiciones de 2D – 3D. De igual, se observó durante los crecimientos una disminución en intensidades, haciendo que el análisis RHEED determinara que los espesores críticos para cada una de las muestras variara de manera decreciente conforme aumentaba la capa  $\Sigma$  al igual que sus parámetros  $K_m$ , debido a las longitudes de difusión. Como consecuencia directa de la disminución del parámetro

Km se trasladó como una disminución en la cantidad de QDs, evidencia que se corroboró por AFM.

- La formación de los QDs fue de manera azarosa observada por AFM. Con este estudio se determinó la variación en el aumento de alturas de los QDs, sin embargo el diámetro de los puntos fue disminuyendo al igual que sus densidades al variar el espesor. El tamaño de los puntos repercutió en corrimientos en las transiciones de energías y la densidad en intensidades de sus respectivas energías.
- Ahora bien, mediante un análisis cristalino de las estructuras por medio de HRXRD se estudió los efectos de estrés en la capa compensadora. Primeramente se determinó una estimación en la incorporación de In del ternario y corroborándolo con el análisis hecho por RHEED. Por lo que la constante de red y el ancho de banda prohibida del InGaAs los cuales dependen totalmente de la concentración del In llegaron a ser afectados. Los difractogramas de las estructuras mostraron que la incorporación de In tuvo un aumento al aumentar la capa  $\Sigma$ , por lo que de igual manera repercutió en el aumento de la constante de red, pero disminuyendo el sus ancho de banda. Calculando así parámetros en el desacople de red entre las capas de InGaAs y GaAs.
- Los estudios de PL demostraron que la capa tensora y la capa  $\Sigma$  llegaron a tener repercusiones en las energías de transición, observando una disminución en dichas emisiones conforme la capa  $\Sigma$  aumentaba, relacionando estas mediciones con el análisis estadístico de AFM, siendo que el tamaño de los QDs demostraba un corrimiento en las energías y la densidad de estos mismos se vería afectado en la intensidad de los espectros.
- De igual manera, el análisis correspondiente a los espectros de PR demostraron un ligero corrimiento en las energía de transición, siendo que estos llegaron a disminuir conforme la capa compensadora aumentaba, debido también a la disminución en la densidad de los QDs.

- Los mediciones y evidencias de estrés hechas en este trabajo se pudieron llegar a comparar con un estudio de simulaciones, mostrando las distintas direcciones de tensión en las distintas capas de la estructura, demostrando una compensación de tensión en el aumento de la capa  $\Sigma$ .

Por último, como trabajo y perspectivas a futuro se espera que este tipo de estructuras puedan llegarse a implementar para la propuesta en el desarrollo de un dispositivo fotovoltaico enfocado principalmente en el uso de celdas solares de tercera generación.

## REFERENCIAS

### Capítulo 2:

- [2.1] John R. Arthur. *Surface Science* 500. 189–217. (2002)
- [2.2] Bruce A. Joyce y Tim B. Joyce. *Journal of Crystal Growth* 264. 605–619. (2004)
- [2.3] E. H. C. Parker. “The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy.” (1985).
- [2.4] T. Block, K. Eyink, D. Neikirk y B. Streetman: *SPIE Proceedings, Epitaxial Growth Processes*, 2140 (1994) 10.
- [2.5] J. Neave, B. Joyce, P. Dobson, N. Norton: *Appl. Phys. A*, 31, 1-8 (1983).
- [2.6] P. Cohen, P. Pukite, J. van Hove, C. Lent, *J. Vac. Sci. Tech. B*, 3 (1986) 1251.
- [2.7] Semiconductor on NSM. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond>
- [2.8] Mitsuru Sugawara. “Self-Assemble InGaAs/GaAs Quantum Dots.” Vol. 60. (1999).
- [2.9] A. Y. Cho, R.W. Dixon, A.C. Casey, Jr., y R.L. Hartman: *Appl. Phys. Lett.* 28 (1976) 501.
- [2.10] Y. Arakawa y H. Sakaki: *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982) 939.
- [2.11] M. Sugawara: *Self assembled InGaAs/GaAs quantum dots, Semiconductors and Semimetals* Vol. 60, Academic Press, San Diego (1999).
- [2.12] A. Kurtenbabach, K. Eberl y T. Shitara: *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 361.
- [2.13] S.H. Xin, et. al. *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 3884.
- [2.14] K. Susuki, R. A. Hogg, K.Tachibana y Y. Arakawa: *Jpn. J. Appl.Phys.* 37 (1998) L203.
- [2.15] L. Esaki y R. Tsu, *J.Res.Develop*, 14 (1970) 61
- [2.16] K. Kamath, P. Battacharya, T. Sosnowski y J. Phillips: *Eletron. Lett.* 30 (1996) 1374.
- [2.17] N. Kirstaedter, at. al: *Electron. Lett.* 30 (1994) 1416.
- [2.18] J.R. Arthur / *Surface Science* 500 (2002) 189–217.
- [2.19] *Phase Identification in Thin Films*. [www.panalytical.com/Technology-background/Phase-identification-in-thin-films.htm](http://www.panalytical.com/Technology-background/Phase-identification-in-thin-films.htm)

