

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

DEPARTAMENTO DE FISICA DE MATERIALES

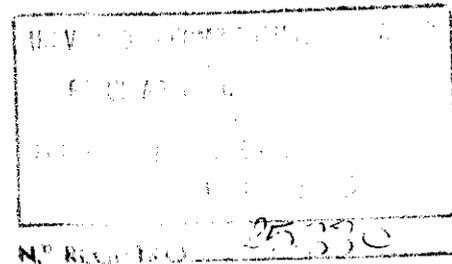


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314281835

**ELIPSOMETRIA ESPECTRAL Y
ESPECTROSCOPIAS DE MODULACION
EN ALEACIONES Y SUPERREDES
SEMICONDUCTORAS**



TESIS

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS

presentada por

JOSE MARIA RODRIGUEZ MARTIN

y dirigida por el Dr. D. Gaspar Armelles Reig

**CENTRO NACIONAL DE MICROELECTRONICA, CSIC
MADRID 1991**

D 4610426X
L 25346076

INTRODUCCION	1
CAPITULO I. ELIPSOMETRIA	6
I.1. INTRODUCCION	6
I.2. LUZ POLARIZADA	10
I.2.1. REPRESENTACION DEL ESTADO DE POLARIZACION DE LA LUZ	10
I.2.2. REFLEXION DE LA LUZ POLARIZADA	14
I.3. TIPOS DE ELIPSOMETROS	19
I.4. INTERPRETACION DE LOS DATOS	24
I.4.1. MODELO DE DOS FASES	25
I.4.2. MODELO DE TRES FASES	29
I.5. LA FUNCION DIELECTRICA	36
I.6 ESTRUCTURA DE BANDAS Y PUNTOS CRITICOS	38
I.6.1. TIPOS DE PUNTOS CRITICOS	44
I.7. MONTAJE EXPERIMENTAL	49
CAPITULO II. ESPECTROSCOPIAS DE MODULACION	52
II.1. INTRODUCCION	52
II.2. TEORIA	56
II.3. TIPOS DE ESPECTROSCOPIAS DE MODULACION	61
II.4. PIEZORREFLECTANCIA	63

II.4.1. TECNICA EXPERIMENTAL	69
II.5. ELECTORREFLECTANCIA	71
II.5.1. MATERIALES EN VOLUMEN	72
II.5.2. POZOS CUANTICOS Y SUPERREDES	76
II.5.3. INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS DE ELECTORREFLECTANCIA	80
II.5.4. METODO DE LOS TRES PUNTOS	81
II.5.5. TECNICAS EXPERIMENTALES	83
II.5.5.1. ELECTORREFLECTANCIA CON BARRERA SCHOTTKY METAL-SEMICONDUCTOR	84
II.5.5.2. ELECTORREFLECTANCIA CON BARRERA ELECTROLITICA	86
II.6. FOTORREFLECTANCIA	87
II.7. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LAS ESPECTROCOPIAS DE MODULACION	90
II.8. MONTAJE EXPERIMENTAL DE FOTORREFLECTANCIA	94
II.9. COMPARACION DE LAS ESPECTROCOPIAS DE MODULACION CON LA ELIPSOMETRIA ESPECTRAL	96
CAPITULO III. ALEACIONES	100
III.1. INTRODUCCION	100
III.2. OBTENCION DE LAS ALEACIONES	106

CAPITULO IV. ALEACIONES DE $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$	110
IV.1. INTRODUCCION	110
IV.2. RESULTADOS	112
CAPITULO V. ALEACIONES DE $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$	128
V.1. INTRODUCCION	128
V.2. RESULTADOS	130
V.3. COMPARACION $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ - $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ -OTROS SISTEMAS	141
CAPITULO VI. SUPERREDES	143
VI.1. INTRODUCCION	143
VI.2. DETERMINACION DE LAS TRANSICIONES OPTICAS	146
VI.3. SUPERREDES DE CAPAS TENSIONADAS	152
VI.3.1. DETERMINACION DE LAS TRANSICIONES OPTICAS	154
VI.3.2. EFECTO DE LA TENSION EN LA ESTRUCTURA DE BANDAS	156
VI.4. SUPERREDES ESTUDIADAS	167
CAPITULO VII. SUPERREDES DE GaAs/AlAs	169
VII.1. INTRODUCCION	169
VII.2. RESULTADOS	173

VII.3. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS	181
CAPITULO VIII. SUPERREDES DE GaAs/GaP	186
VIII.1. INTRODUCCION	186
VIII.2. RESULTADOS	189
VIII.3. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS	196
CAPITULO IX. SUPERREDES DE InAs/AlAs	201
IX.1. INTRODUCCION	201
IX.2. SUPERREDES CON ALTO CONTENIDO DE InAs	203
IX.2.1. RESULTADOS	203
IX.2.2. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS	210
IX.3. SUPERREDES CON ALTO CONTENIDO DE AlAs	216
IX.3.1. RESULTADOS	216
IX.3.2. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS	222
CONCLUSIONES	224
REFERENCIAS	228

INTRODUCCION

La utilidad de los cristales semiconductores de compuestos III-V en su aplicación a dispositivos ha sido ampliamente reconocida. Este tipo de materiales, y en particular el arseniuro de galio (GaAs), ofrecen mayores movilidades que el silicio, y son insustituibles en dispositivos optoelectrónicos que requieren una alta eficiencia de emisión de luz.

En los últimos años, el amplio desarrollo de las técnicas de crecimiento ha permitido sintetizar nuevos materiales artificiales basados en los compuestos III-V con las deseadas propiedades ópticas y eléctricas.

Entre estos materiales existen dos tipos que han atraído considerable interés. Por un lado, están las aleaciones semiconductoras, en las que el catión, el anión o ambos están formados por dos o más elementos de la misma columna de la Tabla Periódica en una proporción determinada. Por otra parte, más recientemente se ha desarrollado la obtención de las llamadas superredes semiconductoras que consisten en la deposición de forma alternada de finas capas (del orden de algunos Å) de diferentes materiales. Ambos tipos de estructuras presentan propiedades diferentes de aquellas de los semiconductores binarios, especialmente en el caso de las superredes. Dentro de las superredes, en un principio la atención estuvo enfocada en sistemas cuyos constituyentes tenían similar parámetro de red (como GaAs/AlAs), pero en los últimos años

se han empezado a obtener y estudiar las superredes llamadas de capas tensionadas. En éstas, los semiconductores constituyentes tienen diferentes parámetros de red, lo cual introduce una deformación en cada cristal acomodando la tensión si no se sobrepasa el llamado espesor crítico. El efecto de la tensión afecta profundamente a las propiedades de estos sistemas y puede ser aplicado a la mejora en dispositivos.

Resulta interesante el conocimiento de las propiedades ópticas, y en particular de los diferentes procesos de absorción de estos nuevos sistemas. Desde el punto de vista tecnológico, con el fin de determinar su potencial utilidad para la posterior aplicación de dispositivos, para así poder predecir y diseñar materiales con las propiedades deseadas. Además, desde el punto de vista teórico presenta interés ya que los diferentes procesos de absorción de un material guardan estrecha relación con los diferentes puntos críticos o singularidades de la estructura de bandas. Por ello, un conocimiento detallado de estos procesos permite determinar de forma experimental ciertos detalles concernientes a las bandas de los semiconductores.

El objetivo de este trabajo ha sido establecer las propiedades ópticas relacionadas con los diferentes procesos de absorción en un conjunto de aleaciones y superredes semiconductoras. Para ello hemos utilizado dos conjuntos de técnicas: elipsometría espectral y espectroscopías de modulación. La información que se puede llegar a obtener mediante la utilización de ambas

técnicas es similar, pero, debido a sus características, es más adecuada una u otra dependiendo del tipo de material o punto crítico estudiado. Por todo esto, en este trabajo hemos tratado de compaginar ambos métodos complementando los resultados obtenidos de una forma con los obtenidos de la otra.

La mayoría de las muestras utilizadas para la realización de este trabajo fueron obtenidas por una nueva técnica de crecimiento desarrollada en el Centro Nacional de Microelectrónica llamada "epitaxia de haces moleculares mediante capas atómicas" (ALMBE)⁽¹⁾ que presenta una sensible mejora frente a la técnica de epitaxia de haces moleculares (MBE) convencional. Esta técnica presenta una serie de ventajas tales como:

-Posibilidad de efectuar el crecimiento de forma bidimensional (capa a capa) en un amplio rango de condiciones, con lo que se facilita el hecho de poder obtener intercaras abruptas y heteroestructuras con alta diferencia entre sus parámetros de red.

-Permite crecer compuestos donde el elemento modulador pertenezca al grupo V (As y P), lo que mediante MBE convencional sería imposible debido a la mayor reactividad del As que impide la incorporación del P en la epitaxia.

Los materiales que hemos estudiado se pueden clasificar en dos grupos:

-Aleaciones semiconductoras ternarias de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ y de $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, cuya diferencia principal reside en el hecho del fuerte desajuste de red que existe entre los binarios (InAs y AlAs) del sistema $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, mientras que los

binarios (GaP y AlP) del sistema $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ tienen parámetro de red similar.

-Superredes semiconductoras periódicas de GaAs/AlAs, GaAs/GaP e InAs/AlAs. Entre estos materiales la principal diferencia también se refiere a su parámetro de red. En GaAs/AlAs el parámetro de red es prácticamente idéntico, mientras que en InAs/AlAs existe una fuerte diferencia pasando por el caso intermedio de GaAs/GaP.

En ambos conjuntos de materiales el objetivo principal ha sido el estudio de transiciones energéticas por encima del gap del material, etiquetadas como E_1 y $E_1 + \Delta_1$, y establecer su comparación con las transiciones relacionadas con el borde de absorción E_0 .

El esquema de este trabajo puede resumirse en los siguientes puntos:

En los capítulos I y II se describen las técnicas experimentales utilizadas, elipsometría espectral y espectroscopías de modulación, respectivamente, detallando el tipo de información que se puede obtener de cada una de ellas y estableciendo las bases físicas que permiten interpretar los espectros obtenidos con el fin de determinar los diferentes parámetros correspondientes a los puntos críticos estudiados.

En el capítulo III se describen las aleaciones y los puntos que resultan de interés en su estudio.

En los capítulos IV y V se estudia la variación con la composición de Al x de las transiciones E_0 y E_1 para las aleaciones $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ y $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$,

respectivamente, comparando dentro de una misma aleación las diferencias que se observan entre estas dos transiciones, así como también se interpretan las diferencias que se observan en la E_1 entre estas dos aleaciones estudiadas y otras aleaciones con datos tomados de la literatura.

En el capítulo VI se describen las superredes y las superredes de capas tensionadas reseñando brevemente los cálculos empleados en la interpretación de los resultados experimentales.

En los capítulos VII, VIII y IX se aborda el estudio de las propiedades ópticas de las superredes GaAs/AlAs, GaAs/GaP y InAs/AlAs, respectivamente, prestando especial atención a la transición E_1 . Dentro de cada sistema se intentan explicar las diferencias que se observan entre las transiciones E_0 y E_1 . Posteriormente se intentan relacionar los resultados que se observan para la E_1 de estos tres sistemas con la mayor o menor influencia de efectos de confinamiento cuántico y relativos a tensiones. Además estos resultados se explican mediante cálculos correspondientes a sencillos modelos teóricos.

I. ELIPSOMETRIA ESPECTRAL

I.1. INTRODUCCION

La elipsometría puede definirse de forma general como la determinación del estado de polarización de una onda electromagnética monocromática⁽²⁾. (Realmente esta definición corresponde más exactamente al término polarimetría, pero debido a que el estado de polarización más general de una onda es el elíptico, el término elipsometría se ha aceptado).

Sin embargo, se entiende comúnmente por elipsometría (en el modo de reflexión) la técnica de caracterización óptica que determina e interpreta los cambios producidos en el estado de polarización de la luz tras su reflexión en la superficie de un determinado material. Estos cambios están directamente relacionados con las propiedades ópticas de este material; por tanto, de su conocimiento pueden llegar a determinarse dichas propiedades⁽³⁾.

La información que se puede obtener a través de la elipsometría es de diferentes tipos:

a) Constantes ópticas del material, es decir índice de refracción complejo

$$N = n + ik \quad (\text{I.1})$$

n = índice de refracción

k = coeficiente de extinción

o análogamente la función dieléctrica compleja

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i \quad (\text{I.2})$$

ε_r = parte real

ε_i = parte imaginaria

Teniendo en cuenta que las constantes ópticas de un material son funciones de la energía de la radiación electromagnética, un estudio completo de estas funciones se consigue efectuando medidas a diferentes longitudes de onda. Llevar esto a cabo conduce a la aparición de la elipsometría espectral como técnica de caracterización óptica.

Comparando con métodos fotométricos tales como medidas de reflectancia o transmitancia, en los que en cada longitud de onda sólo se determina un parámetro del material, en la elipsometría se determinan dos factores (amplitud y fase). Esto permite medir de forma independiente las partes real e imaginaria de la función dieléctrica sin necesidad de recurrir a las expresiones de Kramers-Kronig que las relacionan. En estas expresiones se necesitaría conocer una de las dos partes (ε_r ó ε_i) en la mayor parte del espectro de energías para poder calcular la otra.

b) Transiciones ópticas directas en el espacio de momentos correspondientes a los diferentes puntos críticos del semiconductor (E_0 , E_1 , $E_1 + \Delta_1$, E_0' , E_2). A las energías de estas transiciones, los espectros de absorción (o reflectancia) del material presentan picos o cambios abruptos en su pendiente, lo que ocurre también en los espectros de las funciones ópticas.

El estudio de estas transiciones es un paso necesario para el conocimiento de la estructura de bandas de un semiconductor.

c) Determinación de espesores de películas sobre sustratos. Esta fue una de las primeras aplicaciones de la elipsometría. Para ello se requiere el conocimiento de las constantes ópticas del sustrato y que la película sea lo suficientemente delgada y transparente para que la luz llegue a la intercara película-sustrato, se refleje y produzca interferencias con la luz reflejada en la superficie.

Es característico de la elipsometría su alta sensibilidad al estado de la superficie, pudiéndose detectar mediante esta técnica la presencia de finas capas de unos pocos Å de espesor sobre la superficie de un material^(4,5). Esto puede resultar un inconveniente a la hora de determinar las constantes ópticas del material con gran precisión, pues, en general, los semiconductores al estar en contacto con el aire forman una capa de óxido cuyas constantes ópticas y espesor es difícil de determinar.

Para conocer de qué forma se determinan las constantes ópticas de un material mediante elipsometría es necesario conocer los estados de polarización de la luz antes y después de la reflexión sobre la muestra.

I.2. LUZ POLARIZADA

I.2.1. REPRESENTACION DEL ESTADO

DE POLARIZACION DE LA LUZ

El estado de polarización de la radiación electromagnética queda completamente determinado mediante el conocimiento de la variación temporal de su vector campo eléctrico. Dependiendo del tipo de curva que describa el extremo de este vector, se tendrá uno u otro estado de polarización.

El estado más general de la luz polarizada es el elíptico. Teniendo en cuenta que vamos a trabajar en el modo de reflexión sobre una superficie podemos referir esta elipse a dos ejes correspondientes a las direcciones paralela (p) y perpendicular (s) al plano de incidencia de la luz. Para una completa descripción de este estado es necesario conocer una serie de parámetros (ver figura I.1):

- azimut θ , ángulo que forma el eje mayor de la elipse con la dirección p. Este ángulo determina la orientación de la elipse:

- elipticidad, relación entre los semiejes de la elipse:

$$e = \frac{b}{a} \quad e = \operatorname{tge} \quad (\text{I.3})$$

Determina la forma de la elipse.

- amplitud $A = (a^2 + b^2)^{1/2}$. La intensidad de la luz es proporcional a A^2

- fase δ , determina el ángulo entre la posición del vector del campo eléctrico en $t = 0$ y el eje mayor de la elipse.

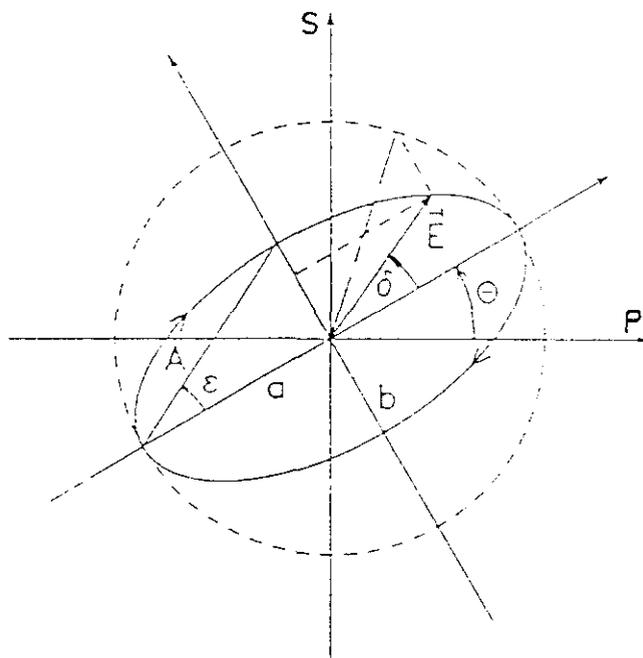


Figura I.1. Elipse de polarización y parámetros que la definen.

Para representar el estado de polarización a partir de estos parámetros existen varias formas. Una de ellas es la representación del vector de Jones. En este caso la luz se define mediante un vector cuyas componentes son las proyecciones del vector campo eléctrico en dos direcciones perpendiculares. En nuestro caso tomamos como estas direcciones las p y s definidas anteriormente.

El caso más general queda representado de la siguiente forma:

$$\begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix} = A e^{i\delta} \begin{pmatrix} \cos\theta \cos\epsilon - i \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\epsilon \\ \operatorname{sen}\theta \cos\epsilon + i \cos\theta \operatorname{sen}\epsilon \end{pmatrix} \quad (\text{I.4})$$

A pesar de que este tipo de representación es la más completa, en nuestro caso la amplitud total y la fase absoluta presentan un interés secundario. Sólo nos es necesario conocer la relación entre las dos componentes de la luz polarizada. En este caso podemos definir el estado de polarización de la luz mediante el número complejo:

$$\chi = \frac{E_s}{E_p} = \frac{|E_s|}{|E_p|} e^{i(\delta_s - \delta_p)} \quad (\text{I.6})$$

χ es una función compleja de dos variables reales: θ y ϵ

$$\chi = \frac{\operatorname{tg}\theta + i \operatorname{tge}}{1 - i \operatorname{tg}\theta \operatorname{tge}} \quad (\text{I.6})$$

Para determinar la elipse necesitamos sólo dos variables: θ y ϵ

Existen dos casos especiales:

a) Luz linealmente polarizada

Se obtiene cuando $\theta = \text{arbitrario}$, $\epsilon = 0$

$$Ae^{i\delta} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad a, b \text{ reales} \quad (\text{I.7})$$

$$\delta_p - \delta_s = 0, \pi \quad \chi = \text{tg}\theta \quad \chi \in \Re \quad (\text{I.8})$$

b) Luz circularmente polarizada

$$\theta = \text{arbitrario} \quad \epsilon = \pm \frac{\pi}{4} \quad (\text{I.9})$$

$$Ae^{i\delta} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix} \quad |E_p| = |E_s| \quad \delta_p - \delta_s = \pm \frac{\pi}{2} \quad \chi = \pm i \quad (\text{I.10})$$

I.2.2. REFLEXION DE LA LUZ POLARIZADA

El cambio que experimenta el estado de polarización de la luz tras reflejarse en la superficie de un material en la representación del vector de Jones puede describirse mediante una matriz:

$$\begin{pmatrix} E'_p \\ E'_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} \\ r_{21} & r_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix} \quad (\text{I.11})$$

En la representación del número complejo χ

$$\chi_i = \frac{E_s}{E_p} \quad \chi_o = \frac{E'_s}{E'_p} \quad \chi_o = f(r_{ij}) \chi_i \quad (\text{I.12})$$

Debido a que los autoestados de la reflexión en materiales isótropos son las direcciones paralela (p) y perpendicular (s) al plano de incidencia, en esta base la matriz (I.11) es diagonal. Es decir, la reflexión en una superficie mantiene invariantes las direcciones p y s.

Entonces nos queda esta expresión:

$$\begin{pmatrix} E'_p \\ E'_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix} \quad (\text{I.13})$$

siendo r_p y r_s los coeficientes complejos de reflexión paralelo y perpendicular al plano de incidencia respectivamente. Estos coeficientes pueden calcularse a partir de las ecuaciones de Fresnel siendo ambos funciones de las constantes ópticas del material y del ángulo de incidencia.

$$r_p = r_p(N, \phi) \quad r_s = r_s(N, \phi) \quad (\text{I.14})$$

Si definimos la variable $\rho = r_p/r_s$ tenemos la siguiente relación en la representación del número complejo χ :

$$\rho = \frac{\chi_i}{\chi_o} \quad (\text{I.15})$$

De esta manera se relacionan los estados de polarización antes y después de la reflexión con el cambio que ésta produce.

Para describir de qué forma un sistema (en nuestro caso la superficie de un semiconductor) hace variar el estado de polarización de la luz, vamos a considerar que la luz llega al sistema linealmente polarizada. En este caso χ es

real.

Existen dos posibilidades:

a) Material transparente.

$N = n + ik$ $k = 0$. N es real

Luego r_p y r_s son magnitudes reales, ρ es real. Por tanto χ_o será real, es decir la luz, tras reflejarse en un material transparente sigue estando polarizada linealmente aunque puede variar su azimut. Las dos componentes p y s de la luz siguen manteniéndose en fase. Esto puede visualizarse en la figura I.2.

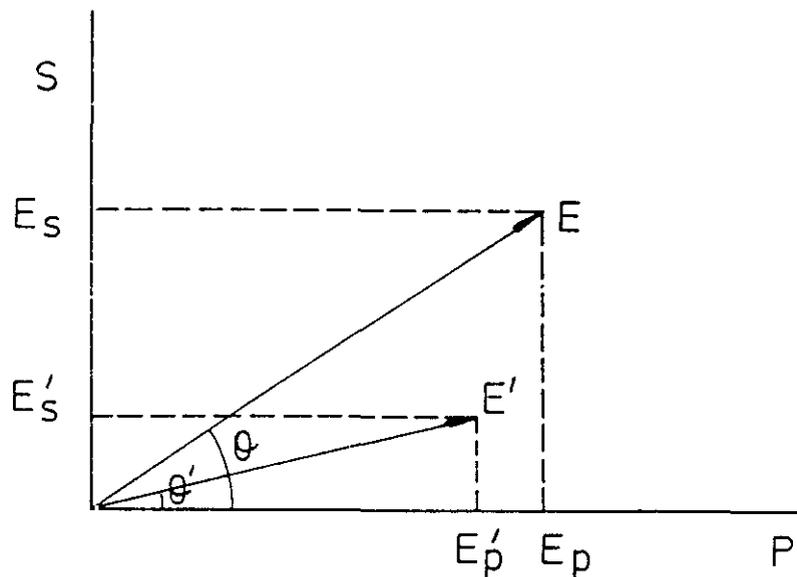


Figura I.2. Vector del campo eléctrico y sus componentes para luz polarizada lineal antes (E) y después (E') de reflejarse en un material transparente.

b) Material absorbente.

Este es el caso más general.

N será una magnitud compleja y lo mismo ocurre para r_p , r_s y ρ .

$$r_p = \rho_p e^{i\delta_p} \quad r_s = \rho_s e^{i\delta_s} \quad (\text{I.16})$$

Entonces obtendremos que χ_o será en general un número complejo, siendo éste el caso de luz elípticamente polarizada. Se produce entonces una diferencia de fase $\delta_p - \delta_s \neq 0$ entre las componentes p y s de la luz. Además, de la relación entre ρ_p y ρ_s dependerá el azimut de la elipse.

Si definimos:

$$\frac{\rho_p}{\rho_s} = \text{tg } \psi \quad \Delta = \delta_p - \delta_s \quad \frac{\chi_i}{\chi_o} = \text{tg } \psi e^{i\Delta} \quad (\text{I.17})$$

ψ , Δ determinan el cambio relativo en amplitud y fase, respectivamente de las componentes p y s de la luz tras reflejarse en un material.

Operando con el conjunto de ecuaciones anteriores se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{E'_p/E_p}{E'_s/E_s} = \frac{\rho_p}{\rho_s} e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \text{tg } \psi e^{i\Delta} = \rho(n, k, \phi) \quad (\text{I.18})$$

Esta expresión es una ecuación compleja que se puede dividir en dos ecuaciones reales independientes:

$$\psi = \rho_1(n, k, \phi) \quad (\text{I.19})$$

$$\Delta = \rho_2(n, k, \phi) \quad (\text{I.20})$$

El objeto de la elipsometría consiste en determinar ψ , Δ a partir del conocimiento de χ_i y χ_o de forma experimental. Con estos datos, aplicando las expresiones anteriores se pueden determinar las constantes ópticas del material.

I.3. TIPOS DE ELIPSÓMETROS

Los distintos tipos de elipsómetros se diferencian en la forma de determinar ψ , Δ .

a) Elipsómetros de cero

Consisten en polarizador, compensador, muestra, analizador y detector.

En este tipo de elipsómetros se procede mediante un giro adecuado del compensador a reestablecer la fase entre las componentes p y s que se había visto alterada tras reflejarse en la muestra. De esta forma se obtiene luz linealmente polarizada, cuyo azimut puede conocerse girando el analizador hasta que la intensidad transmitida sea nula.

Este tipo de elipsómetros tienen la ventaja de no necesitar detectores lineales con la intensidad de luz que reciben. Sin embargo no son útiles para efectuar medidas a diferentes longitudes de onda porque se necesitaría disponer de diferentes compensadores para cada longitud de onda o de un compensador bien calibrado.

b) Elipsómetros fotométricos

En éstos, alguna propiedad de los elementos ópticos (retardo, azimut) es variada periódicamente, para obtener a la salida una señal periódica en el tiempo.

Los más comunes para el estudio que hemos realizado son los llamados de

analizador rotatorio⁽⁶⁾. Consisten en polarizador, muestra, analizador rotatorio y detector.

La luz, tras reflejarse en la muestra sale en general elípticamente polarizada. Esta luz atraviesa un polarizador cuyo eje de transmisión gira a una frecuencia constante. La luz transmitida y que es detectada, es una señal periódica en el tiempo cuyo máximo (mínimo) corresponde cuando el eje de transmisión del polarizador coincide con el eje mayor (menor) de la elipse. Esta señal tiene una amplitud y fase cuya medida determina completamente la elipse de polarización.

Este tipo de elipsómetros presentan la ventaja de poder operar con bajas intensidades luminosas pero no pueden distinguir luz circular de luz no polarizada ni determinar si la luz es dextrógira o levógira.

c) El tercer tipo de elipsómetros que vamos a describir corresponde al que hemos utilizado.

Análogamente al tipo anterior consiste en polarizador, muestra, analizador rotatorio y detector. Sin embargo la forma de operar es completamente diferente, siendo el nuestro un elipsómetro de cero.

El objetivo es hacer incidir la luz linealmente polarizada sobre la muestra bajo su ángulo principal de incidencia y con un azimut igual al azimut principal. Con estas dos condiciones se consigue que la luz a la salida esté circularmente polarizada, es decir que haya un desfase igual a $\pi/2$ entre sus componentes p

y s y que sus amplitudes sean iguales. ($\chi_o = \pm i$). (Tampoco distingue luz dextro y levo ni luz circular de luz no polarizada).

Este método de medida presenta una serie de ventajas:

Al ser un método de cero presenta las mismas que los elipsómetros vistos en el apartado a), con la ventaja adicional de no necesitar el uso de un compensador.

La principal desventaja que presenta este método reside en la imposibilidad de efectuar medidas a varios ángulos de incidencia. Esto último sería necesario en el caso de querer determinar un número elevado de parámetros (mayor que 2) como pueden ser constantes ópticas de varias capas de materiales y sus correspondientes espesores.

El modo de operar puede resumirse de la siguiente forma:

Cuando la luz incide sobre la muestra bajo un ángulo y con un azimut arbitrarios, la luz a la salida emerge elípticamente polarizada. Esta señal, al atravesar el analizador rotatorio con frecuencia determinada se convierte en una señal periódica en el tiempo que llega al detector. Esta señal es enviada a un detector en fase síncrono (lock-in) que a la salida da una señal proporcional a la amplitud de la señal con la frecuencia y fase predeterminadas que le llega a la entrada.

Si ahora incidimos sobre la muestra con luz bajo su ángulo principal de incidencia, entonces el desfase que se induce entre las dos componentes p y s

de la luz a la salida será igual a $\pi/2$. Esto significa que los ejes de la elipse de polarización coinciden con las direcciones p y s. Girando el polarizador hasta que el azimut de la luz incidente sea el azimut principal, las amplitudes de las dos componentes serán iguales y por tanto la luz estará circularmente polarizada. La señal periódica que llega ahora al lock-in en este caso es evidentemente constante, con lo que a la salida el lock-in debe dar señal igual a cero.

Para determinar las constantes ópticas del material, en esta situación aplicamos la relación:

$$\frac{\chi_i}{\chi_o} = \text{tg } \psi e^{i\Delta} \quad (\text{I.21})$$

El primer miembro es la relación entre los estados de polarización de la luz incidente y la reflejada.

El segundo miembro es función de las constantes ópticas del material y del ángulo de incidencia.

Vamos a expresar χ_i y χ_o como funciones de θ (azimut) y ϵ (elipticidad):

La luz incidente está linealmente polarizada con un azimut (en este caso el principal) que es igual al ángulo que forma el eje de transmisión del polarizador con la dirección p.

Si llamamos a este ángulo P tenemos:

$$\theta = P \quad \epsilon = 0 \Rightarrow \chi_i = \operatorname{tg} P \quad (\text{I.22})$$

El estado de luz reflejada corresponde a luz circular:

$$\chi_o = \pm i \quad (\text{I.23})$$

Finalmente llegamos a la expresión:

$$\pm i \operatorname{tg} P = \operatorname{tg} \psi e^{i\Delta} \Rightarrow \operatorname{tg} P = \operatorname{tg} \psi; \quad \Delta = \pm \frac{\pi}{2} \quad (\text{I.24})$$

Con estos datos conocidos podemos ir a

$$\begin{aligned} \psi &= \psi(N, \phi) \\ \Delta &= \Delta(N, \phi) \end{aligned} \quad (\text{I.25})$$

y calcular las constantes ópticas invirtiendo estas dos ecuaciones.

I.4. INTERPRETACION DE LOS DATOS

Como hemos visto, las magnitudes que se determinan en un experimento de elipsometría están referidas a la forma de la elipse de polarización: ψ , Δ o en nuestro caso a la forma de incidir sobre el sistema (la muestra) para obtener luz circularmente polarizada (medimos ϕ , ψ).

Ahora el problema consiste en relacionar ϕ , ψ , Δ , que es lo medible en realidad, con las propiedades ópticas, la función dieléctrica, de nuestro sistema.

Para ello es necesario plantear un modelo que sea lo más realista posible y al mismo tiempo resulte suficientemente sencillo de aplicar.

En su forma más general, la función dieléctrica de un material es un tensor y tiene por tanto diferentes valores para cada dirección.

Los materiales que hemos estudiado son cristales semiconductores que presentan simetría cúbica, esto es, tienen tres direcciones equivalentes. Por tanto, en estos materiales la función dieléctrica tiene el mismo valor en las diferentes direcciones cristalográficas. Para estos materiales, la función dieléctrica es isótropa, es decir, es un escalar.

También, para materiales de alta pureza, es una buena aproximación considerar homogénea a la función dieléctrica.

Teniendo en cuenta estos puntos, el modelo más sencillo para interpretar los datos es el modelo de dos fases.

I.4.1. MODELO DE DOS FASES

Este modelo se representa en la figura I.3.

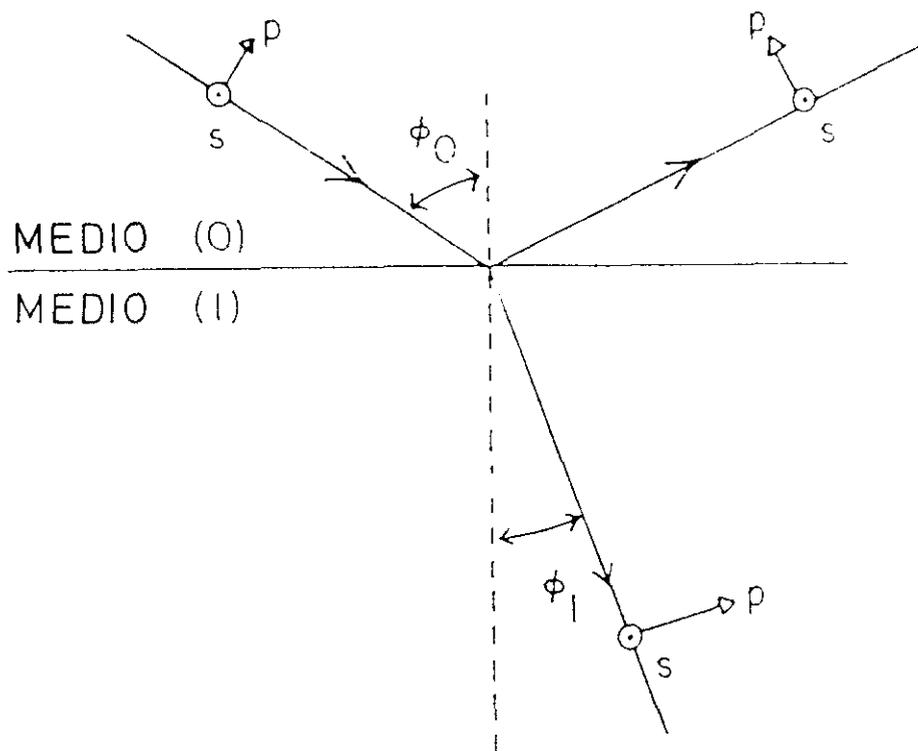


Figura I.3. Esquema del modelo de dos fases

Aquí consideramos que la luz se refleja en la intercara entre dos medios semiinfinitos (0 y 1), isótropos y homogéneos ópticamente con constantes ópticas N_0 y N_1 . Se debe suponer que la intercara es abrupta lo que conlleva un cambio abrupto en ella de las funciones ópticas.

En nuestro caso el medio 0 es el ambiente (aire) y el medio 1 es el semiconductor cuyo espesor debe ser mucho mayor que la penetración de la luz a través de él.

Aplicando las condiciones de continuidad de las componentes tangenciales del campo eléctrico y magnético a través de la intercara, se obtienen las relaciones entre las ondas reflejada e incidente (para las dos direcciones de polarización p y s) que son las llamadas ecuaciones de Fresnel⁽²⁾:

$$\frac{E_{rp}}{E_{ip}} = r_p = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \quad (\text{I.26})$$

$$\frac{E_{rs}}{E_{is}} = r_s = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad (\text{I.27})$$

r_p , r_s son los coeficientes de reflexión para luz polarizada p y s respectivamente.

Si usamos además la ley de Snell:

$$N_0 \text{sen} \phi_0 = N_1 \text{sen} \phi_1 \quad (\text{I.28})$$

Tenemos:

$$r_p = r_p(N_0, N_1, \phi_0) \quad (\text{I.29})$$

$$r_s = r_s(N_0, N_1, \phi_0) \quad (\text{I.30})$$

y teniendo en cuenta que

$$\text{tg } \psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (\text{I.31})$$

sustituyendo en esta expresión los valores de r_p y r_s :

$$\frac{N_1}{N_0} = \text{sen } \phi_0 \left[1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \text{tg}^2 \phi_0 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.32})$$

o puesto que $N_i^2 = \varepsilon_i$

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} = \text{sen}^2 \phi_0 \left[1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \text{tg}^2 \phi_0 \right] \quad (\text{I.33})$$

En nuestro caso:

el medio 0 es el aire con lo cual $N_0 = 1$, $\varepsilon_0 = 1$

Además hemos visto que $\Delta = \pi/2$

Nos queda entonces una expresión compleja equivalente a dos ecuaciones reales

independientes:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_r + i\varepsilon_i = \varepsilon_1(\psi, \phi_0) \quad (\text{I.34})$$

Operando a partir de la expresión (33):

$$\varepsilon_r = \text{sen}^2\phi_0 [1 + \text{tg}^2\phi_0 \cos 4\psi] \quad (\text{I.35})$$

$$\varepsilon_i = \text{sen}^2\phi_0 \text{tg}^2\phi_0 \text{sen} 4\psi \quad (\text{I.36})$$

I.4.2. MODELO DE TRES FASES

Debido a que en la superficie de los semiconductores al estar en contacto con el aire se forma una fina película de óxido, también es conveniente conocer de qué forma este hecho afecta a la medida y determinar qué modelo es más apropiado en este caso.

El modelo más sencillo que puede explicar esta situación es el llamado modelo de tres fases. En este modelo se tiene en cuenta el ambiente (0), una fina película (1) y el sustrato (2) y puede visualizarse en la figura I.4.

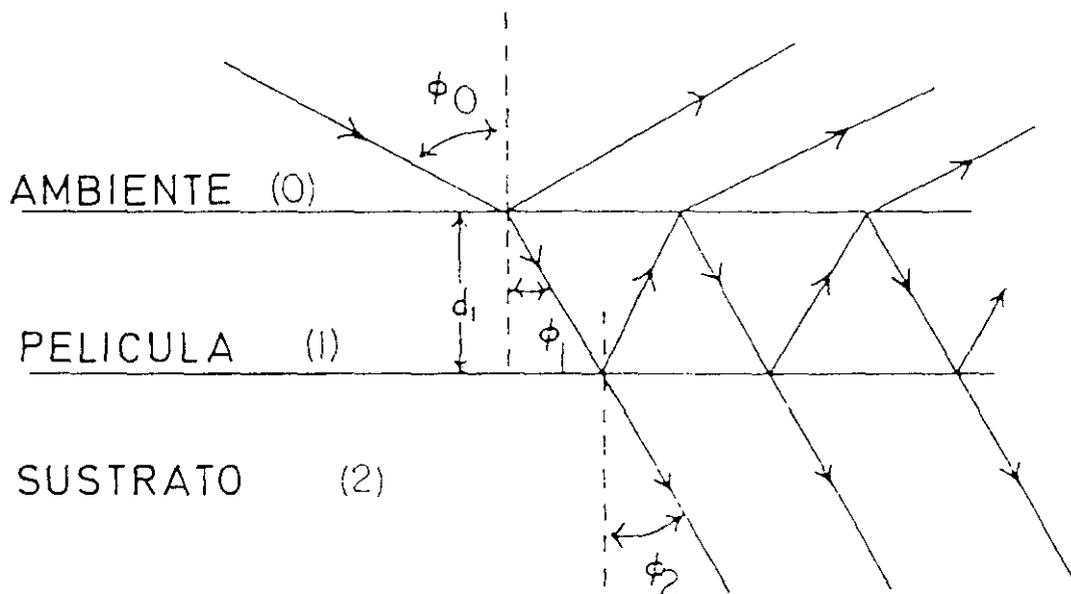


Figura I.4. Esquema del modelo de tres fases.

Modelos de multicapas son similares a éste con un desarrollo matemático más complejo.

Suponemos, como en el modelo de dos fases, que los medios son isótropos, homogéneos y que las intercaras entre los diferentes medios son abruptas y paralelas.

Lo que se observa es que la luz reflejada va a ser el resultado de las interferencias de la luz reflejada en la intercara 0-1 con múltiples reflexiones dentro de la película o medio 1.

La onda reflejada (para ambas polarizaciones p y s) es entonces una superposición de una serie infinita de ondas⁽²⁾:

$$R = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-i4\beta} + \dots \quad (\text{I.37})$$

donde r_{ij} es el coeficiente de reflexión entre los medios i,j

t_{ij} es el coeficiente de transmisión entre los medios i,j

β es el cambio de fase que experimenta la luz al atravesar la película o medio 1:

$$\beta = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} N_1 \cos \phi_1 \quad (\text{I.38})$$

La suma de la serie es:

$$R = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}e^{-i2\beta}}{1 - r_{10}r_{12}e^{-i2\beta}} \quad (\text{I.39})$$

Teniendo en cuenta que

$$r_{10} = -r_{01} \quad t_{01}t_{10} = 1 - r_{01}^2 \quad (\text{I.40})$$

entonces queda:

$$R = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}} \quad (\text{I.41})$$

Aplicando esta expresión a las componentes p y s de la luz polarizada se obtiene finalmente:

$$\rho = \text{tg} \psi e^{i\Delta} = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-i2\beta}} \times \frac{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-i2\beta}}{r_{01s} + r_{12s}e^{-i2\beta}} \quad (\text{I.42})$$

Entonces en este caso

$$\rho = \rho(N_0, N_1, N_2, d_1, \phi_0, \lambda) \quad (\text{I.43})$$

y al ser el medio 0 el aire, entonces $N_0 = 1$

$$\psi = \psi(n_1, k_1, d_1, n_2, k_2, \phi_0, \lambda) \quad (\text{I.44})$$

$$\Delta = \Delta(n_1, k_1, d_1, n_2, k_2, \phi_0, \lambda) \quad (\text{I.45})$$

Al tener dos ecuaciones podemos determinar dos parámetros:

- Si conocemos n_1, k_1, d_1 , podemos determinar las funciones ópticas del sustrato
- Si conocemos n_2, k_2 , y suponemos la película transparente, se puede determinar n_1 y su espesor d_1 .

Para poder calcular estos parámetros es necesario invertir las ecuaciones anteriores. En este caso, salvo situaciones muy particulares, no es posible la inversión de forma analítica y las ecuaciones deben resolverse de forma numérica.

Las muestras estudiadas en este trabajo son semiconductores que presentan en su superficie una capa de óxido de unos 30-40 Å de espesor. Por ello, para determinar las funciones ópticas exactas de los semiconductores sería necesario emplear el modelo de tres fases. Sin embargo, existen dificultades pues el espesor de óxido exacto es difícil de conocer y sus constantes ópticas sólo están determinadas para algunos materiales como GaAs^(7,8), GaP⁽⁸⁾, GaSb⁽⁸⁾ o InSb⁽⁹⁾.

Además, las posibles irregularidades que presentan algunas muestras en su superficie o la posible falta de intercaras abruptas entre la película de óxido y la superficie del semiconductor son magnitudes difíciles de cuantificar y de conocer su influencia en la exactitud de los datos en el modelo de tres fases.

A pesar de esto, al estar interesados en conocer no con exactitud las funciones ópticas de los materiales sino las transiciones energéticas de los diferentes puntos críticos, los problemas anteriores no son de gran importancia. Estos se pueden obviar, pues el efecto que produce la aparición de una capa de óxido en la determinación de las funciones ópticas siguiendo el modelo de dos fases sólo afecta ligeramente a los valores absolutos de las funciones ópticas manteniendo las formas de los espectros. Esto implica que no varía la aparición de cambios abruptos en las pendientes de los espectros de estas funciones ópticas, siendo estos rasgos la consecuencia de las transiciones entre bandas electrónicas del material.

Por ello, utilizaremos para interpretar los resultados el modelo de dos fases. Definiremos las funciones ópticas obtenidas de esta manera como "función pseudodieléctrica" lo cual significa que los datos no están corregidos por la presencia de capas de óxido o imperfecciones en la intercara óxido-semiconductor.

Para ilustrar cómo la presencia de capas muy finas en la superficie pueden detectarse y, a pesar de ello, cómo la forma de los espectros se ve

prácticamente inalterada, en la figura I.5 se presenta la función dieléctrica para GaAs despreciando la capa de óxido (modelo de dos fases) y teniéndola en cuenta con espesor igual a 30 Å (modelo de tres fases).

Una vez determinada experimentalmente la función dieléctrica, la determinación de los parámetros de las transiciones debe realizarse comparando los datos obtenidos con expresiones teóricas para la función dieléctrica.

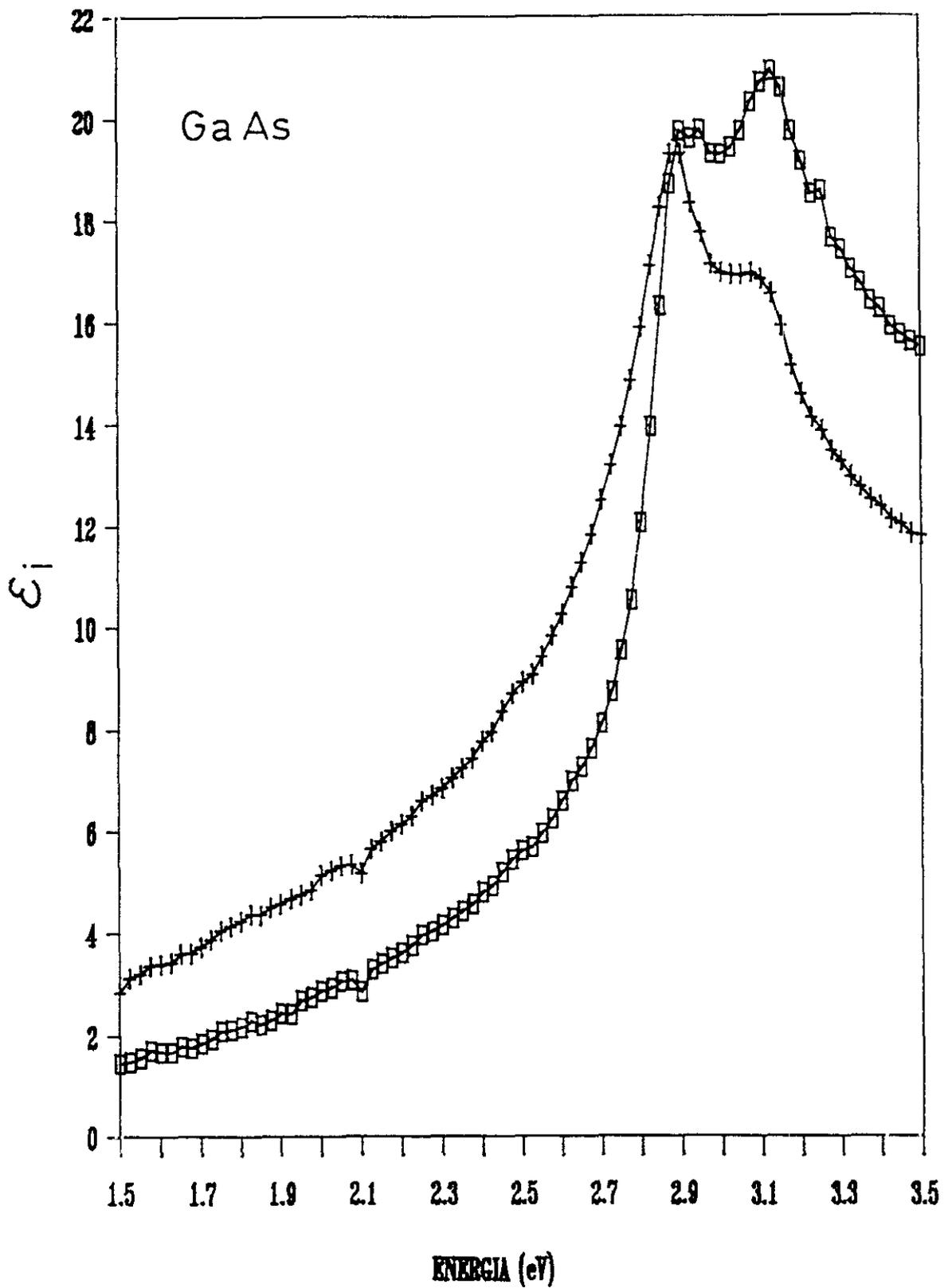


Figura I.5. Parte imaginaria (ϵ_i) de la función dieléctrica del GaAs. La línea de cruces fue obtenida suponiendo un modelo de dos fases (ambiente-GaAs). La línea de cuadrados fue obtenida suponiendo un modelo de tres fases (ambiente-30 Å de óxido-GaAs).

I.5. LA FUNCION DIELECTRICA

La función dieléctrica es la magnitud física que describe la respuesta lineal de un medio no magnético a la radiación electromagnética. Generalmente es un tensor dependiente de la frecuencia (o longitud de onda) de la radiación.

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{I.46})$$

ϵ es una magnitud compleja $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$

Las dos partes de ϵ no son independientes, sino que debido al principio de causalidad están conectadas por las relaciones de Kramers-Kronig⁽¹⁰⁾:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_i(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.47})$$

$$\epsilon_i(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_r(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I.48})$$

donde P es la parte principal de la integral de Cauchy.

Para materiales ópticamente isótropos, como por ejemplo cristales con simetría cubica, ϵ es un escalar.

El índice de refracción complejo N está relacionado con ε :

$$N^2 = \varepsilon \quad (\text{I.49})$$

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_r \quad (\text{I.50})$$

$$2nk = \varepsilon_i \quad (\text{I.51})$$

$$n = \left[\frac{\varepsilon_r + (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.52})$$

$$k = \left[\frac{-\varepsilon_r + (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.53})$$

I.6. ESTRUCTURA DE BANDAS Y PUNTOS CRITICOS

La función dieléctrica de un semiconductor está íntimamente relacionada con su estructura de bandas. Cambios abruptos en la pendiente de las partes real e imaginaria de ϵ como función de la energía corresponden a transiciones ópticas de los diferentes puntos críticos del material. En la figura I.6 se muestran las partes real e imaginaria de la función dieléctrica del GaAs⁽¹¹⁾, donde se indican las diferentes transiciones. Estas transiciones corresponden a los diferentes puntos críticos de la estructura de bandas que se muestra en la figura I.7 para el GaAs. Las estructuras de bandas para otros semiconductores III-V ofrecen gráficas similares⁽¹²⁾.