- [2.20] Scott A Speakman. Introduction to High Resolution X-Ray Diffraction of Epitaxial Thin Films.
- [2.21] Resendiz, M. C. y Castellon, J. "Microscopía de Fuerza Atómica" ENINVIE. 2005.
- [2.22] M. Nakayama, T. Fujita y H. Nishimura. Superlattice and Microstructures, Vol. 17. No.1 (1995)
- [2.23] J. S. Kim. Joy. Journal of the Korean Physical Society, Vol. 69, No. 10, November 2016, pp. 1581 ~1586
- [2.24] D. E. Aspnes, A. Studna: Appl. Phys. Rev. B 7 (1973) 4605.
- [2.25] V.H. Méndez García, L. Zamora, A. Lastras-Martínez, N. Saucedo, A. Guillén, Z. Rivera, J. Huerta, M. Meléndez, F. Hernández, M. López: J. Vac. Sci. Tech., vol. B20 pg 1238 a 1242, (2002).
- [2.26] H. Shen, M. Dutta: J. Appl. Phys., Vol. 78, No. 4 (1994).

### **Capítulo 3:**

- [3.1] P. Lever, H. H. Tan, and C. Jagadish. Journal of Applied Physics Volume 95, number 10. (2004).
- [3.2] N. K. Dutta, W. S. Hobson, D. Vakhshoori, H. Han. IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 8, No. 7. (1996).
- [3.3] Nelson Tansu, and Luke J. Mawst. IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 13, No. 3. (2001).
- [3.4] Masakazu Arai, Kyoichi Kinoshita, Shinichi Yoda, Yasuhiro Kondol. International Conference on Indium Phosphide and Related Materials. Conference Proceedings. 19<sup>th</sup> IPRM. May 2007.
- [3.5] Pei-Hsuan, et. al. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 45, No. 25, 2006, pp. L647–L649.
- [3.6] A. N. Alexev, S. Yu. Karpov y Yu. V. Pogorelsky. Journal of Crystal Growth 166 (1996) 72-77
- [3.7] P. Laukkanen, J. Sadowski y M. Guina. "*Surface Studies by Low-Energy Electron Diffraction and Reflection High-Energy-Electron Diffraction*"