Debemos encontrar una expresión teórica para ϵ que dé cuenta de este comportamiento.

En la aproximación de un electrón^(13,14) se obtiene que la función dieléctrica es de la siguiente forma:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{1}{3\pi^2\omega} \sum_{c,v} \int_{BZ} \frac{d\vec{k} |P_{cv}(\vec{k})|^2}{E_{cv}^2 - (E + i\Gamma)^2} \quad (\text{I.54})$$

donde

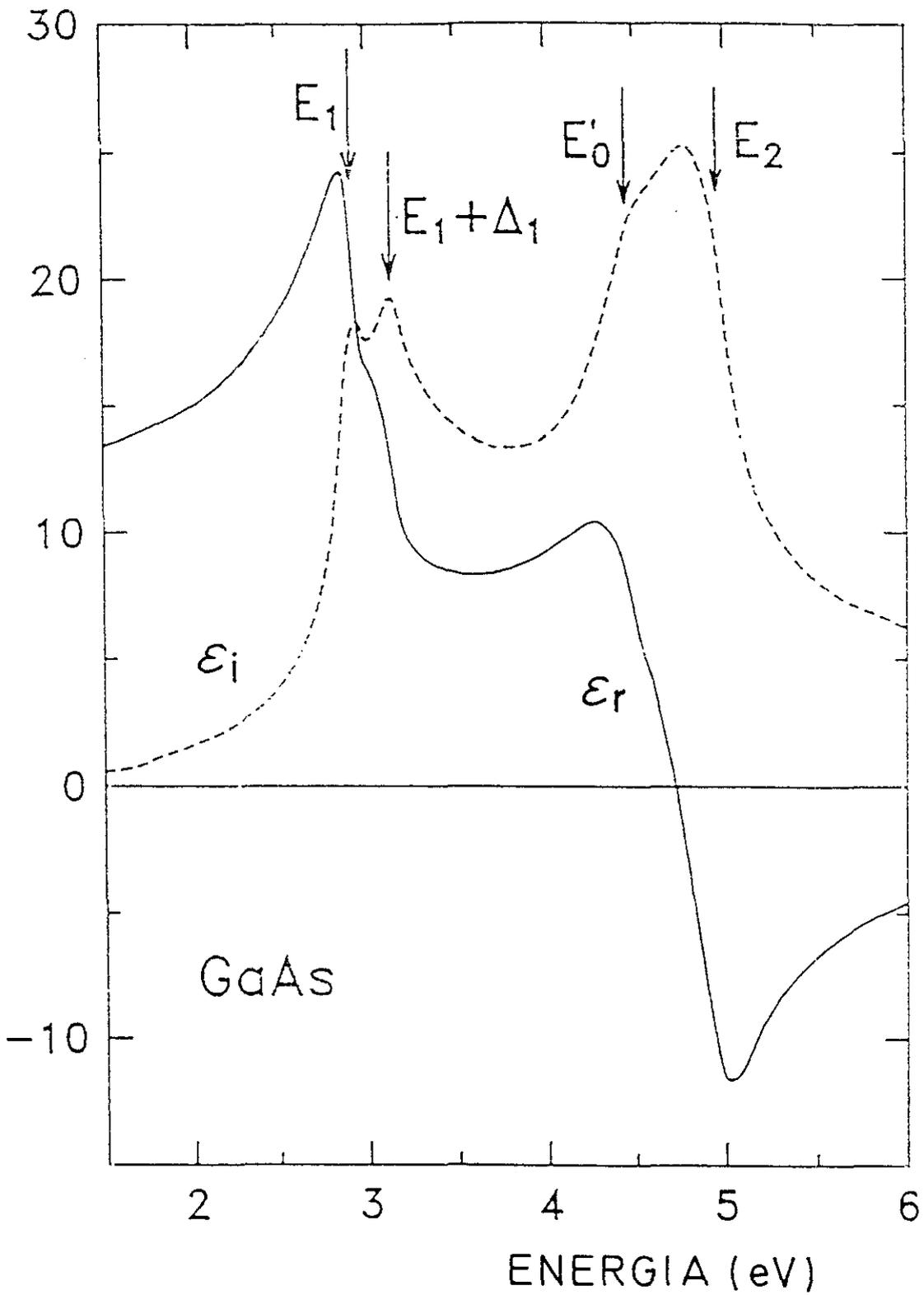


Figura I.6. Parte real (ϵ_r) y parte imaginaria (ϵ_i) de la función dieléctrica del GaAs a $T=300$ K. Con flechas están marcadas las diferentes transiciones ópticas directas.

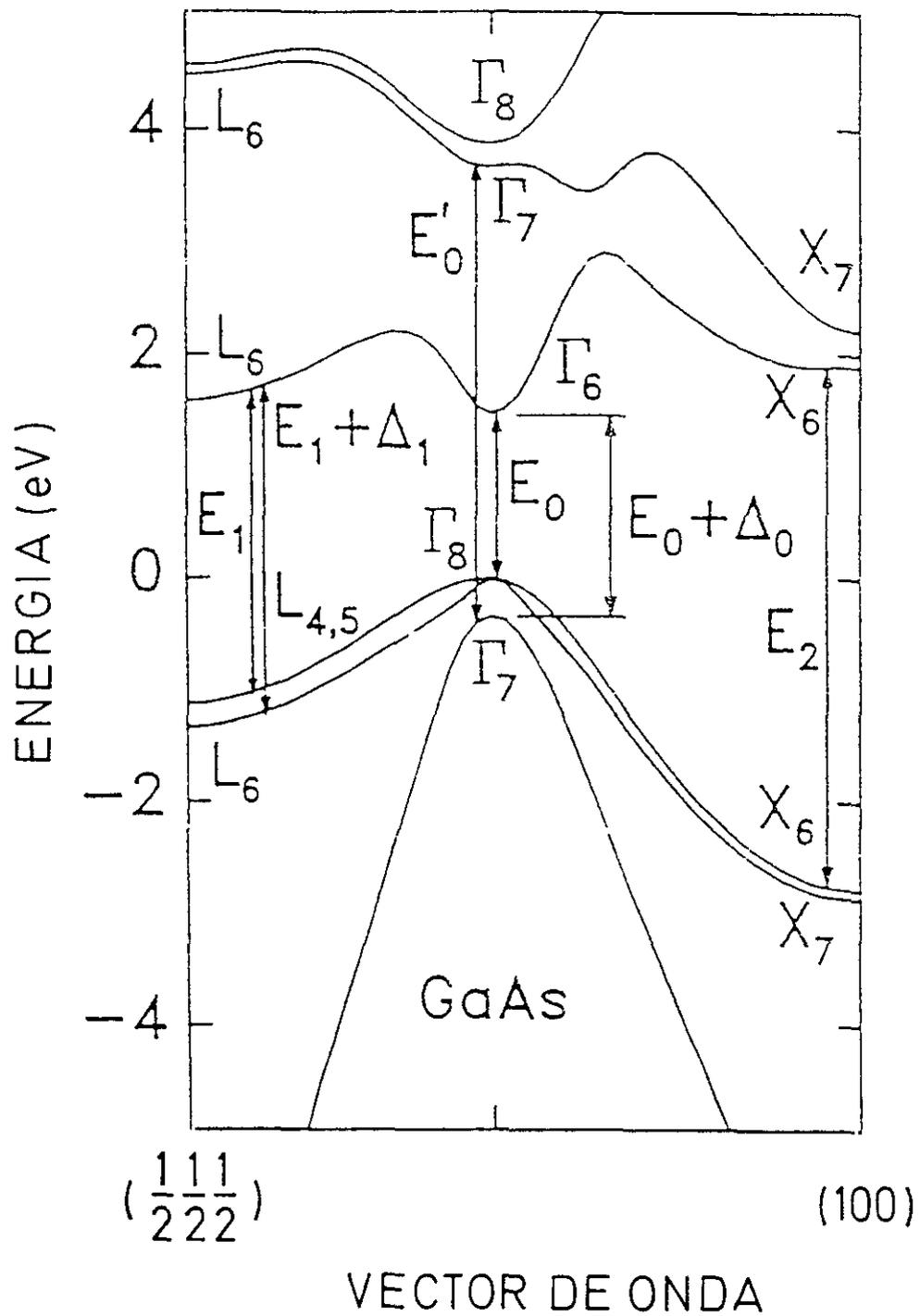


Figura I.7. Estructura de bandas y diferentes transiciones relativas a puntos críticos del GaAs.

P_{cv} es el elemento de matriz del momento entre los estados de la banda de conducción $\psi_c(\mathbf{k})$ y de la banda de valencia $\psi_v(\mathbf{k})$

$$E_{cv} = E_c - E_v ; \quad E_c = \hbar \omega_c ; \quad E_v = \hbar \omega_v \quad (\text{I.55})$$

La integral está extendida a los diferentes \mathbf{k} de la zona de Brillouin del material.

El sumatorio se extiende a los diferentes estados de la banda de conducción (c) y de valencia (v).

Debido a que el elemento de matriz P_{cv} en la aproximación dipolar sólo acopla estados con el mismo \mathbf{k} (en el esquema de zona reducida) vemos entonces que sólo se obtienen contribuciones a la función dieléctrica a partir de transiciones directas ($\Delta\mathbf{k}=0$) en el espacio de momentos. En este modelo se desprecian contribuciones a la función dieléctrica originadas en transiciones indirectas, las cuales son mucho menos probables por requerir la absorción o emisión de un fonón.

A partir de la expresión (I.54) se puede deducir la forma de la parte imaginaria ε_i :

$$\varepsilon_i(\omega) \propto J_{cv}(\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{S_\omega} \frac{ds}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_{cv}|} \quad (\text{I.56})$$

donde la integral se refiere a la superficie de energía constante $E_{cv} = E_c - E_v$.

Vemos entonces que ε_i es proporcional a la densidad de estados del semiconductor.

En esta expresión se observa claramente que ε_i va a presentar singularidades en el punto donde el gradiente de la energía de interbandas se anula:

$$|\nabla_{\vec{k}}(E_{cv})| = 0 \Rightarrow \nabla_{\vec{k}}[(E_c - E_v)] = 0 \quad (\text{I.57})$$

Los puntos que satisfacen la condición anterior son precisamente los puntos críticos del material o singularidades de Van Hove⁽¹⁵⁾.

Existen dos tipos de puntos críticos:

$$i) \quad \nabla_{\vec{k}}E_c = \nabla_{\vec{k}}E_v = 0 \quad (\text{I.58})$$

$$ii) \quad \nabla_{\vec{k}}E_c = \nabla_{\vec{k}}E_v \neq 0 \quad (\text{I.59})$$

El primer tipo de puntos críticos se da por razones de simetría en $\mathbf{k}=0$ y en otros puntos que corresponden al borde de la zona de Brillouin en diferentes direcciones.

El segundo tipo se obtiene cuando alguna(s) de las componentes de $\nabla_{\vec{k}}E_c$ y $\nabla_{\vec{k}}E_v$ son distintas de cero, pero son iguales entre sí en algún punto particular. Corresponden habitualmente a líneas de alta simetría en la estructura de bandas.

Alrededor de un punto crítico, la relación de dispersión para la diferencia de energía entre bandas se puede aproximar en serie de Taylor por la siguiente expresión:

$$E_{cv}(\vec{k}) = E_g + \frac{k_x^2}{2m_x} + \frac{k_y^2}{2\bar{m}_y} + \frac{k_z^2}{2m_z} \quad (\text{I.60})$$

donde $E_{cv}(\mathbf{k}) = E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})$

$$\frac{1}{m_i} = \frac{\partial^2 E_{cv}(\vec{k})}{\partial k_i^2} \quad (\text{I.61})$$

m_i es la masa reducida interbanda del electrón y del hueco

$$\frac{1}{m_i} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (\text{I.62})$$

I.6.1. TIPOS DE PUNTOS CRITICOS

Puede ocurrir que una o más de estas masas efectivas tengan un valor mucho mayor que las demás, pudiéndose aproximar a infinito. El número de masas con valores próximos a infinito determina la dimensión del punto crítico.

Si las tres masas son finitas el punto es tridimensional (3D)

En este caso existen cuatro tipos de puntos:

- Si las tres masas son negativas, el punto es un mínimo M_0
- Si una o dos son negativas, es un punto de silla M_1 , M_2 , respectivamente
- Si las tres masas son positivas, es un máximo M_3

Si existen sólo dos masas finitas, el punto es bidimensional (2D)

En este caso existen tres tipos de puntos:

- Si las dos masas son negativas, el punto es un mínimo M_0
- Si sólo una de ellas es negativa, es un punto de silla M_1
- Si las dos masas son positivas, el punto es un máximo M_2

Si solamente hay una masa finita, el punto es unidimensional (1D)

En este caso existen sólo dos tipos de puntos:

- Si la masa es negativa, el punto es un mínimo
- Si la masa es positiva, el punto es un máximo

Si aplicamos la relación de dispersión a la expresión de la función dieléctrica, obtenemos que ε alrededor de un punto crítico se puede aproximar por las siguientes expresiones⁽¹³⁾:

$$\varepsilon \propto (E - E_g + i\Gamma)^{-1/2} e^{i(k-1)\pi/2} \quad 1D \quad (\text{I.63})$$

con $k = 0$ para un mínimo

con $k = 1$ para un máximo

$$\varepsilon \propto \ln(E - E_g + i\Gamma) e^{ik\pi/2} \quad 2D \quad (\text{I.64})$$

con $k = j$ para un punto M_j , $j = 0, 1, 2$

$$\varepsilon \propto (E - E_g + i\Gamma)^{1/2} e^{i(k-1)\pi/2} \quad 3D \quad (\text{I.65})$$

con $k = j$ para un punto M_j , $j = 0, 1, 2, 3$

Comparando estas expresiones teóricas con los datos experimentales se pueden obtener los parámetros que describen un punto crítico. Pero es posible que, debido a efectos excitónicos o a que una determinada transición sea mezcla de varios tipos de puntos críticos, las expresiones teóricas de ε no ajusten perfectamente con los resultados experimentales. Para solventar este problema, estos efectos se incorporan a la expresión teórica de ε multiplicándola por una

fase que puede tomarse como nuevo parámetro que ajustar. Así la expresión general de ε sería:

$$\varepsilon = A + B(E - E_g + i\Gamma)^m e^{i\phi} \quad (\text{I.66})$$

Debido a que los espectros de la función dieléctrica ofrecen rasgos tales como picos poco abruptos y cambios de pendiente poco pronunciados, la rutina general consiste en derivar numéricamente los espectros experimentales para proceder posteriormente a su ajuste. En este trabajo hemos procedido a derivar dos veces los espectros experimentales. Debido a que el proceso de diferenciación numérica introduce ruido, la práctica general consiste en realizar un "suavizado" de los espectros mediante sencillos algoritmos consistentes en convoluciones que pueden encontrarse en la literatura^(16,17). Este método debe aplicarse teniendo cuidado de que en el proceso no se vea afectada la forma del espectro.

Tras realizar el ajuste se obtienen una serie de parámetros que definen el punto crítico correspondiente a la transición:

E_g energía de la transición

Γ parámetro de anchura

ϕ fase, refleja mezcla de puntos críticos o carácter excitónico

m exponente, dimensionalidad del punto crítico

Como hemos visto más arriba, el hecho de despreciar la capa de óxido existente en la superficie del semiconductor implica que el espectro de ϵ que obtenemos sea diferente que el real. Interesa por tanto conocer, a la hora de comparar los datos experimentales con las expresiones teóricas, si se ve afectado algún parámetro importante que se determine en el ajuste.

Se ha observado⁽¹⁸⁾ que el hecho de despreciar las capas de óxido no afecta significativamente a ningún parámetro excepto la fase que sí varía ligeramente. Como muestra puede observarse en la figura I.8 la segunda derivada de la ϵ_i de un espectro de GaP junto con el ajuste teórico en dos casos: i) suponiendo un modelo de dos fases (despreciando la capa de óxido) y ii) aplicando el modelo de tres fases, teniendo en cuenta una capa de óxido de GaP de 30 Å de espesor cuyas constantes ópticas fueron tomadas de la literatura⁽⁸⁾.

En los ajustes realizados para los dos espectros se han mantenido los mismos parámetros tales como energía, factor de ensanchamiento, amplitud y exponente, variando solamente la fase.

Estos resultados confirman como buena aproximación el hecho de despreciar la capa de óxido para realizar el estudio de las energías de las transiciones.

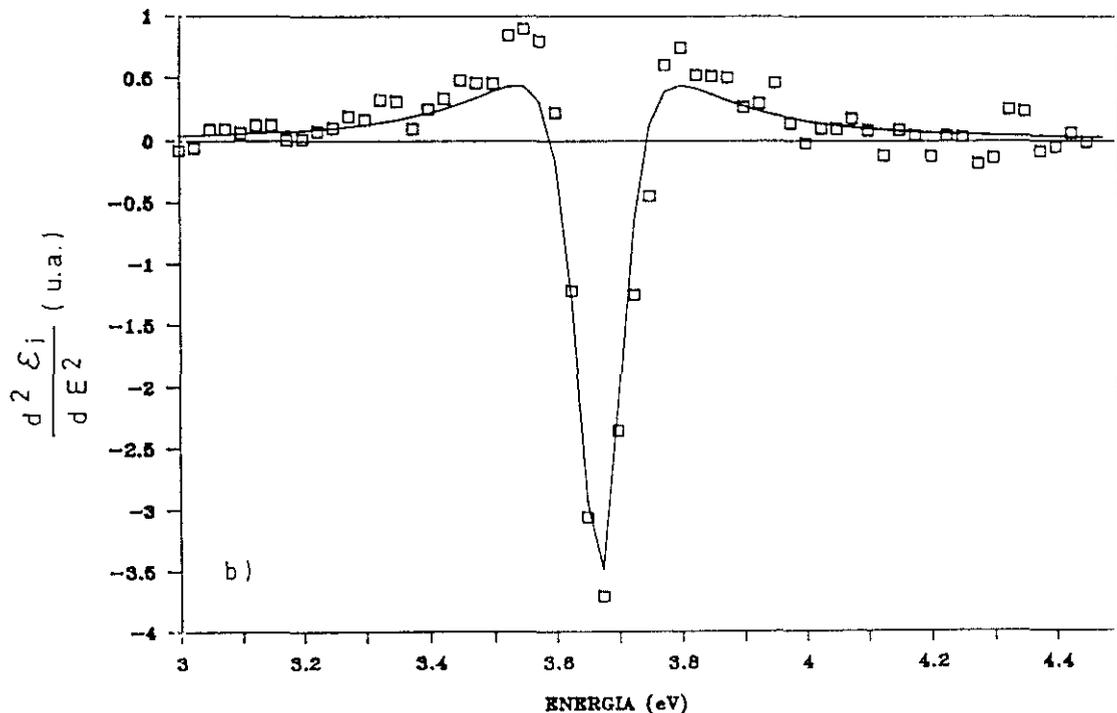
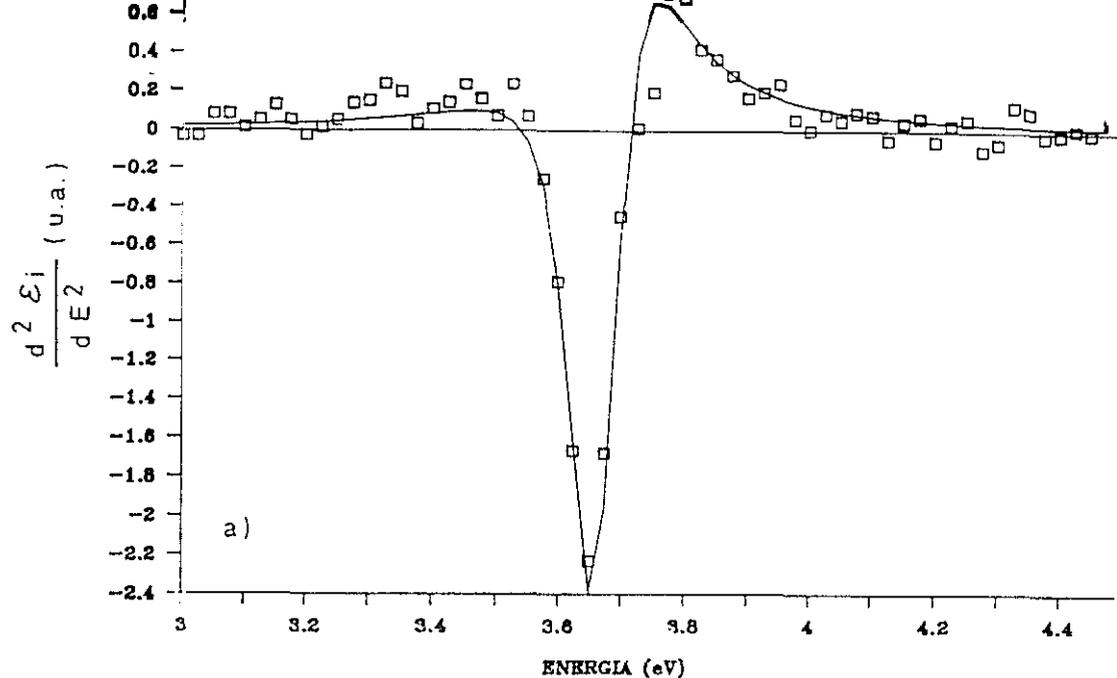


Figura I.8. Segunda derivada respecto de la energía de la parte imaginaria de la función dieléctrica ($d^2\varepsilon_i/dE^2$) (cuadrados) y ajuste teórico para un punto crítico 2D (línea continua) para una muestra de GaP. En el espectro (a), ε_i fue obtenida mediante un modelo de dos fases (ambiente-GaP). En el espectro (b), ε_i fue obtenida mediante un modelo de tres fases (ambiente-30 Å de óxido-GaP). Los parámetros usados para el ajuste fueron: en ambos espectros se mantuvo la misma amplitud C , $E_g = 3.67$ eV, $\Gamma = 75$ meV.

En el espectro (a) $\phi = 125^\circ$; en el espectro (b) $\phi = 90^\circ$.

I.7. MONTAJE EXPERIMENTAL

El montaje utilizado corresponde al esquematizado en la figura I.9 y está basado con pequeñas modificaciones en el descrito en la referencia 19.

Como fuente luminosa se utiliza generalmente una lámpara de Xe de 150 W de potencia. Su fuente de alimentación produce la descarga del gas mediante un pico de voltaje comprendido entre 20 y 30 kV. Tras producirse el encendido, la fuente suministra un voltaje de 90 V con corriente de 7.5 A.

La luz es enfocada mediante una lente de F_2Ca a la rendija de un monocromador SPEX de 0.3 m de focal. Este monocromador dispone de un conjunto de redes con el blaze dispuesto a diferentes longitudes de onda que cubren la mayor parte del espectro.

La luz monocromática es colimada mediante una lente de F_2Ca sobre la muestra tras atravesar un polarizador lineal. Este polarizador está acoplado a un tornillo micrométrico que permite girar su azimut con una precisión mejor que cinco centésimas de grado.

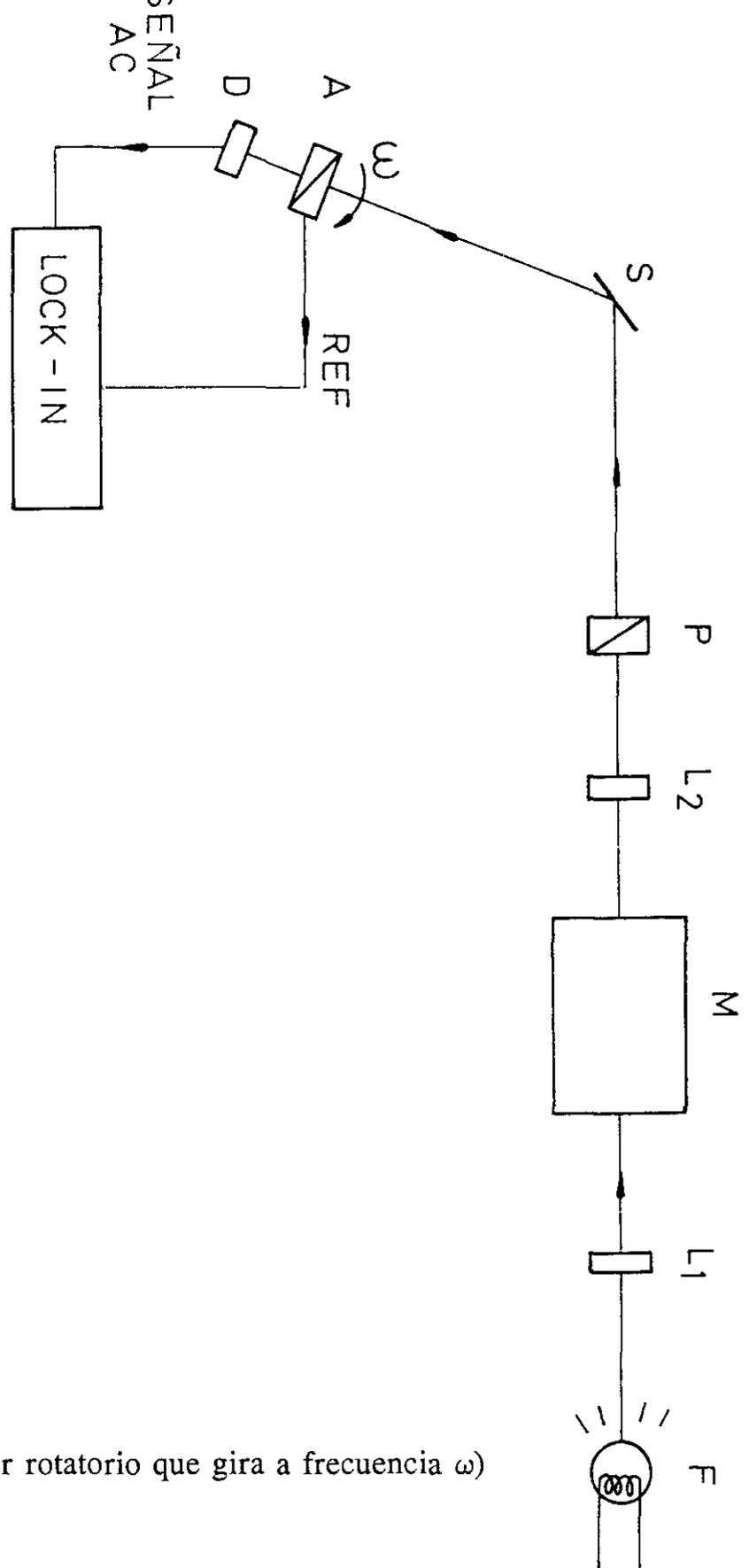
La luz, tras reflejarse en la superficie de la muestra incide sobre el polarizador rotatorio sin atravesar ningún otro componente óptico como lente o ventana para evitar que se pudiera inducir en ella un cambio en su estado de polarización.

El polarizador rotatorio o analizador está introducido en una carcasa.

Mediante un sistema de poleas puede girar a diferentes frecuencias. Solidario con él existe un sistema de aspas que cortan y dejan pasar alternativamente la luz a una fotocélula. Esto produce una onda cuadrada de frecuencia idéntica a la del giro del polarizador que es utilizada como señal de referencia.

Tras el analizador se encuentra como detector un fotodiodo de Si. La señal detectada es posteriormente aumentada por un amplificador de corriente alimentado con una fuente de ± 15 V. Esta señal, junto con la señal de referencia es llevada a un detector en fase síncrono (lock-in). En el lock-in se monitoriza la salida y se va variando ψ y ϕ tal como se describió más arriba hasta que esta señal de salida es igual a cero.

Todo el sistema óptico se encuentra montado en un goniómetro que permite medir el ángulo de incidencia de la luz con una precisión mejor que cinco centésimas de grado. La fuente, el monocromador, las lentes y el polarizador se encuentran en un banco fijo. El analizador y el detector se encuentran en un banco móvil que gira un ángulo doble de lo que gira la muestra. De esta forma la luz reflejada siempre incide en el detector.



- F = fuente de luz
- L_1, L_2 = lentes
- M = monocromador
- P = polarizador
- S = muestra
- A = analizador (polarizador rotatorio que gira a frecuencia ω)
- D = detector

Figura I.9. Esquema del elipsómetro espectral

II. ESPECTROSCOPIAS DE MODULACION

II.1. INTRODUCCION

Las espectroscopías de modulación constituyen un conjunto de técnicas de caracterización en las cuales la respuesta óptica de un material se modifica mediante la aplicación de una perturbación de forma periódica^(13,20,21,22).

La aplicación de esta idea a las técnicas de reflectancia conduce a la aparición de una serie de técnicas conocidas como reflectancias de modulación. Los espectros obtenidos por estas técnicas tienen la característica de ser proporcionales a la derivada respecto del parámetro perturbador de los espectros absolutos de reflectancia. Las variaciones de reflectancia en un material inducidas mediante la aplicación de una perturbación son muy pequeñas comparadas con la reflectancia ($\Delta R/R \sim 10^{-4}$). Pero la posibilidad de aplicar esta perturbación de forma periódica produce que la luz reflejada por el material tiene dos componentes, una continua $R(\text{dc})$ y otra alterna $\Delta R(\text{ac})$. Aunque esta última es muy pequeña, puede llegar a separarse de la otra mediante la utilización de un detector síncrono (lock-in) que no es sensible a la componente continua.

La reflectancia de un material depende de sus funciones ópticas (índice de refracción complejo o constante dieléctrica), siendo éstas a su vez funciones de

la energía de la radiación incidente. Estas funciones, y por tanto la reflectancia, presentan ligeros cambios de pendiente alrededor de los diferentes puntos críticos correspondientes a transiciones ópticas directas en el espacio de momentos de la zona de Brillouin. Sin embargo, estos rasgos espectrales presentan una estructura poco pronunciada o son demasiado anchos en los espectros absolutos de reflectancia como para obtener de forma precisa las energías de las transiciones.

En cambio, mediante la utilización de reflectancias de modulación, estos rasgos espectrales son resaltados y los efectos de fondo, que no dan información significativa, son suprimidos. De esta forma se obtienen espectros con estructuras abruptas y bien definidas alrededor de los diferentes puntos críticos, llegándose incluso a observar estructuras que eran totalmente imperceptibles en los espectros de reflectancia o a resolver estructuras que en los espectros de reflectancia estaban confundidas en un solo pico. Para ilustrar este punto, en la figura II.1 se muestran los espectros de reflectancia y electrorreflectancia (modulación a través de la aplicación de un campo eléctrico) para el GaAs⁽²⁰⁾. Se observan las diferentes transiciones correspondientes a diferentes puntos críticos de la estructura de bandas.

La naturaleza de tipo derivativo de estas técnicas hace que incluso a temperatura ambiente se obtengan estructuras abruptas, lo cual constituye una considerable ventaja a la hora de aplicar estas técnicas a la caracterización de

materiales.

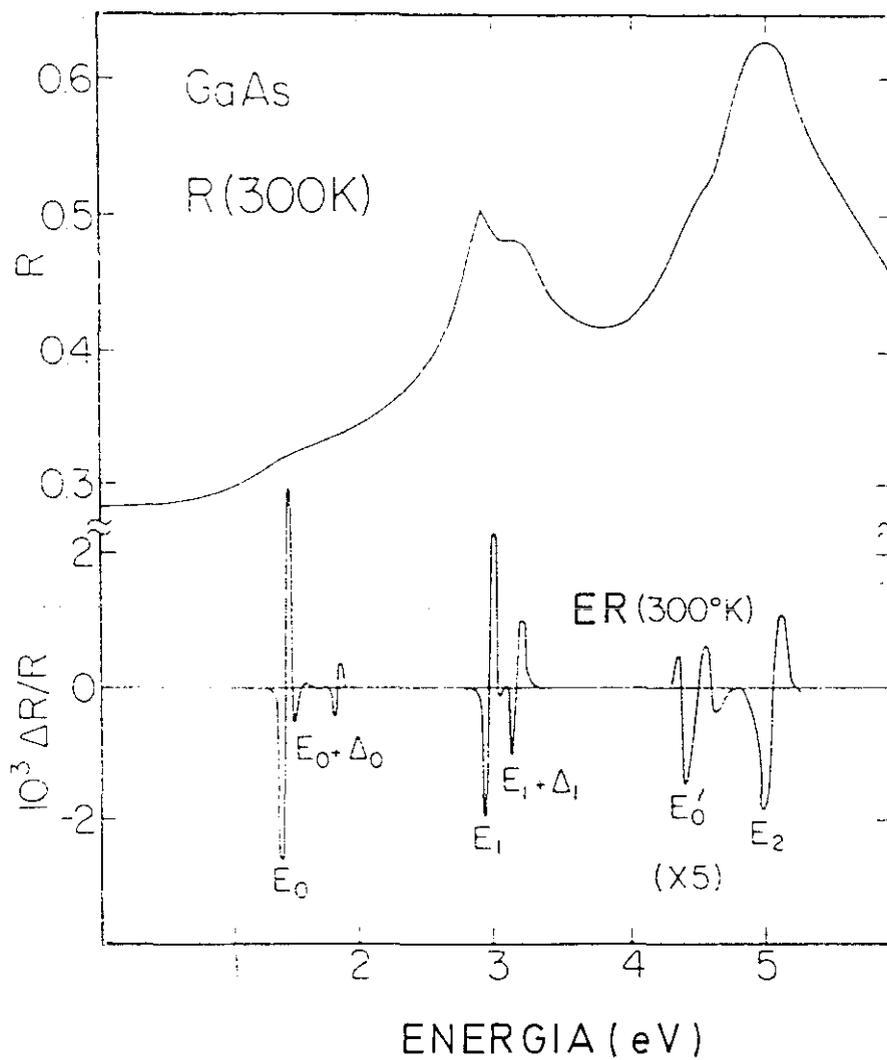


Figura II.1. Espectro de reflectancia (R) y de electrorreflectancia (ER) para GaAs. Se muestran las distintas transiciones.

Debido a que estas técnicas están íntimamente relacionadas con procesos de absorción, su utilización permite conocer las energías de un amplio conjunto de

transiciones ópticas directas en el espacio de momentos ($E_0, E_0 + \Delta_0, E_1, E_1 + \Delta_1, E_0', E_2$), es decir, incluso transiciones directas por encima del gap fundamental del material, que no son radiativas y, por tanto, difíciles de detectar por otro tipo de métodos.

Además, las técnicas de modulación no sólo dan información sobre las energías de transiciones relativas a puntos críticos, sino que ofrecen la posibilidad de conocer otros parámetros tales como: fase, amplitud (relacionada con la probabilidad de transición), anchura, tipo de punto crítico. Por todo esto, estas técnicas constituyen una poderosa herramienta para el conocimiento de la estructura de bandas del material.

II.2. TEORIA

La respuesta óptica de un material viene determinada por sus constantes ópticas que son funciones de la energía:

$$N = n + ik ; \quad N^2 = \varepsilon ; \quad N = N(E) \quad (\text{II.1})$$

N = índice de refracción complejo

n = índice de refracción

k = coeficiente de extinción

ε = constante dieléctrica

ε_r = parte real de la constante dieléctrica

ε_i = parte imaginaria de la constante dieléctrica

Estas funciones de la energía (o de la longitud de onda), como hemos visto en el capítulo de elipsometría, presentan alrededor de la energía correspondiente a cada uno de los puntos críticos de la estructura de bandas (singularidades de Van Hove) cambios más o menos abruptos de pendiente dependiendo del tipo de punto crítico.

Una magnitud medible del material es su reflectancia, la cual tiene forma similar a las constantes ópticas.

Cuando la luz incide sobre la superficie del semiconductor, suponiendo que

el ambiente y el semiconductor son medios homogéneos y que la intercara es abrupta, se obtiene a partir de las ecuaciones de Fresnel⁽²⁾ y para incidencia normal en la intercara entre un medio y el ambiente (a) la siguiente expresión:

$$R = \left| \frac{(N - N_a)}{(N + N_a)} \right|^2 \quad (\text{II.2})$$

A partir de esta expresión, tomando incrementos se obtiene:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left(\frac{2n_a \Delta \epsilon}{n(\epsilon - \epsilon_a)} \right) = \quad (\text{II.3})$$

$$\text{Re}[(\alpha - i\beta)\Delta\epsilon] = \alpha \Delta\epsilon_r + \beta \Delta\epsilon_i$$

α , β son llamados los coeficientes de Seraphin⁽²³⁾, y son funciones de las constantes ópticas del semiconductor y del ambiente. En la figura II.2 se muestran estas cantidades para GaAs⁽²⁴⁾ (en contacto con el aire). Los diferentes semiconductores III-V tienen formas parecidas para α , β . En estos materiales normalmente $\beta=0$ alrededor del borde de absorción (transición E_0), con lo que se obtiene:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \Delta\epsilon_r \quad (\text{II.4})$$

En un experimento de reflectancia de modulación, la cantidad medida es $\Delta R/R$, que se puede relacionar con las constantes ópticas del semiconductor y

del ambiente por las expresiones anteriores. De éstas se deducen que es necesario conocer cómo es la variación de la constante dieléctrica $\Delta\epsilon$.

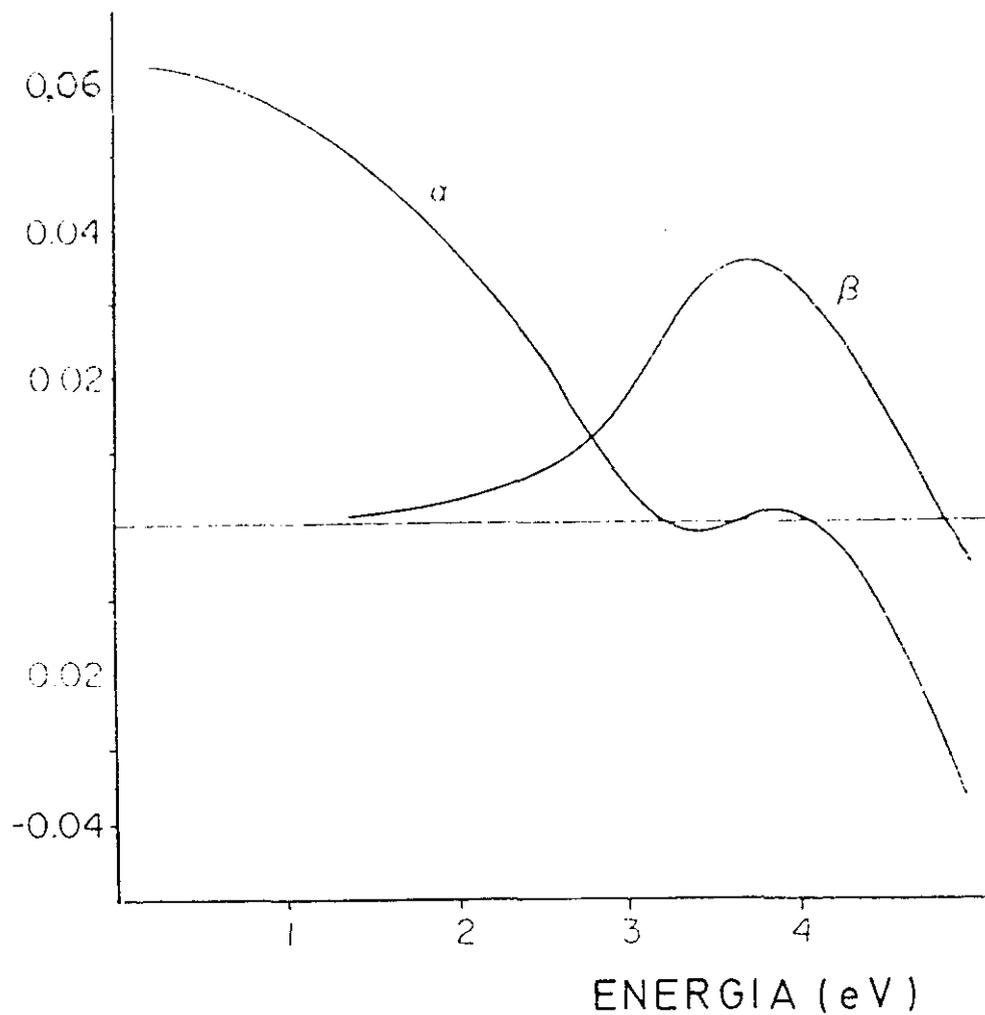


Figura II.2. Coeficientes de Seraphin (α , β) del GaAs.

En el modelo de un electrón^(13,14), la constante dieléctrica se puede aproximar en las cercanías de un punto crítico por una de las expresiones (I.63, I.64, I.65) del capítulo de elipsometría:

$$\epsilon = A + B(E - E_g + i\Gamma)^m \quad (\text{II.5})$$

En la expresión para la constante dieléctrica, el factor que produce la singularidad o estructura abrupta $B(E - E_g + i\Gamma)^m$, suele estar enmascarado por el término constante A . Esto constituye un problema, porque mientras que puntos críticos bidimensionales (E_1, E_2) producen picos en los espectros de reflectancia, los puntos críticos tridimensionales (como suelen ser los bordes fundamentales de absorción) sólo producen ligeros cambios de pendiente en los espectros de reflectancia.

Perturbando el material modificando un parámetro P , se logra realzar la estructura alrededor de los puntos críticos, pues entonces la constante dieléctrica varía con la perturbación. Si ésta es pequeña se tiene en primera aproximación:

$$\Delta \epsilon = \epsilon(P) - \epsilon(0) = \frac{\partial \epsilon}{\partial P} P \quad (\text{II.6})$$

siendo

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial P} = \frac{\partial [B(E - E_g + i\Gamma)^m]}{\partial P} \quad (\text{II.7})$$

En esta expresión se observa la ventaja de la modulación al ser un método derivativo. El término constante A ha desaparecido y entonces cobran importancia solamente términos donde está incluida la singularidad.

Vemos entonces que el parámetro perturbador puede variar la constante dieléctrica de dos maneras:

-Afectando a la energía E (modulación intrínseca)

-Afectando a las propiedades del material B, E_g , Γ (modulación extrínseca).

II.3. TIPOS DE ESPECTROSCOPIAS DE MODULACION

Como hemos visto, las espectroscopías de modulación se dividen en los dos tipos siguientes:

-Intrínsecas o de modulación interna, cuando la perturbación afecta al sistema de medida, como la modulación en longitudes de onda (en energías). Este tipo de modulación no afecta a las propiedades ópticas del material. La variación de la función dieléctrica queda de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial P} = \frac{\partial \epsilon}{\partial E} = Bm(E - E_g + i\Gamma)^{m-1} \quad (\text{II.8})$$

-Extrínsecas o de modulación externa, cuando la perturbación modifica algún parámetro del material (intensidad, energía o parámetro de anchura de la transición) y varía por tanto su respuesta óptica. El parámetro perturbador puede ser una tensión (piezorreflectancia), un campo eléctrico (electrorreflectancia y fotorreflectancia), un campo magnético (magnetorreflectancia), temperatura (termorreflectancia). Se obtiene entonces la siguiente expresión:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial P} = \left[\frac{\partial \epsilon}{\partial E_g} \frac{\partial E_g}{\partial P} + \frac{\partial \epsilon}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial P} + \frac{\partial \epsilon}{\partial \Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial P} \right] P \quad (\text{II.9})$$

Aunque las técnicas extrínsecas son más fáciles de llevar a cabo de forma experimental, los resultados son más complicados en su interpretación teórica, pues no sólo intervienen las constantes ópticas del material sino también el efecto de la perturbación sobre aquéllas. Un problema importante es conocer cuándo la perturbación es lo suficientemente pequeña como para suponer que el material no se vea afectado de forma apreciable.

A continuación vamos a describir las técnicas de modulación que hemos utilizado: piezorreflectancia, electrorreflectancia y fotorreflectancia.

II.4. PIEZORREFLECTANCIA

La piezorreflectancia (PzR) es una reflectancia de modulación extrínseca que consiste en la detección de las variaciones relativas de reflectancia que experimenta un material al aplicarle de forma periódica una tensión⁽¹³⁾. Este tipo de modulación conserva la simetría traslacional del cristal por lo que sólo siguen siendo permitidas (en la aproximación dipolar) aquellas transiciones con $\Delta k=0$, ya que el único efecto de la tensión consiste en modificar las energías de las transiciones correspondientes a los diferentes puntos críticos. Esto se traduce en que, tras la perturbación, la forma de la constante dieléctrica sigue siendo la misma como se muestra en la figura II.3. Si tenemos en cuenta que el parámetro del material que se ve más afectado por la aplicación de una tensión es la energía de sus transiciones, se obtiene que las variaciones relativas de reflectancia son proporcionales a la primera derivada de la constante dieléctrica respecto de la tensión. Por ello esta técnica está considerada como de "primera derivada". En el sistema experimental que hemos utilizado, como se verá en detalle más adelante, la tensión aplicada es una tensión biaxial en el plano de crecimiento. De forma rigurosa, esta tensión sí rompe la simetría del cristal si éste es un semiconductor binario o aleación ternaria semiconductor, por lo que en rigor lo explicado no es válido. (En cambio en superredes, la simetría no se rompe a causa de la tensión pues ya está rota debido a la propia

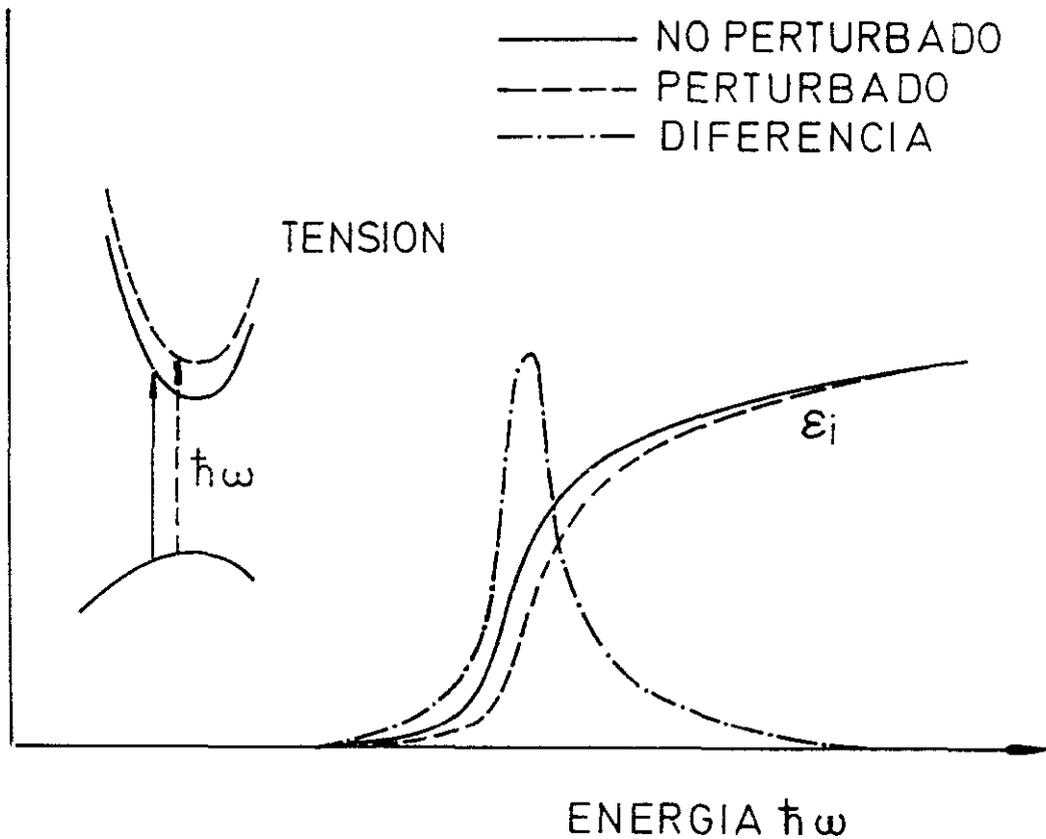


Figura II.3. Cambio producido en la parte imaginaria de la función dieléctrica (ϵ_i) debido a un proceso de modulación de "primera derivada" que conserva la periodicidad de la red o simetría traslacional (tensión). A la izquierda se muestra el efecto de la perturbación sobre la estructura de bandas y las transiciones ópticas.

estructura de la superred). Sin embargo, debido a que la tensión aplicada es muy pequeña, podemos suponer que la simetría no se rompe. Esto es razonable puesto que en semiconductores binarios como el GaAs no hemos observado desdoblamiento entre transiciones correspondientes a las bandas del hueco pesado y del hueco ligero, lo cual debería ocurrir si la simetría fuera rota.

Si llamamos X a la tensión, como la constante dieléctrica es función de la tensión a través de la dependencia de la energía de la transición con la tensión entonces a partir de la expresión (II.9), despreciando los términos $\partial B/\partial X$ y $\partial \Gamma/\partial X$ tenemos que:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial X} X = \frac{\partial \epsilon}{\partial E_g} \frac{\partial E_g}{\partial X} X = -Bm(E - E_g + i\Gamma)^{m-1} \frac{\partial E_g}{\partial X} X \quad (\text{II.10})$$

siendo X la tensión aplicada.

La intensidad de la transición en un espectro de PzR vendrá entonces afectada por el factor $\partial E_g/\partial X$, es decir por la variación de la energía de la transición con la tensión. Este hecho puede ser utilizado para identificar las diferentes transiciones que pueden aparecer en el espectro de un material si se conoce su evolución con la tensión. Un ejemplo de ello está en sistemas de pozo cuántico (superredes) donde se observan generalmente alrededor del borde de absorción transiciones correspondientes al hueco pesado y al hueco ligero. En materiales que llevan dentro una tensión, la posición de estos dos niveles puede no estar bien definida y mediante esta técnica pueden llegar a identificarse.