- [3.8] Y. Nabetani, T. Ishikawa, S. Noda, A. Sasaki, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 347–351.
- [3.9] J.M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. Andr ae, O. Vatel, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 196–198.
- [3.10] D. Leonard, K. Pond, P.M. Petroff, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 11687–11692
- [3.11] Y. Hasegawa, H. Kiyama, Q.K. Xue, T. Sakurai, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2265–2267.
- [3.12] H. Lee, R. Lowe-Webb, W. Yang, P.C. Sercel, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 812–814.
- [3.13] H. Jacobi, *Progress in Surface Science* 71 (2003) 185–215.
- [3.14] J. E. Boschker, and T. Tybell, Qualitative determination of surface roughness by in situ reflection high energy electron diffraction, *Appl. Phys. Lett.* 100, 151604 (2012).
- [3.15] A. Fleet, D. Dale, A. R. Woll, Y. Suzuki, and J. D. Brock, Multiple Time Scales in Diffraction Measurements of Diffusive Surface Relaxation, *Phys. Rev. Lett.* 96, 055508 (2006).
- [3.16] E. Eugenio-López, M. Lopez-Lopez, A.Yu. Gorbachev, L.I. Espinosa-Vega, I.E. Cortes-Mestizo, C.A. Mercado-Ornelas y Victor H. M endez-García, *Physica E*, enviado.
- [3.17] Ju Wu, and Peng Jin, Self-assembly of InAs quantum dots on GaAs(001) by molecular beam epitaxy, *Front. Phys.* 10, 108101 (2015).
- [3.18] R. People and J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.* 47, 322 (1985) y referencias ahi descritas.
- [3.19] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee, *Journal of Crystal Growth*, 27, 118-125 (1974).
- [3.20] V. P. Evtikhiev, V. E. Tokranov, A. K. Kryzhanovskii, A. M. Boiko, R. A. Suris, A. N. Titkov, A. Nakamura, and M. Ichida, Growth of InAs quantum dots on vicinal GaAs(001) surfaces misoriented in the [010] direction, *Semiconductors* 32, 765 (1998).
- [3.21] V. P. Evtikhiev, A. M. Boiko, I. V. Kudryashov, A. K. Kryganovskii, R. A. Suris, A. N. Titkov, and V. E. Tokranov, Control of density, size and size uniformity of MBE-grown InAs quantum dots by means of substrate misorientation, *Semicond. Sci. Technol.* 17, 545 (2002).
- [3.22] M. Yakimov, V. Tokranov, and S. Oktyabrsky, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 648, 26 (2001).
- [3.23] A. Krost, F. Heinrichsdorff, D. Bimberg, A. Darhuber, and G. Bauer. *Applied Physics Letters* 68, 785 (1996).

[3.24] H. Holloway, J. Appl. Phys. 67, 6229 (1990)

[3.25] L. E. Brus, Journal of Chemical Physics, Vol. 80, No. 9, 1984, p. 4403.

[3.26] Ephrem O. Chukwuocha, Michael C. Onyeaju, Taylor S. T. Harry, World Journal of Condensed Matter Physics, 2012, 2, 96-100.

# ANEXO 1

## Fundamentos de Semiconductores

Algunas de las principales características para distinguir un semiconductor de un aislante, un conductor y/o un dieléctrico son sus características únicas tales como: su rango en resistividad que va desde  $10^{-4} - 10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$ , esto permite que tenga un ancho de banda prohibida de  $\sim 0.67\text{eV}$  hasta  $\sim 3.5\text{eV}$  dependiendo del material que lo conforme. Existe una gran variedad de métodos para producir semiconductores y de igual manera esto diversifica la clasificación de semiconductores dependiendo de sus estructuras o redes.

Una de las clasificación de semiconductores se debe a su estructura atómica estos son: “*Semiconductores Elementales*” en el que su arreglo atómico son del mismo tipo en toda la estructura, tal es el caso de silicio (Si) y/o germanio (Ge), formando enlaces covalentes fuertes, y el otro tipo de semiconductores son “*Semiconductores Compuestos*” los cuales se conforman de dos o más elementos químicos tales como Arseniuro de Galio (GaAs) o Óxido de Zinc (ZnO), estos pueden llegar a formar enlaces covalentes o iónicos dependiendo de su electronegatividad.

Ahora, la exposición de un semiconductor bajo energía térmica permite que algunos participen en procesos de conducción, a diferencia de los metales en que la resistencia decrece si la temperatura aumenta, para un semiconductor sucede lo contrario, al aumentar la temperatura, la energía térmica de los electrones en la banda de valencia aumenta, permitiendo así que más

y más de estos sobrepasen el ancho de banda prohibida a una banda de conducción. Esto conlleva a otra manera de clasificar a los semiconductores, esto en función del tipo de materia al que pertenecen al que pertenecen, como por ejemplo “*Semiconductores Intrínsecos*” que normalmente son materiales semiconductores puros, y se obtienen cuando un electrón obtiene la suficiente energía para escapar de la atracción electrostática dejando atrás un “*hueco*” el cual será ocupado por algún otro electrón.

Siendo que los electrones fluyen a través de los semiconductores, de la misma manera se puede tratar a un hueco en dirección opuesta. Si existen  $n$  electrones libres en un semiconductor intrínseco habrá también  $n$  huecos, por lo tanto los huecos y electrones creados por este método son conocidos como portadores de carga intrínseca.