Para aclarar este punto, en la figura II.4 se muestran dos espectros obtenidos a $T=80$ K de una superred de $(\text{GaAs})_7(\text{AlAs})_7$ donde los subíndices indican el número de monocapas, donde una monocapa corresponde a la mitad del parámetro de red. El espectro (a) fue obtenido mediante diferenciación numérica respecto de la energía (o longitud de onda) de la reflectancia absoluta de la

muestra. El espectro (b) es un espectro de PzR.

El espectro de derivada de reflectancia es proporcional a $\partial\varepsilon/\partial X$, mientras que el de PzR lo es a la expresión:

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial X} X = \frac{\partial\varepsilon}{\partial E_g} \frac{\partial E_g}{\partial X} X = -\frac{\partial\varepsilon}{\partial E} \frac{\partial E_g}{\partial X} X \quad (\text{II.11})$$

Como se ve a partir de estas expresiones, la forma de los dos espectros es idéntica como se observa experimentalmente. La única diferencia es las distintas relaciones que existen entre las intensidades relativas de las transiciones correspondientes al hueco pesado y al hueco ligero.

En el caso del espectro de la derivada de reflectancia, las amplitudes de cada transición son proporcionales a su probabilidad. Por razones de simetría⁽²⁵⁾, la transición correspondiente al hueco pesado es más probable que la misma del hueco ligero, lo cual queda confirmado al observar este espectro.

Por el contrario, en PzR la amplitud de la transición se ve afectada por el factor que es proporcional a la variación de la energía de la transición con la tensión. Este factor es mayor para las transiciones que involucren huecos ligeros⁽²⁶⁾, lo cual se traduce en un aumento relativo de la intensidad de esta transición frente a la del hueco pesado como puede observarse en el espectro de PzR.

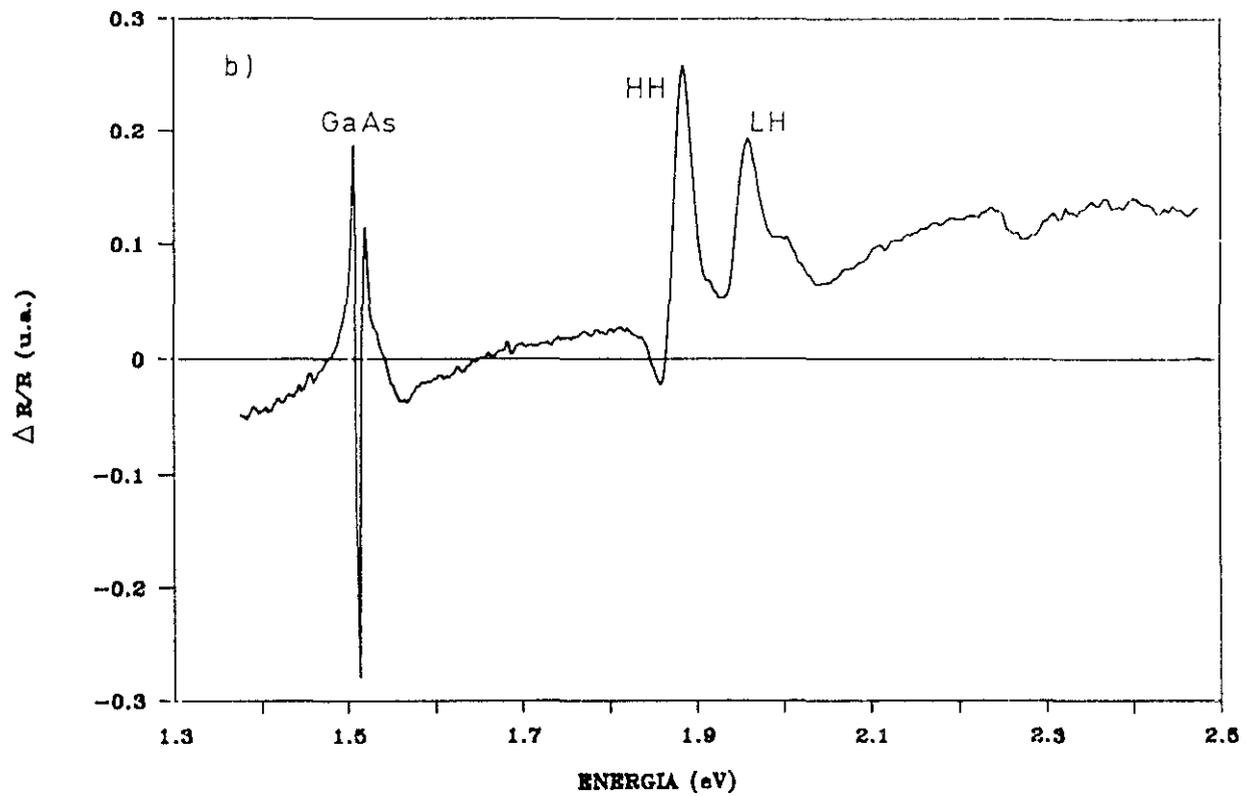
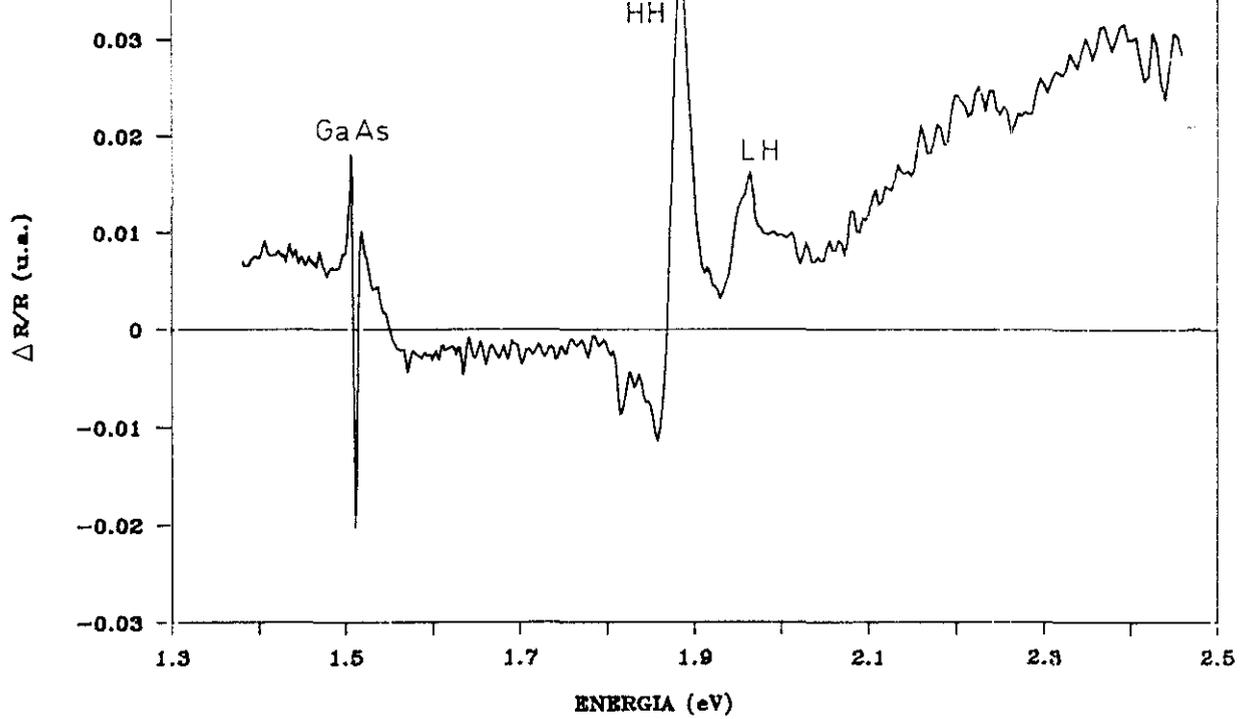


Figura II.4. (a) Derivada numérica de la reflectancia y (b) Piezorreflectancia, de una superred $(\text{AlAs})_7(\text{GaAs})_7$ sobre sustrato de GaAs a $T=80$ K. HH y LH denotan las transiciones $n=1$ electrón-hueco pesado y electrón-hueco ligero respectivamente.

Un comportamiento similar ha sido observado en sistemas de pozos cuánticos múltiples al comparar espectros de PzR con espectros obtenidos al efectuar la modulación en longitudes de onda⁽²⁷⁾.

II.4.1. TECNICA EXPERIMENTAL

El montaje experimental para las medidas de PzR es el general para cualquier reflectancia de modulación. Lo único que varía y es propio de esta técnica es la forma de aplicar la perturbación, en este caso la tensión, a la muestra.

En nuestro caso la tensión periódica se aplica a la muestra de la siguiente forma: la muestra es pegada por su parte posterior con cianoacrilato, que es un material que transmite bien las tensiones, a un transductor que es el encargado de transmitir las tensiones a la muestra. Los transductores empleados fueron unos discos de 20 mm de diámetro con grosores de 1 mm y 2 mm de un material piezoeléctrico PZT4 (zirconato titanato de plomo). Sobre estos transductores se aplicaban potenciales alternos de alrededor de $800 V_{pp}$ para el piezoeléctrico de 1 mm de espesor y de $1600 V_{pp}$ para el de 2 mm de espesor. La aplicación de estos voltajes al sistema requería un gran consumo de potencia. Por esto, la forma de aplicar estos potenciales se consiguió disponiendo un generador de funciones como fuente de corriente alterna que daba una señal sinusoidal. Esta señal era posteriormente llevada a un amplificador de potencia y a unos transformadores que multiplicaban por 40 el voltaje de entrada, obteniéndose a la salida los potenciales requeridos. La frecuencia de modulación utilizada estuvo comprendida normalmente entre 500 y 600 Hz.

Las muestras normalmente eran epitaxias crecidas sobre sustratos de 450-500

μm . Para asegurar una buena transmisión de las tensiones, las muestras se adelgazaban por la parte del sustrato hasta un grosor comprendido entre 150-200 μm .

II.5. ELECTORREFLECTANCIA

La electrorreflectancia (ER) es una reflectancia de modulación extrínseca que consiste en la detección de las variaciones relativas de reflectancia observadas en un material al aplicarle de forma periódica un campo eléctrico⁽¹³⁾. Para intentar explicar el origen de la forma de los espectros de ER hay que tener en cuenta dos sistemas en los que los mecanismos de modulación al aplicar un campo eléctrico son cualitativamente diferentes: sistemas tridimensionales o materiales en volumen como compuestos binarios y aleaciones ternarias, y sistemas bidimensionales como pozos cuánticos y superredes.

II.5.1. MATERIALES EN VOLUMEN

En un material en volumen, a temperatura ambiente se pueden despreciar los efectos excitónicos puesto que en este rango de temperaturas los excitones se encuentran ionizados. El resultado de este efecto es que los procesos de absorción son inducidos mediante transiciones banda-banda. Teniendo esto en cuenta, la función dieléctrica del semiconductor alrededor de cada punto crítico se puede aproximar por alguna de las expresiones (I.63, I.64, I.65).

La aplicación de un campo eléctrico sobre un cristal de este tipo rompe su simetría traslacional, acelerando los electrones y huecos y mezclando funciones de ondas de diferentes estados. Como resultado de esto se obtiene que transiciones con $\Delta k \neq 0$ llegan a ser permitidas, lo que se refleja en un cambio complicado de la función dieléctrica como puede observarse en la figura II.5. Este cambio no puede explicarse suponiéndolo de forma proporcional a la primera derivada de la función dieléctrica respecto del campo eléctrico. Hay por tanto que desarrollar otra teoría que explique este fenómeno.

Suponiendo que el campo eléctrico no es lo suficientemente elevado como para destruir la estructura de bandas del semiconductor, existen dos posibilidades⁽²⁸⁾:

a) Campo alto.

Se produce cuando la energía que adquieren los portadores al estar sometidos

a un campo eléctrico es mayor que un parámetro de anchura fenomenológico relacionado con la incertidumbre en la energía de los portadores. Esta situación se explica mediante la teoría de Franz-Keldysh^(29,30) que estudia de qué manera se ve afectado un semiconductor al estar sometido a un campo eléctrico. Desde el punto de vista experimental, los espectros de $\Delta R/R$ presentan alrededor de

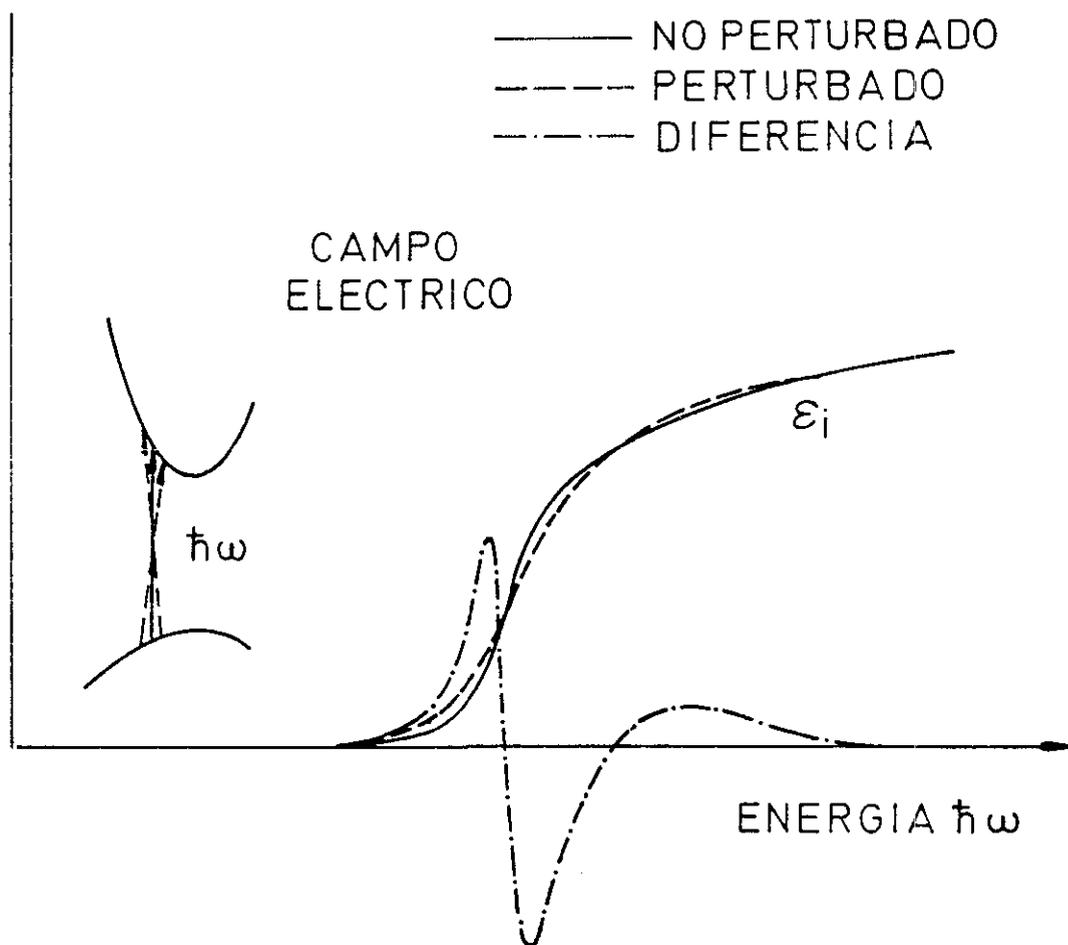


Figura II.5. Cambio producido en la parte imaginaria de la función dieléctrica (ϵ_i) debido a un proceso de modulación que destruye la periodicidad de la red o simetría traslacional (campo eléctrico). A la izquierda se muestra el efecto de la perturbación sobre la estructura de bandas y las transiciones ópticas.

cada transición una serie de oscilaciones amortiguadas hacia la zona de altas energías conocidas como oscilaciones de Franz-Keldysh⁽²³⁾. Además la forma de los espectros tiene una dependencia complicada con la intensidad del campo eléctrico.

b) Campo bajo.

En la situación opuesta al caso anterior la interpretación de los espectros es más sencilla, pues se ha demostrado de forma teórica^(28,31,22) y comprobado de forma experimental⁽³²⁾ que la variación de la función dieléctrica inducida por un campo eléctrico tiene la siguiente forma:

$$\Delta \epsilon = \frac{e^2 F^2 \hbar^2}{2 \mu} \frac{d^3}{dE^3} [\epsilon(E, E_g, \Gamma)] \quad (\text{II.12})$$

donde F campo eléctrico

μ masa reducida interbanda

En esta expresión se observa que la variación de la función dieléctrica:

-es proporcional a la tercera derivada de la función dieléctrica sin perturbar respecto de la energía. En este caso esta técnica es llamada de "tercera derivada". Esto implica que los espectros de ER son mucho más abruptos que los obtenidos mediante las técnicas llamadas de "primera derivada".

-es proporcional al cuadrado del campo eléctrico aplicado, el cual sólo interviene como un factor de amplitud. Se obtiene por tanto que la forma de los espectros no depende de la intensidad del campo eléctrico, por lo que su

interpretación será más sencilla.

Experimentalmente se tiene la seguridad de estar en campo bajo si la señal $\Delta R/R < 10^{-4}$.

II.5.2. POZOS CUANTICOS Y SUPERREDES

En sistemas en los que los efectos de confinamiento cuántico son apreciables, el efecto del campo eléctrico es cualitativamente diferente al observado en materiales en volumen.

En primer lugar, aunque no se tuvieran en cuenta los efectos excitónicos, es más razonable esperar para campos eléctricos aplicados en la dirección del potencial confinador formas de los espectros del tipo de las técnicas llamadas de primera derivada⁽³³⁾. Debido a que los portadores (electrón y hueco) se encuentran confinados, pues sus funciones de ondas están altamente localizadas en los pozos de potencial, el campo eléctrico (si no es muy elevado) no puede acelerarlos como en el caso de los materiales en volumen. Por tanto, la teoría debe ser diferente de la que se desarrolló para los materiales en volumen. En los sistemas con estados confinados, el campo eléctrico induce cambios en la función dieléctrica mediante la modulación de la intensidad de la transición B , la energía E_g , o su parámetro de anchura Γ . Esto puede expresarse a través de la ecuación (II.9) donde el parámetro perturbador P es el campo eléctrico en esta ocasión. En este caso el mecanismo de modulación dominante es el relativo a la energía E_g (efecto Stark), es decir, el único efecto del campo eléctrico es variar las energías de los niveles de forma análoga a lo que ocurriría al aplicar una tensión en PzR. Esto es válido si la penetración de las funciones de ondas

en la zona de barreras de potencial es muy pequeña y si la separación energética entre los distintos estados confinados es mucho mayor que la energía que adquieren los portadores al aplicarles un campo eléctrico.

Sin embargo, sistemas tales como superredes de periodo corto, en los que los niveles de energía forman minibandas similares a las bandas de un material en volumen y donde las funciones de ondas están extendidas a lo largo del cristal, se comportan bajo la acción de un campo eléctrico como sistemas cuasitridimensionales. En este caso los portadores pueden ser acelerados y la teoría que describe el efecto del campo eléctrico desarrollada para materiales en volumen es aplicable a estos materiales (siempre que sea una buena aproximación el hecho de despreciar los efectos excitónicos).

Pero en estos sistemas con alto grado de confinamiento es necesario tener en cuenta los efectos excitónicos. Mientras que en materiales en volumen la energía de enlace del excitón es del orden de 5 meV, lo que implica que a temperatura ambiente el excitón se encuentre disociado, en sistemas de pozos cuánticos se ha observado experimentalmente que las transiciones ópticas son de naturaleza excitónica incluso a temperatura ambiente^(34,35). Esto está relacionado con el hecho de que la energía de ligadura de un excitón en un pozo cuántico es mucho mayor (~ 25 meV) que la encontrada en materiales en volumen debido a que el par electrón-hueco se encuentra confinado en una zona del material. Teniendo en cuenta todo esto, la conclusión que se obtiene es que

en este tipo de materiales la función dieléctrica no está bien representada por las expresiones (I.63, I.64, I.65), sino que debe tomarse la correspondiente a un excitón.

A bajas temperaturas ($T=4$ K) debido a que la interacción de los excitones con los fonones de la red es muy débil y se puede despreciar, entonces la función dieléctrica de un excitón se puede aproximar por una Lorentziana⁽³⁶⁾:

$$\varepsilon \sim \frac{B}{E - E_g + i\Gamma} \quad (\text{II.13})$$

Experimentalmente se ha demostrado⁽³⁷⁾ que el ajuste de los espectros obtenidos mediante modulación del campo eléctrico era más satisfactorio empleando la ecuación (II.9) tomando como ε la expresión (II.13) que si se empleaban las ecuaciones correspondientes a materiales en volumen.

En cambio a altas temperaturas, la función dieléctrica del excitón debe ser combinación de una Lorentziana y una Gaussiana para poder ajustar correctamente los espectros experimentales⁽³⁸⁾. Sin embargo, las formas experimentales obtenidas de esta manera son prácticamente idénticas a las calculadas mediante la teoría válida para materiales en volumen para un punto crítico bidimensional. Este sorprendente hecho hizo que en un principio se utilizaran estas formas funcionales de tercera derivada para el ajuste de espectros de estructuras de pozos cuánticos múltiples o superredes con buenos

resultados^(39,40) aunque su significado físico no estaba justificado.

Las muestras con estructura de tipo pozo cuántico utilizadas en este trabajo han sido superredes de periodo corto. Por lo visto anteriormente, debido a que las funciones de onda de los electrones y huecos están bastante extendidas, es posible utilizar la teoría de materiales en volumen siempre que se puedan despreciar los efectos excitónicos. En nuestras muestras no existe evidencia sobre si los excitones a temperatura ambiente están o no disociados. En principio su energía de ligadura no debe ser tan alta como en pozos cuánticos acoplados, pues en nuestros sistemas, los portadores no están fuertemente confinados.

Por otra parte, debido a las características de las muestras estudiadas, las anchuras de los espectros indican que la calidad cristalina no es lo suficiente como para pensar que los excitones se encuentren libres.

Teniendo en cuenta todo esto y como hemos visto que la forma de los espectros puede explicarse de forma satisfactoria de ambas maneras: suponiendo transiciones excitónicas y banda-banda, las formas funcionales que hemos utilizado para describir los datos experimentales corresponden a las encontradas para materiales en volumen, suponiendo puntos críticos bidimensionales.

II.5.3. INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS DE ELECTORREFLECTANCIA

Combinando las expresiones (I.63, I.64, I.65) y (II.12) se obtiene la ecuación teórica general a la cual debe ajustarse un espectro de ER⁽²⁸⁾:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}[C e^{i\theta} (E - E_g + i\Gamma)^{-n}] \quad (\text{II.14})$$

donde $C e^{i\theta}$ es una amplitud compleja que engloba los coeficientes de Seraphin, el cuadrado del campo eléctrico y otros factores relacionados con inhomogeneidades de este campo eléctrico e interacciones de Coulomb. Esta expresión es válida si se supone que alrededor del punto crítico los factores de amplitud y de fase varían muy lentamente con la energía lo cual es una aproximación muy razonable. Existen por tanto para un punto crítico determinado unos parámetros que deben variarse hasta obtener el mejor ajuste con los espectros experimentales. Cada uno de estos parámetros determina un aspecto de los espectros de ER:

C determina la amplitud

θ determina la forma del espectro

E_g determina la localización en energías del espectro

Γ determina la anchura del espectro

n determina el tipo de punto crítico, y es el menos sensible.

II.5.4. METODO DE LOS TRES PUNTOS

Debido a que los parámetros más importantes de un punto crítico corresponden a su energía y parámetro de anchura, Aspnes^(28,41) desarrolló un método para determinarlos sin necesidad de realizar el ajuste con la expresión teórica. Este es el llamado método de los tres puntos.

Como los espectros tienen un máximo y un mínimo, si llamamos:

$$\Delta R_A = \left(\frac{\Delta R}{R} \right)_A \quad \Delta R_B = \left(\frac{\Delta R}{R} \right)_B \quad \rho = -\frac{\Delta R_B}{\Delta R_A} \quad (\text{II.15})$$

se pueden calcular E_g y Γ :

$$E_g = E_A + (E_B - E_A)f(\rho) \quad (\text{II.16})$$

$$\Gamma = (E_B - E_A)g(\rho) \quad (\text{II.17})$$

siendo $f(\rho)$, $g(\rho)$ las funciones de la figura II.6.

Se ve entonces claramente que la energía de la transición correspondiente a un determinado punto crítico siempre está comprendida entre el mínimo y el máximo de un espectro de ER, situándose más cerca del extremo con mayor amplitud. Además se observa que para diferentes tipos de puntos críticos las energías prácticamente no dependen del tipo de punto crítico mientras la anchura se ve algo más afectada (del orden del 20%).

Sin embargo este modo de operar es sólo válido para estructuras bien resueltas. Si el espectro se compone de dos estructuras mezcladas correspondientes a dos transiciones muy próximas en energías entonces el único método es realizar el ajuste con la expresión (II.14). En este caso, en un espectro con varios rasgos espectrales correspondiendo cada uno de ellos a una transición, el ajuste se realiza mediante la suma de tantas expresiones (II.14) como transiciones contenga el espectro.

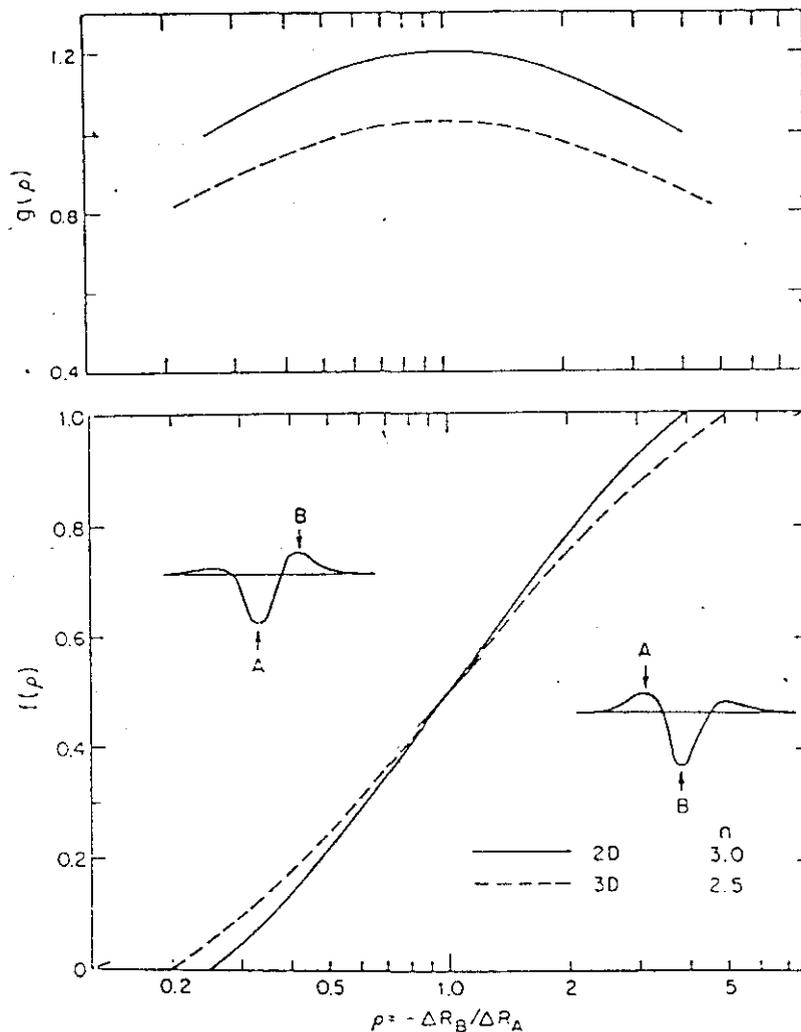


Figura II.6. Funciones $f(\rho)$ y $g(\rho)$ que determinan la energía E_g y el parámetro de anchura Γ para un punto crítico tridimensional ($n=2.5$) o bidimensional ($n=3$) en el método de los tres puntos.

II.5.5. TECNICAS EXPERIMENTALES

La aplicación de un campo eléctrico a un semiconductor puede realizarse mediante dos configuraciones: transversal (longitudinal) si el campo eléctrico es paralelo (perpendicular) a la superficie del semiconductor.

La configuración transversal⁽⁴²⁾ presenta algunos inconvenientes: los materiales deben ser aislantes y se necesitan elevados campos eléctricos.

En la configuración longitudinal se eliminan estos inconvenientes aunque pueden aparecer otros tales como inhomogeneidades del campo eléctrico.

Las técnicas que hemos utilizado han sido ambas de configuración longitudinal:

-Electrorreflectancia con barrera Schottky metal-semiconductor

-Electrorreflectancia con barrera electrolítica

II.5.5.1. ELECTORREFLECTANCIA CON BARRERA SCHOTTKY METAL-SEMICONDUCTOR

En esta técnica^(13,43) el campo eléctrico se aplica al semiconductor a través de una metalización, que hace el papel de uno de los electrodos, que se ha evaporado sobre su superficie y que forma un diodo Schottky. Por la parte del sustrato se dispone el otro electrodo mediante un contacto óhmico. La capa metálica que forma el diodo Schottky debe ser lo suficientemente delgada como para que deje atravesar la luz y llegue al semiconductor. Normalmente los espesores utilizados fueron de 100-200 Å de oro.

El campo eléctrico aplicado hace variar el campo ya existente en el semiconductor, modificando también la anchura de la zona depleta que es la zona afectada por el campo eléctrico y libre de portadores por la acción de aquél.

A partir de la ecuación de Poisson y aplicando las adecuadas condiciones de contorno se obtiene la siguiente expresión del potencial en función de la distancia a la superficie⁽¹³⁾:

$$\phi = \pm \frac{2\pi}{\epsilon_0} eN(x - \delta)^2 \quad (\text{II.18})$$

ϵ_0 = constante dieléctrica estática

N = densidad de portadores libres

δ = anchura de la zona depletada

Esta es la distribución de potencial característica de una barrera Schottky.

El campo eléctrico tiene su valor máximo (en valor absoluto) en la superficie y va decreciendo de forma lineal al atravesar la zona depletada

$$F_{\max} = \pm \frac{4\pi}{\epsilon_0} eN\delta \quad (\text{II.19})$$

De aquí se obtiene que la anchura de la zona depletada va a ser proporcional al campo eléctrico y también depende de forma inversamente proporcional del nivel de dopado del semiconductor.

Los inconvenientes que presentan esta técnica son el hecho de que el campo eléctrico no es uniforme en profundidad, es necesario una preparación previa de la muestra y los coeficientes de Seraphin son más complicados.

II.5.5.2. ELECTORREFLECTANCIA CON BARRERA ELECTROLITICA

En esta técnica^(13,44) la muestra se sumerge en un electrolito o disolución de alta conductividad eléctrica. En ese momento se produce un flujo de electrones a través de la intercara semiconductor-electrolito hasta que se igualan los potenciales químicos. Este fenómeno produce una modificación en la anchura de la zona de carga espacial del semiconductor. El campo eléctrico existente en el semiconductor puede entonces ser variado mediante la aplicación de un potencial externo entre el semiconductor y un electrodo, generalmente de Pt, que está en contacto con el electrolito.

Si se representa la intensidad que recorre la unión semiconductor-electrolito frente al voltaje aplicado, siempre existe una zona donde la intensidad es muy pequeña. Es en este rango de potenciales donde hemos trabajado para evitar los efectos de corrosión.

Además de la posibilidad de corrosión, están presentes otro tipo de inconvenientes. Estos son la limitación del rango de temperaturas en el que pueden efectuarse las medidas debido a los puntos de fusión y ebullición del electrolito. Además en ciertas zonas del espectro, el electrolito puede ser absorbente (por ejemplo el agua lo es en determinadas longitudes de onda del infrarrojo).

II.6. FOTORREFLECTANCIA

La fotorreflectancia (PR) es una reflectancia de modulación extrínseca que consiste en detectar las variaciones relativas de reflectancia de un material que se ve perturbado mediante la iluminación de su superficie por un haz de luz secundario⁽⁴⁵⁾.

Para dar cuenta de este fenómeno se intentaron dar varias explicaciones del mecanismo responsable de la PR tales como: efectos de llenado de las bandas de valencia y de conducción (efecto Burnstein)⁽⁴⁶⁾; apantallamiento de excitones mediante la creación de electrones libres⁽⁴⁷⁾; termorreflectancia debida a efectos de calentamiento producidos por el haz de luz modulador⁽⁴⁸⁾. Finalmente, Shay⁽⁴⁹⁾ llegó a la conclusión de que la PR era el resultado de la modulación del campo eléctrico que se encuentra en el semiconductor cerca de la superficie mediante la inyección de portadores.

En los semiconductores, las bandas se curvan al llegar a la superficie debido a la existencia de estados cargados de superficie. Esta curvatura de las bandas implica la existencia de un campo eléctrico en el semiconductor en la zona cercana de la superficie. Cuando el semiconductor se ilumina con radiación cuya longitud de onda corresponde a una energía mayor que el borde de absorción o gap directo del material, los portadores fotoexcitados (el par electrón-hueco) se ven separados por el campo eléctrico existente en el

semiconductor. La especie de portadores que se ve dirigida hacia la superficie se recombina con los estados de superficie, variando de esta forma la carga y por tanto el campo eléctrico en el semiconductor. Cuando el material deja de iluminarse, los portadores fotoexcitados se recombinan y dejan al semiconductor en su estado original. Estos procesos se muestran en la figura II.7. De esta forma el efecto que se produce es similar a la modulación mediante la aplicación de un campo eléctrico y toda la teoría desarrollada para intentar explicar los espectros de ER puede aplicarse a la técnica de PR.

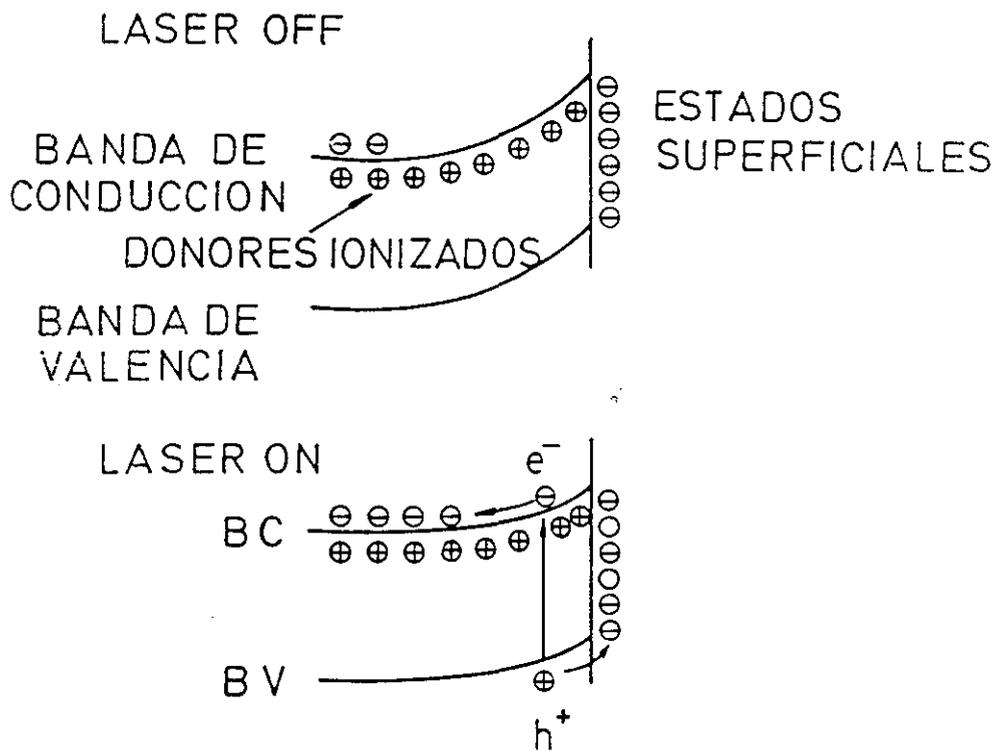


Figura II.7. Mecanismo de modulación en fotorreflectancia

Esta nueva forma de crear un campo eléctrico presenta una serie de ventajas frente a las formas más convencionales, pues la muestra no necesita ningún tipo de preparación previa ni de contactos. Sin embargo en ER con barrera metal-semiconductor la muestra es necesario metalizarla y en EER debe ponerse en contacto con un electrolito que puede dañar la superficie de la muestra. Además la PR es una buena técnica para caracterizar muestras crecidas sobre sustratos aislantes en los cuales es problemático aplicar campos eléctricos de las otras maneras.

Presenta como dificultad poder disponer de una fuente de luz intensa con energía suficiente para excitar los portadores por encima del gap del semiconductor, aspecto cuya solución es complicada para semiconductores de gap elevado.

Otro posible inconveniente es la superposición de la señal de PR con luminiscencia de la muestra al medir el borde de absorción del semiconductor debido a que los portadores fotoexcitados vuelven a recombinarse emitiendo luz.

También existe la dificultad de registrar espectros en zonas de energías cercanas a la longitud de onda del haz modulador, pues el sistema de detección recoge la luz dispersada por la muestra proveniente de este haz secundario. Esta luz es fácilmente detectada por tener la misma frecuencia que la componente alterna de la reflectancia, con lo que enmascara a ésta.

II.7. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LAS ESPECTROSCOPIAS DE MODULACION

Todas las espectroscopías de modulación tienen el siguiente montaje experimental, el cual se presenta en la figura II.8, siendo la única variación el modo de perturbar a la muestra que es propio de cada una de ellas.

La fuente de luz que se utiliza para iluminar la muestra es de dos clases dependiendo del rango del espectro.

Para el visible e infrarrojo cercano (450-1000 nm) hemos utilizado una lámpara halógena de 55 W de potencia. Esta lámpara era alimentada con una fuente de corriente continua que operaba a 12 V. La lámpara se encuentra contenida en una caja cuyas paredes están formadas por un material disipador del calor.

Para la zona del ultravioleta cercano (hasta 300 nm) la fuente de luz utilizada fue una lámpara de Xe de 150 W de potencia. Su fuente de alimentación envía para el encendido de la lámpara un pico de tensión comprendido entre 20 y 30 kV entre dos electrodos interiores a la carcasa de la lámpara que producen la descarga del gas interior. La caja donde se sostiene está dispuesta también para disipar el calor.

La luz proveniente de la lámpara es focalizada con una lente en la rendija de entrada de un monocromador SPEX de 0.3 m de focal. El monocromador

dispone de un conjunto de redes de difracción con el blaze dispuesto a diversas longitudes de onda con el fin de cubrir la mayor parte del espectro.

La luz monocromática que sale del monocromador es focalizada mediante una lente sobre la muestra en incidencia normal. La luz reflejada por la muestra vuelve por el mismo camino que la incidente hasta que llega a un espejo que forma 45° con el camino que sigue la luz tras haber atravesado la misma lente. La luz llega así al sistema de detección.

El sistema de detección consiste en:

Para la zona visible-infrarrojo cercano, se ha dispuesto de un fotodiodo de Si, mientras que en la zona del ultravioleta cercano se dispuso de un fotomultiplicador que era alimentado por una fuente de corriente continua con potenciales comprendidos normalmente entre 200-300 V.

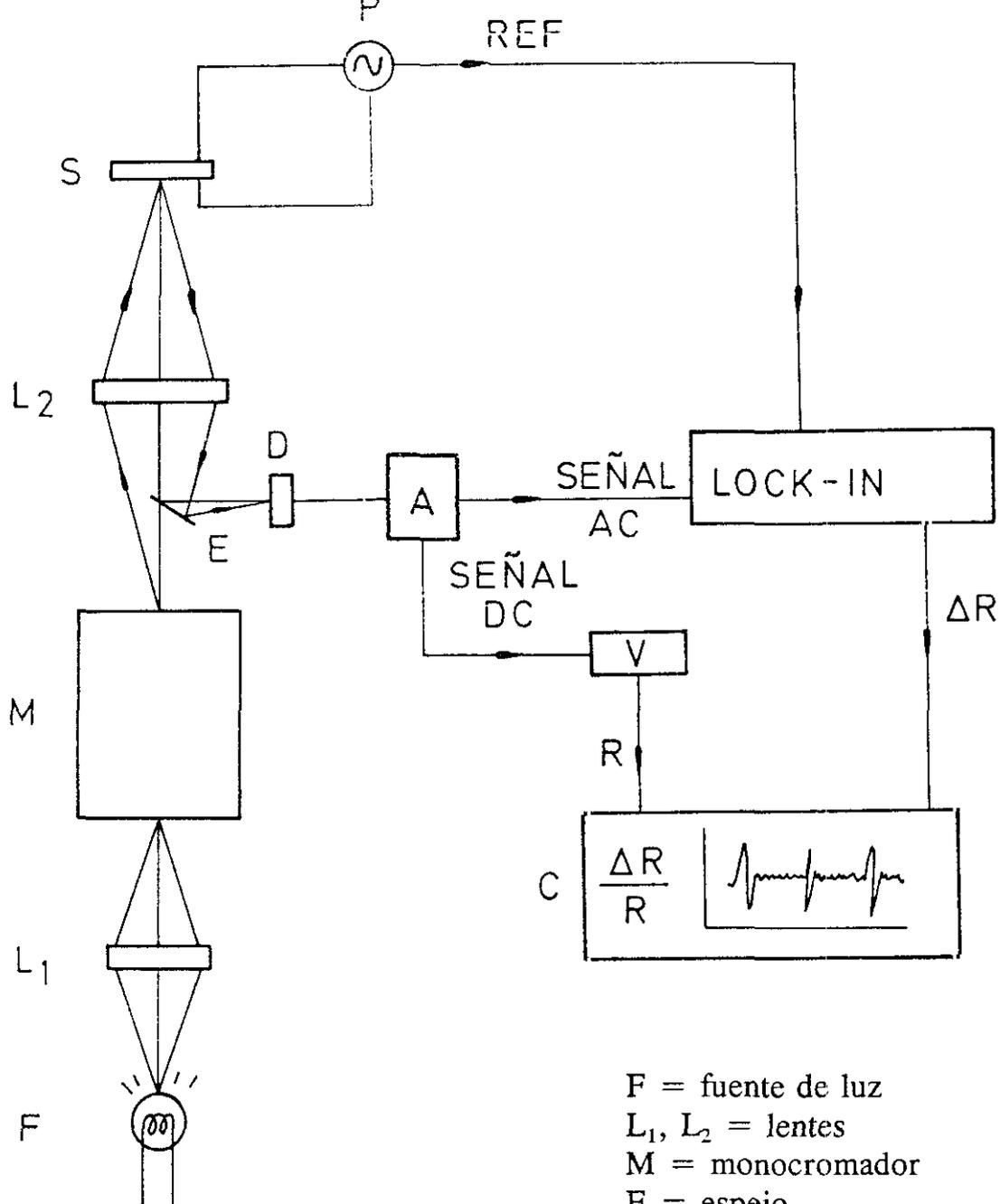
La señal a la salida del fotodiodo o de fotomultiplicador era amplificada mediante un preamplificador de corriente que convertía la señal de intensidad a la entrada en un potencial a la salida. El preamplificador era alimentado con una fuente de ± 15 V.

La señal eléctrica a la salida era proporcional a $R + \Delta R$ teniendo dos componentes: una continua (R) y otra alterna (ΔR) que variaba con la frecuencia de modulación ω .

La señal continua era detectada mediante un voltímetro, mientras que la alterna era enviada, junto a una señal de referencia suministrada por el

dispositivo modulador, a un detector síncrono (lock-in). La señal de salida era una señal continua proporcional a ΔR .

Ambas señales proporcionales a R y ΔR eran enviadas a un ordenador donde se efectuaba la división $\Delta R/R$ y quedaban guardados los datos para su posterior análisis.



- F = fuente de luz
- L_1, L_2 = lentes
- M = monocromador
- E = espejo
- S = muestra
- P = perturbación periódica
(campo eléctrico en ER)
(tensión en PzR)
- D = detector
- A = amplificador
- V = voltímetro
- C = ordenador

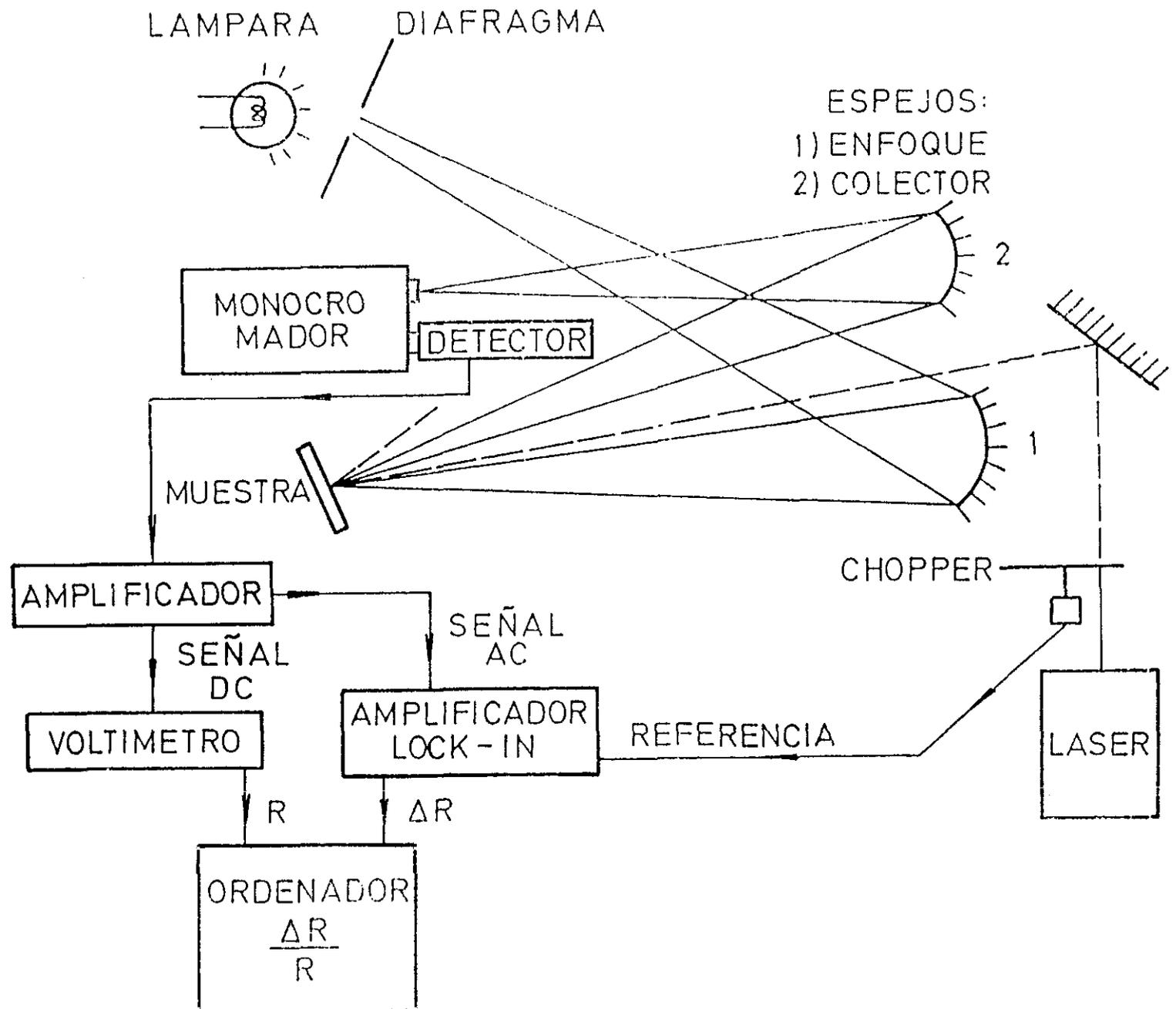
Figura II.8. Montaje experimental para las espectroscopías de modulación: piezorreflectancia y electrorreflectancia.

II.8. MONTAJE EXPERIMENTAL DE FOTORREFLECTANCIA

El montaje de PR presenta una serie de ligeras modificaciones comparándolo con los montajes de las demás técnicas de modulación.

En este sistema, que se encuentra esquematizado en la figura II.9, la luz proveniente de la lámpara incide sobre un espejo parabólico de 300 mm de focal. Esta luz blanca se focaliza sobre la muestra en incidencia cercana a la normal. La luz reflejada es recogida por un espejo similar al anterior que la proyecta sobre la rendija de un monocromador McPherson de 0.3 m de focal. A la salida del monocromador se dispone el sistema de detección que ya ha sido explicado en la sección anterior. Como haz de luz moduladora se utilizó una fuente de luz monocromática intensa que provenía de diferentes tipos de lasers dependiendo de las características de las muestras. Los lasers utilizados fueron de HeNe, Ar⁺, Kr⁺ y decolorante. Este haz de luz modulador era interrumpido de forma mecánica y periódica mediante un chopper, el cual suministraba al lock-in una señal eléctrica de la misma frecuencia.

Figura II.9. Montaje experimental de fotorreflección.



II.9. COMPARACION DE LAS ESPECTROSCOPIAS DE MODULACION CON LA ELIPSOMETRIA ESPECTRAL

En este trabajo hemos utilizado estas dos técnicas de caracterización óptica, las cuales ofrecen similar tipo de información sobre la estructura de bandas de un semiconductor.

Ambas técnicas tienen las siguientes características comunes:

Al ser técnicas relacionadas con la absorción (reflexión), son sensibles a transiciones ópticas directas en el espacio de momentos de los semiconductores.

Analizan la luz reflejada, lo cual constituye una gran ventaja por no ser necesario adelgazar los sustratos del material donde se encuentra crecida la epitaxia estudiada. Esto último es necesario efectuarlo cuando el sustrato es muy absorbente en medidas de absorción óptica si la epitaxia tiene sus transiciones por encima del borde de absorción del sustrato.