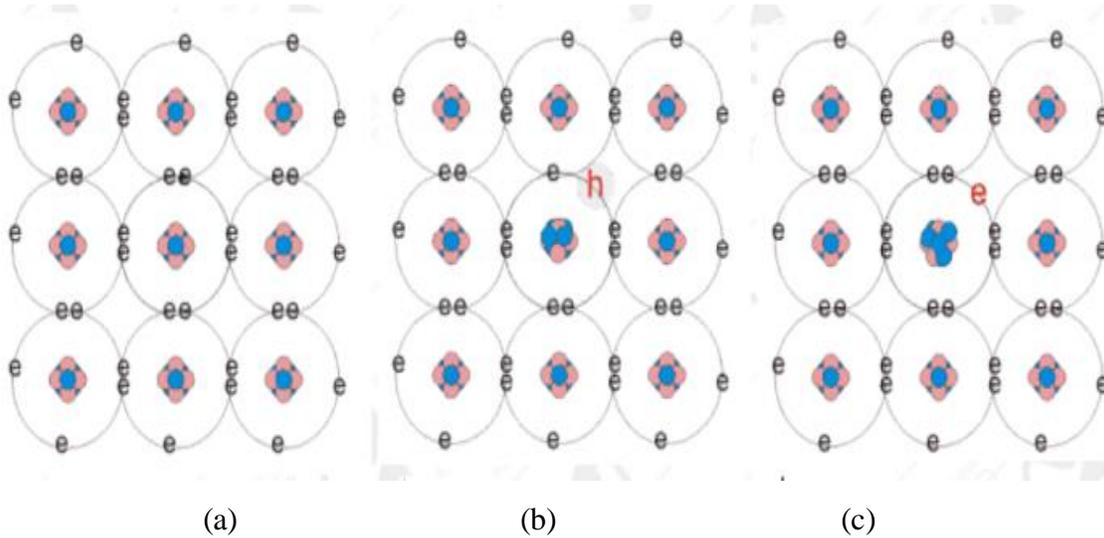


Imagen: “Esquema de tipo de electrones de valencia en semiconductores” (a) semiconductor intrínseco, (b) semiconductor tipo p y (c) semiconductor tipo n

El tipo de semiconductor dependerá del efecto del dopante el cual es una impurificación en proporción de concentración menor de  $1$  en  $10^6$ , por lo que un “*semiconductor extrínseco*” puede estar formado por un semiconductor intrínseco con alguna dopante, promoviendo la obtención de mayor hueco y teniendo así fenómeno de conducción de electrones a distintas energías. Por lo tanto un dopante que permite la creación de huecos conocidos como “*aceptores*” por lo que el semiconductor extrínseco se le denomina también “*tipo p*” y lleva

consigo portadores de carga positiva. En el caso contrario, un dopante en un semiconductor intrínseco contribuye a la adición de electrones y por lo que el material es conocido como un semiconductor de “*tipo n*”

Los niveles de energía aparecen como consecuencia de la energía de enlaces entre electrones y los átomos, entre menor nivel energético (estado básico) es en el que el electrón se encontrará ligado al átomo, al ganar energía el electrón puede quedar libre del átomo, sin estar en una energía intermedia entre la energía menor y la energía mínima necesaria, conocida comúnmente como ancho de banda prohibida (band gap).

## ANEXO 2

### Niveles de Fermi

Primeramente, consideremos la función de distribución de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{e^{[(E-\mu)/k_bT]} + 1}$$

Ya que esta ecuación nos permite determinar la probabilidad de encontrar un electrón en algún nivel de energía permitido, estableciendo  $\mu$  como un nivel de Fermi. Por lo tanto en un semiconductor calcular la probabilidad de encontrar un electrón partimos de las ecuaciones de densidad de estados, para ello consideramos la densidad de estados en la banda de conducción:

$$g(E) = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3} (2m)^{\frac{3}{2}} (E - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

y su respectivo en la banda de valencia:

$$g(E) = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3} (2m)^{\frac{3}{2}} (-E_g)^{\frac{1}{2}}$$

Ahora la densidad de electrones en la banda de conducción está dada por:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \int_E^{\infty} f(E)g(E)dE = 2 \left( \frac{2mkT}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu-E_f}{kT}}$$

Entonces, en la banda de valencia la probabilidad de huecos debe ser

$$F_k(E) = 1 - F(E)$$

$$\simeq e^{\frac{E_f-\mu}{kT}}$$

Análogamente para el caso de huecos:

$$p = 2 \left( \frac{2mkT}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