Permiten obtener información incluso a temperatura ambiente lo cual simplifica el experimento.

Muchas de las transiciones estudiadas, como aquellas que corresponden a energías mayores que el gap fundamental del material, son no radiativas. Por tanto sólo con técnicas relacionadas con la absorción pueden llegar a determinarse.

Aunque en un principio la forma de los espectros obtenidos

experimentalmente sea algo complicada y tener que recurrir a modelos teóricos para su interpretación pueda parecer en principio un inconveniente, esto lleva la ventaja de obtener espectros con mayor información (no solamente la energía) tal como otros parámetros característicos de los puntos críticos estudiados.

Existen diferencias entre ambas técnicas que hacen que sean más convenientes una u otra de ellas para determinados estudios. Por ello aquí hemos compaginado ambas aprovechando la situación en la cual cada una es más ventajosa.

a) Ventajas que ofrecen las espectroscopías de modulación

En los espectros experimentales se obtienen directamente unas formas proporcionales a la derivada de las funciones ópticas, por lo cual se elimina el problema del ruido que aparece en elipsometría al efectuar la diferenciación numérica. Esto es especialmente importante para determinados puntos críticos, como por ejemplo el gap directo fundamental o transición E_0 , que por ser tridimensional ofrece rasgos muy poco pronunciados (ligero cambio de pendiente) en elipsometría. Incluso transiciones como la $E_0 + \Delta_0$ llegan a resolverse en espectroscopías de modulación mientras que en elipsometría son prácticamente inapreciables.

Además en elipsometría la determinación del borde de absorción puede complicarse si la epitaxia es muy delgada. En este caso la luz llega al sustrato y debido a las interferencias un modelo de dos fases deja de ser aplicable. Incluso modelos de multicapas pueden no resultar satisfactorios si la intercara no es lo suficientemente abrupta. Sin embargo en espectroscopías de modulación la determinación del borde de absorción de un material es mucho más sencilla.

Los espectros obtenidos mediante las técnicas de modulación contienen mayor información. Por ejemplo, en ER mediante la medida del periodo de las oscilaciones Franz-Keldysh se pueden determinar las masas efectivas de interbanda del material.

b) Ventajas que ofrece la elipsometría espectral

La principal ventaja estriba en que este método no es perturbativo y, por tanto, existe la completa seguridad de que las propiedades medidas son realmente intrínsecas al material y no consecuencias de parámetros externos variables.

La interpretación de los espectros es más sencilla, contienen menos información pero también es menos ambigua, pues se eliminan factores complejos que aparecen como fases en los espectros de modulación.

Desaparecen efectos del campo eléctrico (Franz-Keldysh), inhomogeneidades de éste que pueden afectar a las propiedades del material como ocurre a veces en ER y PR.

En las técnicas de modulación pueden haber problemas de interpretación si no está bien definido el cero en el espectro.

Permite calcular funciones dieléctricas del material que son necesarias a veces para explicar con detalle el origen de la forma de los espectros de modulación.

III. ALEACIONES

III.1. INTRODUCCION

Las aleaciones semiconductoras de compuestos III-V son un tipo de semiconductores obtenidos de forma sintética en los que el catión, el anión o ambos están formados por elementos diferentes en una proporción determinada. El caso más sencillo es el llamado "aleación ternaria" que se puede representar por la fórmula $A_xB_{1-x}C$, donde x representa la composición del elemento A en tantos por uno y donde A y B son elementos de la misma columna de la Tabla Periódica. Es lógico esperar que las propiedades de estas aleaciones ternarias sean intermedias a aquellas de los materiales binarios AC y BC.

El gran avance que han experimentado las técnicas de crecimiento de epitaxias sobre sustratos semiconductores en los últimos años, ha posibilitado la obtención con relativa facilidad de aleaciones ternarias de alta calidad estructural y óptica. El diseño de este tipo de aleaciones viene motivado por el hecho de que la posibilidad de variar su estequiometría permite conseguir unos nuevos materiales con las propiedades ópticas y electrónicas deseadas para su aplicación a dispositivos. Esto es lo que se ha venido a llamar la "ingeniería de la función de onda"⁽⁵⁰⁾.

Uno de los sistemas más estudiado ha sido el basado en el binario GaAs,

formando heteroestructuras GaAs/Al_xGa_{1-x}As. Debido a que la diferencia de parámetros de red entre GaAs y Al_xGa_{1-x}As en todo el rango de composición de x es muy pequeña, se pueden obtener intercaras prácticamente libres de defectos y epitaxias de alta calidad. Esto ha hecho que este sistema haya sido ampliamente utilizado para dispositivos de alta velocidad como transistores de efecto campo (HEMT-FET)⁽⁵¹⁾ y también dispositivos optoelectrónicos como láseres de doble heteroestructura que emiten en el visible⁽⁵²⁾.

Otro sistema ampliamente utilizado es el basado en sustratos de InP. Mediante la formación de heteroestructuras del cuaternario In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y} con composición x,y determinada sobre InP, han sido desarrollados láseres de infrarrojo lejano⁽⁵³⁾, LED's⁽⁵⁴⁾, fotodetectores que trabajan en 1.5 μm⁽⁵⁵⁾. Además este sistema se ha utilizado en el desarrollo de fibras ópticas para comunicaciones, pues en el rango espectral en que operan las pérdidas son menores.

El estudio de las diferentes transiciones ópticas de una aleación es interesante por dos motivos:

Primero, desde el punto de vista tecnológico en el diseño de dispositivos, es importante conocer el borde de emisión en función de la composición. Igualmente, en aleaciones ternarias que proceden de dos binarios, siendo uno de los cuales de gap directo y el otro de gap indirecto, interesa conocer el "cross over", es decir, la composición x en la cual el material pasa de ser

directo a indirecto. Este conocimiento determinará su posible aplicación a dispositivos donde sea crucial la eficiencia óptica de emisión, pues, en general, materiales con gap indirecto no serán válidos para este tipo de dispositivos.

Segundo, desde el punto de vista fundamental, el conocimiento de las diferentes transiciones ópticas, al estar asignadas a los puntos críticos del material, es un paso necesario para la determinación de su estructura de bandas. Además este estudio es muy útil para observar el cambio que se produce en la estructura de bandas al pasar de uno de los semiconductores binarios al otro.

Experimentalmente se ha observado que algunas de las propiedades de las aleaciones ternarias, como la constante de red, obedecen la ley de Vegard⁽⁵⁶⁾, es decir, muestran una dependencia lineal con la composición x . En cambio, otras propiedades, como las energías de las diferentes transiciones, se desvían más o menos de un comportamiento lineal, mostrando una variación cuadrática con la composición x :

$$E_g = a + bx + cx^2 \quad \text{(III.1)}$$

El término que mide la desviación de la linealidad es el coeficiente c , llamado "bowing".

Experimentalmente se ha observado ⁽⁵⁷⁾ que, en general, las energías de los diferentes puntos críticos de varios sistemas de aleaciones ternarias de

semiconductores III-V son menores que una interpolación lineal entre los valores de los compuestos binarios. Esto significa que $c > 0$.

Los primeros intentos de explicar este comportamiento condujeron a relaciones de tipo empírico entre el bowing y parámetros relacionados con la estructura de bandas. Así, por ejemplo, Thompson y Woolley⁽⁵⁸⁾ propusieron la relación:

$$c = aE_{0m}^{-1/2} \quad (\text{III.2})$$

donde c es el bowing

a es una constante

E_{0m} es la media aritmética de los gaps directos de los binarios correspondientes a una aleación determinada.

Posteriormente Van Vechten y Bergstresser⁽⁵⁹⁾ elaboraron una teoría que intentaba explicar el origen del bowing. Estos autores supusieron que el bowing podía descomponerse en dos términos:

$$c = c_i + c_e \quad (\text{III.3})$$

c_i es el llamado bowing intrínseco, que es el obtenido suponiendo válida la aproximación del cristal virtual⁽⁶⁰⁾ (VCA).

En esta aproximación para una aleación se considera que:

i) Es válida la ley de Vegard para la constante de red

ii) El potencial del cristal creado en una aleación $A_xB_{1-x}C$ se aproxima al que crearía un cristal en el que los átomos A y B fueran sustituidos por un átomo de características intermedias proporcionales a $xA + (1-x)B$.

Debido a que el bowing que se calculaba en esta aproximación era mucho menor que el experimental, fue necesario introducir el término c_e .

c_e es llamado bowing extrínseco, debido a efectos de desorden, es decir a la componente aperiódica que siempre existe en un cristal de aleación. Fue introducido de forma fenomenológica, de tal manera que se le suponía proporcional a la diferencia de electronegatividad entre los átomos A y B.

Trabajos posteriores trataron de explicar el valor del bowing apoyándose en la teoría de VCA, pero los valores obtenidos debían corregirse por altos valores de la componente extrínseca del bowing^(61,62).

Más recientemente se encontraron objeciones a este modelo, pues en la llamada aproximación del potencial coherente⁽⁶³⁾ no se predecían efectos de desorden tan grandes como sería necesario para explicar el alto valor de c_e .

Precisamente, aplicando esta aproximación se ha podido explicar el valor del bowing para algunas aleaciones^(64,65). Además, se comprobó experimentalmente⁽⁶⁶⁾ que la segunda suposición de la VCA no era válida; es decir, que la distancia catión-anión en una aleación se mantenía prácticamente igual a la que se observa en el correspondiente binario, aunque a nivel macroscópico el parámetro de red sí obedece la ley de Vegard.

Teniendo esto en cuenta, Zunger y Jaffe⁽⁶⁷⁾ elaboraron una nueva teoría. En ésta se encuentra que el bowing intrínseco depende fuertemente de la diferencia entre los parámetros de red de los binarios correspondientes del material.

En conclusión, parece bastante lógico suponer que el bowing va a ser mayor en aleaciones cuyos binarios asociados muestren un alto desajuste entre sus parámetros de red o en aleaciones cuyos binarios muestren una significativa diferencia en su estructura de bandas. Aplicando esto último a las diferentes transiciones en un mismo semiconductor, aquéllas más energéticas deben tener en principio un bowing más pequeño. Esto es debido a que la estructura de bandas de diferentes semiconductores III-V tiende a hacerse más parecida para transiciones de mayor energía. Teóricamente se ha llegado incluso a predecir que debería aparecer un bowing ligeramente negativo⁽⁶⁸⁾ lo que ha llegado a comprobarse experimentalmente en la transición E_2 de algunas aleaciones⁽⁶⁹⁾.

En este trabajo hemos estudiado diversas transiciones energéticas de dos tipos de aleaciones $Al_xGa_{1-x}P$ y $Al_xIn_{1-x}As$ mediante dos métodos: electrorreflectancia (ER)⁽⁷⁰⁾ y elipsometría⁽⁷¹⁾. Estas dos técnicas han sido utilizadas ampliamente con éxito en el estudio de diversidad de aleaciones. Así mediante ER existen trabajos detallados de $GaAsP$ ⁽⁶⁹⁾, $InAsP$ ^(72,73), $InAsSb$ ⁽⁷³⁾, $GaInSb$ ⁽⁷³⁾, $GaInAs$ ⁽⁷⁴⁾, $GaInP$ ⁽⁷⁵⁾, $AlGaAs$ ⁽⁷⁶⁾ así como más recientemente se ha utilizado la elipsometría en $AlGaAs$ ⁽⁷⁷⁾ y en cuaternarios $InGaAsP$ ⁽⁷⁸⁾ e incluso compuestos II-VI: $ZnSeHg$ ⁽⁷⁹⁾, $CdTeHg$ ⁽⁸⁰⁾.

III.2. OBTENCION DE LAS ALEACIONES

Los primeros conjuntos de aleaciones que se han estudiado desde el punto de vista teórico y aplicado desde el punto de vista tecnológico han sido aquellos que podían obtenerse de forma epitaxial sobre sustratos con su mismo parámetro de red. La posibilidad de obtener otro tipo de aleaciones con parámetros de red diferentes del sustrato resulta atractiva debido a que amplía el "menú" de materiales permitiendo una mayor flexibilidad a la hora de diseñar las propiedades ópticas y electrónicas deseadas de los dispositivos.

Sin embargo, conseguir esto último lleva parejas una serie de dificultades que pueden llegar a impedir la obtención de epitaxias de alta calidad libres de defectos.

A la hora de crecer una aleación o cualquier otro tipo de material cristalino sobre un sustrato con diferente parámetro de red aparece el concepto de espesor crítico.

Por debajo de este espesor, la epitaxia se ve forzada a tener en el plano de crecimiento el mismo parámetro de red que el sustrato, creciendo de forma coherente o seudomórfica. El desajuste de los parámetros de red induce una deformación elástica en la epitaxia que se traduce en una tensión biaxial en el plano de crecimiento.

Por encima de este espesor, la energía elástica creada por las tensiones no

puede ser acomodada mediante deformación. La epitaxia empieza entonces a desacoplarse parcial o totalmente del sustrato, crece de forma incoherente y queda relajada con su propio parámetro de red. El proceso de relajación induce defectos tales como dislocaciones en la zona cercana a la intercara sustrato-epitaxia lo que se refleja en un empeoramiento de la calidad cristalina de la epitaxia.

El conocimiento del espesor crítico es por tanto de gran importancia tecnológica, ya que si estamos interesados en obtener un material de buena cristalinidad, el espesor de la epitaxia no puede sobrepasarlo en ningún caso.

En cambio, si nuestra preocupación reside en la determinación de las propiedades ópticas de un material, no es conveniente realizar el estudio de epitaxias seudomórficas. La tensión a la cual se encuentran sometidas estas epitaxias induce sobre sus propiedades importantes cambios que alteran de forma significativa la estructura de bandas. En este caso, es más conveniente obtener epitaxias que se encuentren totalmente relajadas, con espesores mucho mayores que el crítico, y de forma que además las dislocaciones se formen en una zona restringida a las cercanías de la intercara con el sustrato. Así se puede estudiar la parte más alejada del sustrato que está libre de defectos, con su parámetro de red propio y libre de tensiones.

Para estimar el espesor crítico de un material existen diferentes modelos:

a) Modelo de Franz y Van der Merwe⁽⁸¹⁾, que compara la energía que existe en

una intercara epitaxia/sustrato antes y después de formarse las dislocaciones.

b) Modelo de Matthews⁽⁸²⁾, que determina en qué condiciones es favorable la formación de dislocaciones analizando términos de energía elástica (deformación) y plástica (formación de dislocaciones).

c) Modelo de People y Bean⁽⁸³⁾, que es similar al cálculo de Franz y Van der Meerwe pero varía el tipo de dislocación que considera.

En la figura III.1 se representa el espesor crítico en función del desajuste de parámetros de red (f) calculado según estos tres modelos. El desajuste de parámetro de red entre dos materiales se define mediante la siguiente expresión:

$$f(A/B) = \frac{|a(A) - a(B)|}{a(A)} \quad \text{(III.4)}$$

donde a(A), a(B) es el parámetro de red del material A, B respectivamente.

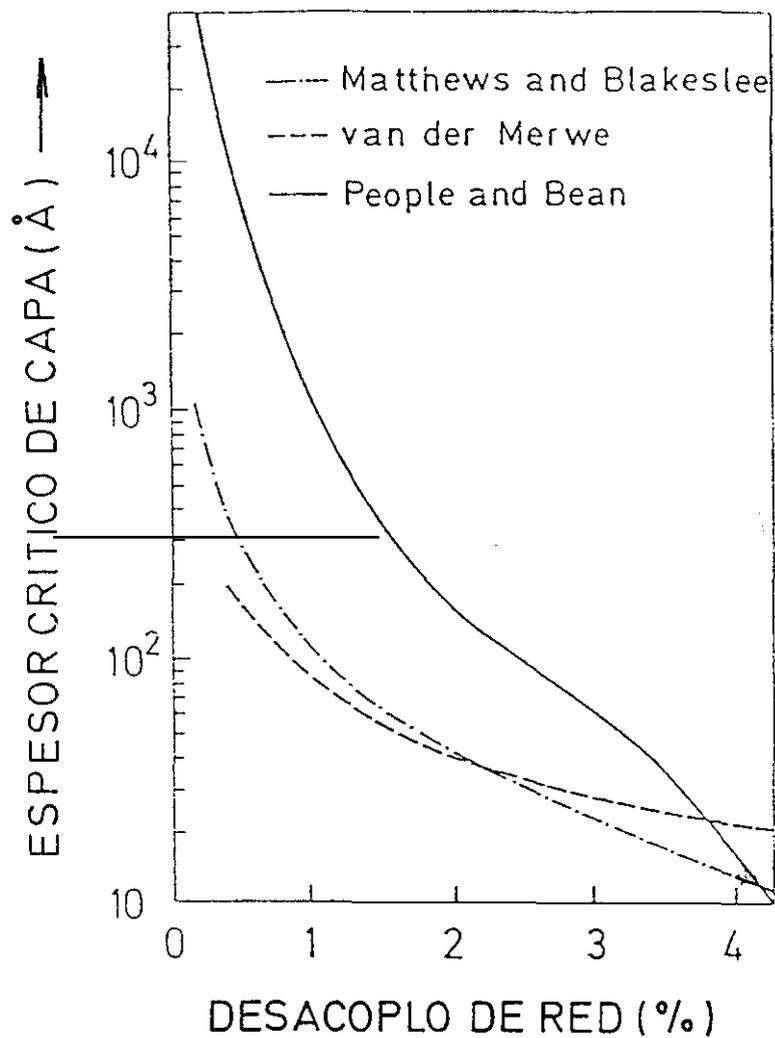


Figura III.1. Valor del espesor crítico de una epitaxia en función del desajuste de su parámetro de red respecto al del sustrato sobre el que se crece, calculado por diferentes modelos.

IV. ALEACIONES DE $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$

IV.1. INTRODUCCION

El sistema de aleación ternaria $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ puede llegar a ser de gran utilidad en aplicaciones optoelectrónicas, como dispositivos emisores de luz o LED en el visible⁽⁸⁴⁾, capas confinadoras de GaP⁽⁸⁵⁾, transistores bipolares⁽⁸⁶⁾ e incluso existe la posibilidad de su aplicación a láseres del visible en pozos tensionados de $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ similares a los de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{As}$ ⁽⁸⁷⁾.

A pesar de todas estas posibilidades, las propiedades ópticas de esta aleación han sido escasamente estudiadas. Existen solamente algunos estudios relativos al gap de energías y borde de emisión medidos mediante absorción⁽⁸⁸⁾ y técnicas afines a la luminiscencia^(89,90,91). En cambio sólo existe un estudio que involucre transiciones ópticas de energías superiores⁽⁹²⁾. El pobre conocimiento de este sistema puede deberse a la dificultad que existe para obtener muestras de buena calidad, especialmente si son de alto contenido de Al, pues es sabido que los compuestos III-V de este tipo tienden a oxidarse en contacto con el aire con gran facilidad deteriorándose rápidamente.

Tanto el GaP como el AlP son semiconductores de gap indirecto. Por tanto, es lógico esperar que las aleaciones $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ sean también indirectas para cualquier composición x .

El semiconductor GaP es un material que ha sido ampliamente estudiado. Existe un conocimiento exhaustivo de todas sus transiciones ópticas⁽⁹³⁾. Sin embargo, el AIP es un semiconductor poco conocido. Existen escasos trabajos relacionados con sus propiedades ópticas^(88,94,95) que determinaron su gap indirecto y su transición $E_0=3.62$ eV a 77 K. Pero resultados a $T=300$ K y transiciones ópticas de mayor energía no han sido estudiadas. A partir del estudio del sistema $Al_xGa_{1-x}P$ podemos intentar extrapolar el valor de las transiciones, dando un dato semiempírico para AIP.

IV.2. RESULTADOS

En este trabajo fueron utilizadas un conjunto de muestras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ con x entre 0 y 0.79 dopadas n y crecidas mediante deposición en fase vapor de organometálicos (MOCVD) sobre sustratos de GaP dopados n y de orientación (001)⁽⁹⁶⁾. El espesor de estas epitaxias fue de $5 \mu\text{m}$. La composición x de Al fue determinada mediante análisis dispersivo de rayos X (EDX) con un error menor del 6 %.

Debido a que GaP y AlP tienen una diferencia entre sus parámetros de red del orden de 0.3 %, la intercara entre la epitaxia de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ y el sustrato de GaP apenas contendrá defectos o dislocaciones. Por tanto, debe poderse obtener una epitaxia con alta calidad estructural. Medidas efectuadas mediante rayos X en estas muestras confirman este punto como puede observarse en los espectros obtenidos cerca de los picos de difracción (004) y (115) del GaP mostrados en la figura IV.1 para la muestra con $x=0.53$. La anchura del pico a media altura (FWHM) en la reflexión (004) de la aleación es de 32.7° que es próxima a la del sustrato de GaP (28.2°), lo cual indica alta calidad estructural de la epitaxia.

A partir de los datos de rayos X de las dos reflexiones (004) y (115), se pueden obtener los parámetros de red en el plano de crecimiento (a_{\parallel}) y en la dirección de crecimiento (a_{\perp}). Con estos valores se puede apreciar que las

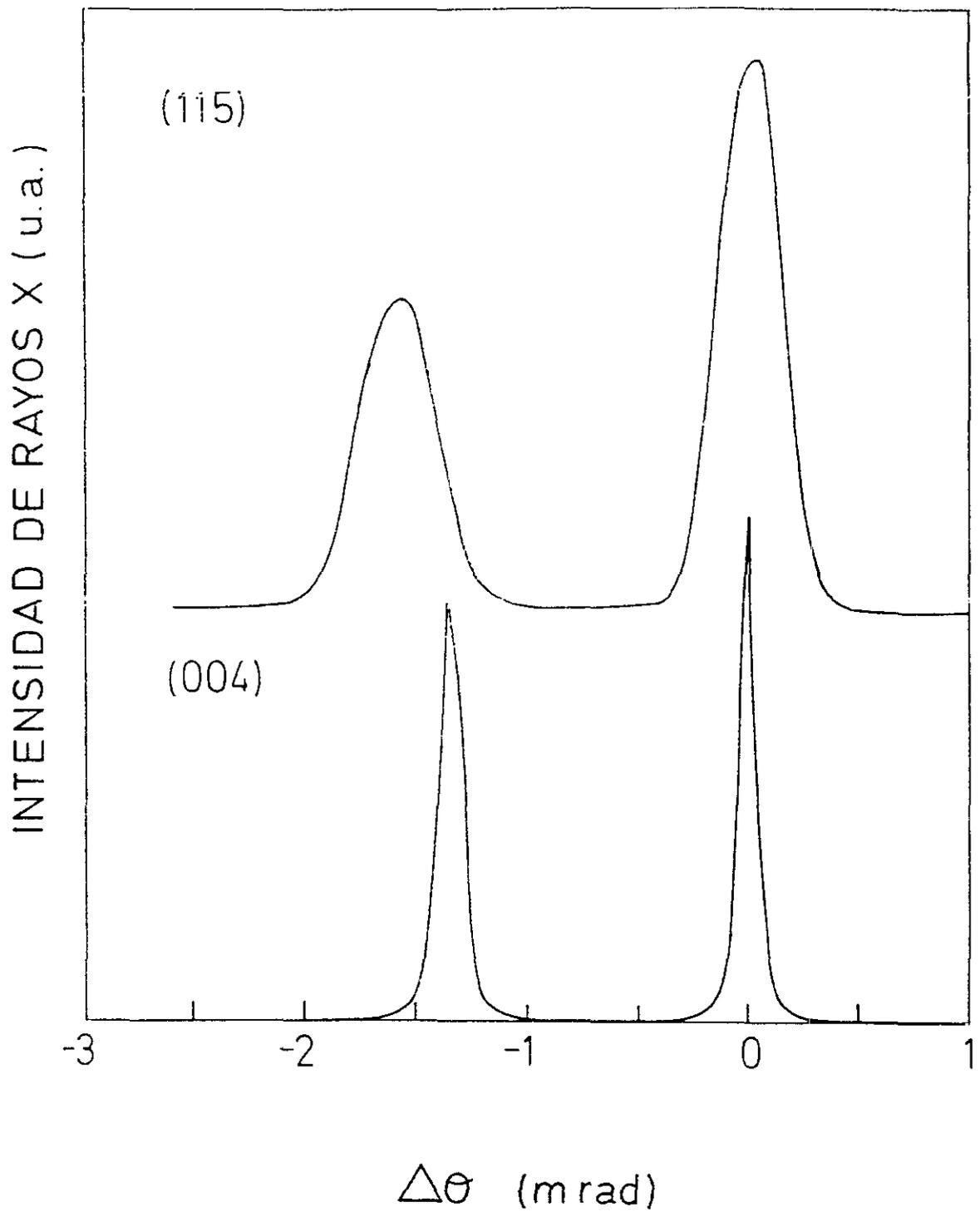


Figura IV.1. Espectros de difracción de rayos X alrededor de las reflexiones (004) y (115) para la muestra de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ con $x=0.53$. El origen corresponde al sustrato de GaP.

epitaxias de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ están parcialmente acopladas al sustrato de GaP y sometidas a una pequeña tensión menor que el 0.1 %, la cual no afecta significativamente a sus propiedades. Este comportamiento es debido a la ligera diferencia que existe entre los parámetros de red del sustrato y de la epitaxia. Esto mismo ha sido observado también en heteroestructuras $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ⁽⁹⁷⁾ donde el desajuste de red es del mismo orden que en el sistema $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}/\text{GaP}$.

Los valores de composición x de Al obtenidos mediante EDX concuerdan con los de rayos X dentro de los errores experimentales, teniendo en cuenta que hemos supuesto válida la distorsión tetragonal producida por la tensión. Esta aproximación es razonable para tensiones pequeñas como son las generadas en este sistema.

Con el objeto de obtener los valores de las energías de las transiciones ópticas directas E_0 y E_1 , caracterizamos las muestras mediante electrorreflectancia con barrera electrolítica (EER) y elipsometría espectral.

En EER el electrolito usado fue una solución acuosa de KCl 2M. Simultáneamente fueron aplicados un potencial de modulación (V_{ac}) y otro continuo (V_{dc}) con el fin de obtener una buena relación señal-ruido.

En la figura IV.2 se muestran a modo de ejemplo los espectros de EER de dos de las aleaciones estudiadas. Aparecen claramente dos rasgos espectrales que hemos asociado a la transición E_0 el de menor energía y el otro a la transición E_1 .

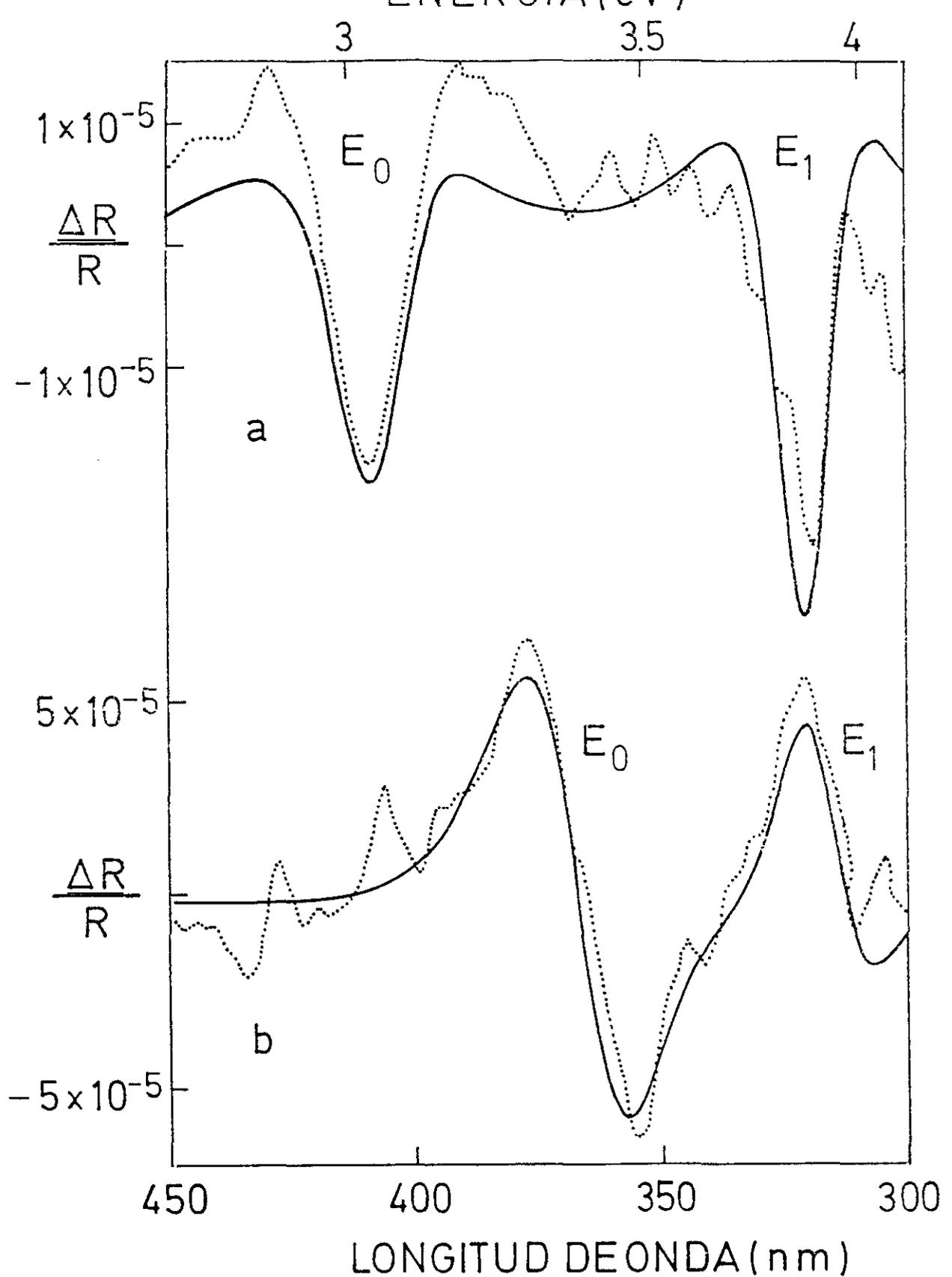


Figura IV.2. Espectros experimentales (puntos) y ajustes teóricos (línea continua) de electrorreflectancia con barrera electrolítica (EER) para las muestras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$: (a) $x=0.30$, (b) $x=0.53$.

Para determinar las energías y otros parámetros se realiza el ajuste con la expresión teórica :

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left[\sum_{j=1}^2 C_j e^{i\theta_j} (E - E_{s,j} + i\Gamma_j)^{-m_j} \right] \quad (\text{IV.1})$$

Seguidamente fueron efectuadas medidas de elipsometría en todas las muestras excepto la aleación con $x=0.79$, pues en ésta la superficie mostraba un alto grado de deterioro lo que impidió obtener los resultados deseados.

Los espectros fueron obtenidos en el rango de energías 1.5-4.5 eV. La función pseudodieléctrica fue calculada mediante el modelo de dos fases⁽²⁾ despreciando la capa de óxido presente en la superficie.

En las figuras IV.3 y IV.4 aparecen la parte real e imaginaria de la función pseudodieléctrica, respectivamente para todas las muestras. En los espectros de ϵ_i se observa un pico correspondiente a la transición E_1 . Su valor absoluto decrece cuando aumenta la composición x de Al, lo cual puede estar asociado a una menor calidad de la superficie. En los espectros de ϵ_r también se observa un ligero cambio de pendiente y en los espectros de ϵ_r un pequeño pico que corresponde al gap fundamental o transición E_0 . Debido a que la elipsometría sólo es sensible a transiciones directas, el gap indirecto no puede detectarse.

Tanto en EER como en elipsometría no llegan a observarse las transiciones $E_0 + \Delta_0$ ni la $E_1 + \Delta_1$ que tienen lugar en el mismo punto de la estructura de bandas que las transiciones E_0 y E_1 respectivamente. Esto tiene su explicación

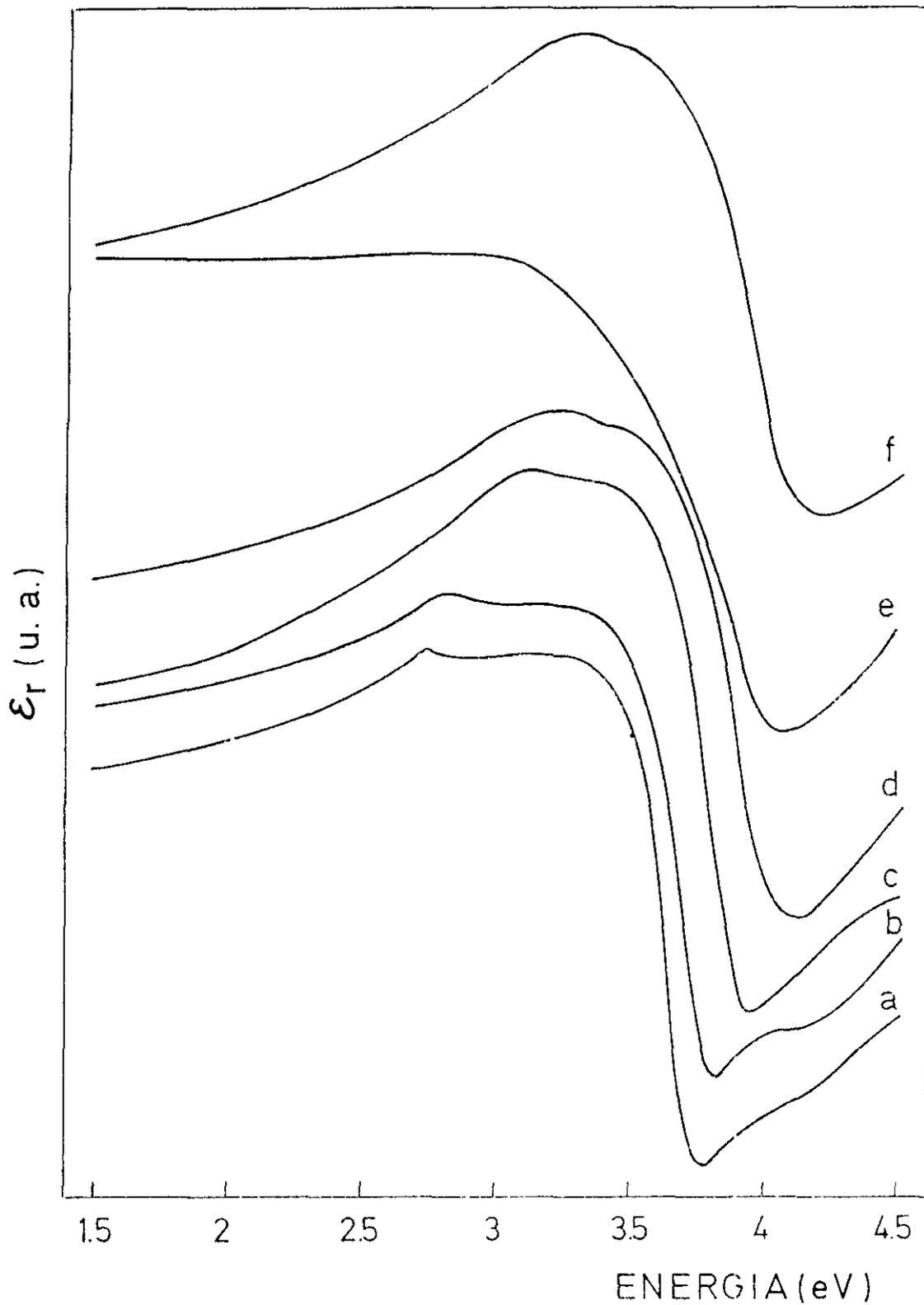


Figura IV.3. Parte real de la función pseudodieléctrica (ϵ_r) para las muestras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$: (a) $x=0$, (b) $x=0.10$, (c) $x=0.30$, (d) $x=0.43$, (e) $x=0.49$, (f) $x=0.53$.

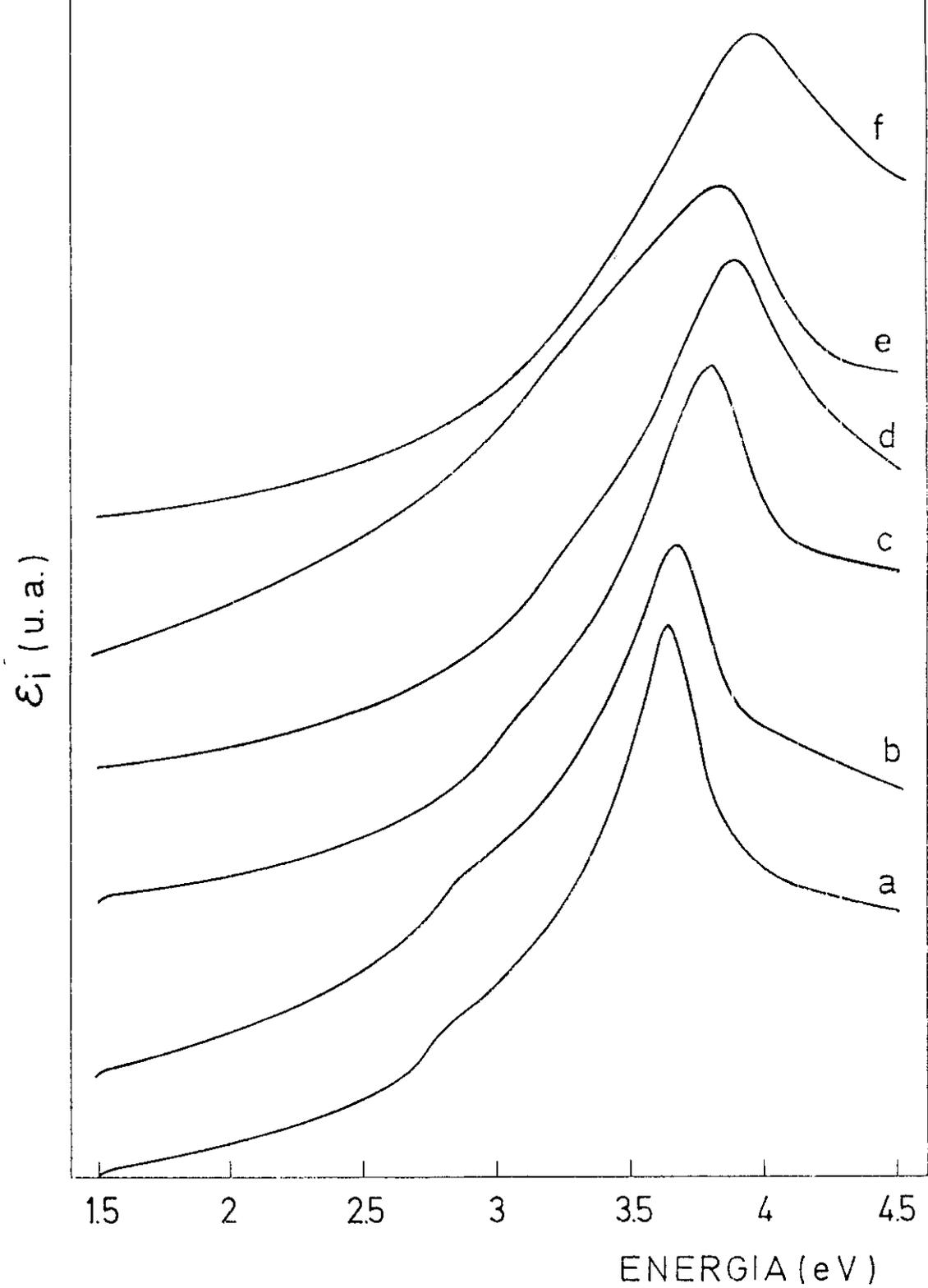


Figura IV.4. Parte imaginaria de la función pseudodieléctrica (ϵ_i) para las muestras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$: (a) $x=0$, (b) $x=0.10$, (c) $x=0.30$, (d) $x=0.43$, (e) $x=0.49$, (f) $x=0.53$.

en que $\Delta_0 < 100$ meV y $\Delta_1 < 20$ meV para semiconductores zinc-blenda que tienen el fósforo (P) como catión. Para obtener los parámetros correspondientes a los puntos críticos, se calcula numéricamente la segunda derivada de los espectros que fue ajustada posteriormente. La transición E_0 fue ajustada con la expresión correspondiente a un punto crítico tridimensional (3D) mientras que la transición E_1 lo fue con la de un punto crítico bidimensional (2D). Un ejemplo de estos ajustes pueden verse en la figuras IV.5 y IV.6 para dos de las aleaciones.

Las energías y los parámetros de anchura obtenidos mediante la utilización de ambas técnicas se muestran en la Tabla IV.1. Se puede observar un buen acuerdo entre los resultados de EER y elipsometría dentro de los errores experimentales.

En cuanto a la transición E_0 , si en un principio fijamos la atención solamente en los datos obtenidos por elipsometría, estos resultados experimentales pueden ajustarse tanto a una expresión lineal como a una cuadrática en x que sólo muestra significativas diferencias para composiciones $x > 0.5$. Pero, debido a que para esta transición los datos de EER son más precisos, combinando ambos tipos de datos se observa claramente que una dependencia cuadrática es más apropiada:

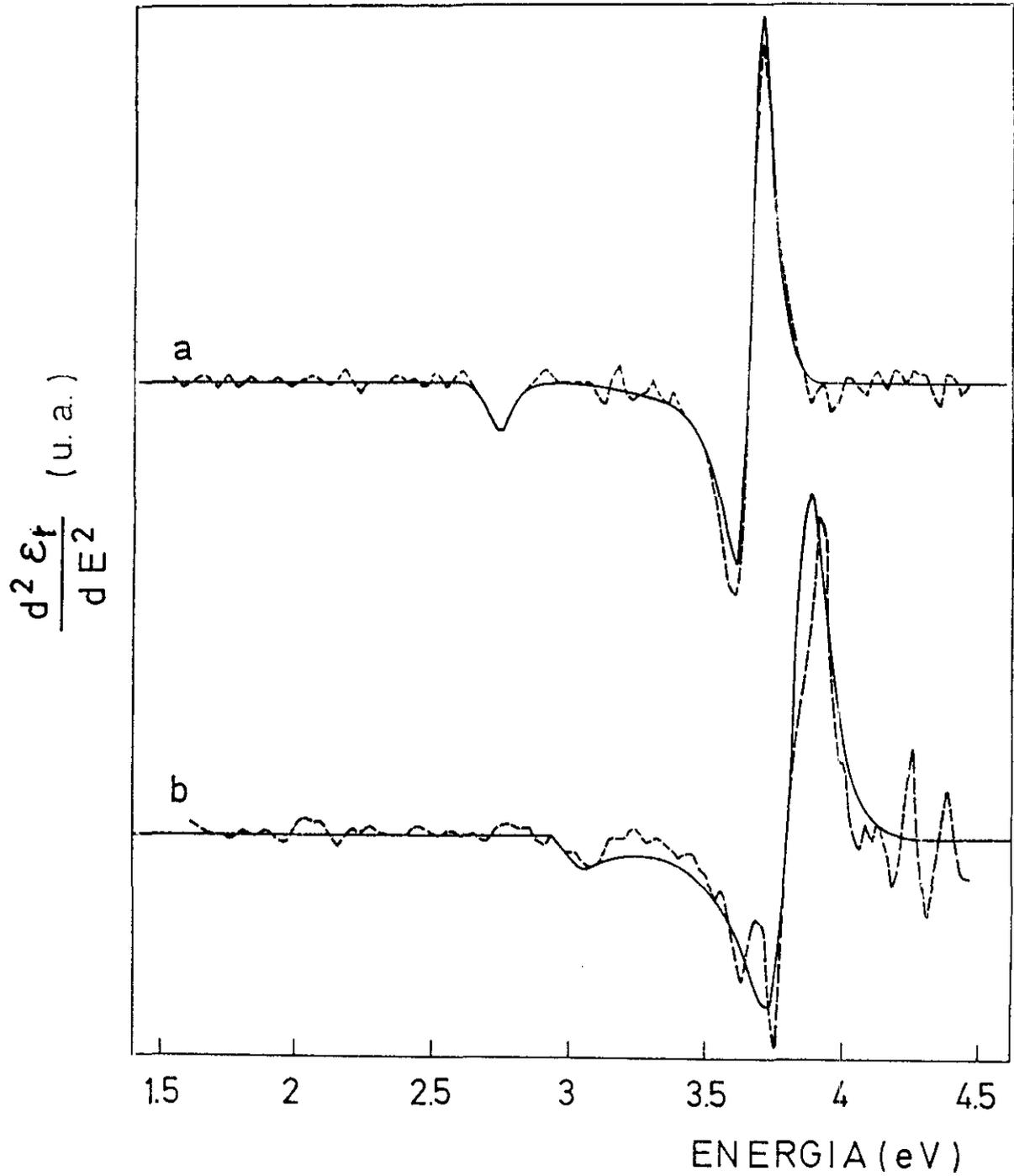


Figura IV.5. Derivada segunda respecto de la energía de la parte real de la función pseudodielectrica ($d^2\epsilon_r/dE^2$) (línea de trazos) y ajuste teórico (línea continua) para las muestras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$: (a) $x=0$, (b) $x=0.30$.

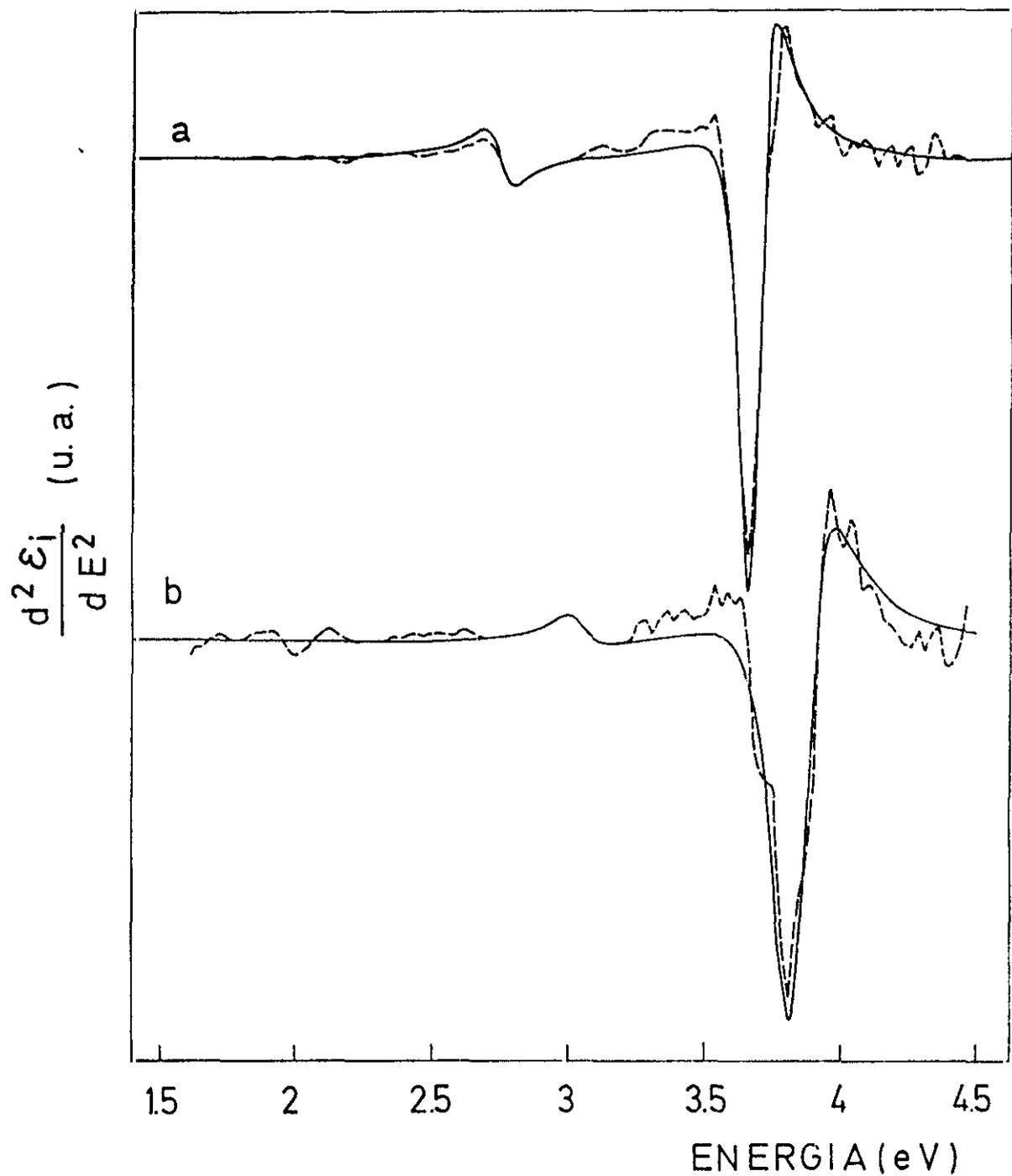


Figura IV.6. Derivada segunda respecto de la energía de la parte imaginaria de la función pseudodieléctrica ($d^2\varepsilon_i/dE^2$) (línea de trazos) y ajuste teórico (línea continua) para las muestras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$: (a) $x=0$, (b) $x=0.30$.

Tabla III.1. Valores experimentales de las energías y parámetros de anchura (Γ) de las transiciones E_0 y E_1 del conjunto de aleaciones $Al_xGa_{1-x}P$ obtenidos mediante electrorreflectancia (EER) y elipsometría (SE). ϕ es el valor de la fase usado en los ajustes de la transición E_1 de los espectros de elipsometría.

x	EER				SE				
	E_0 (eV)	$\Gamma(E_0)$ (meV)	E_1 (eV)	$\Gamma(E_1)$ (meV)	E_0 (eV)	$\Gamma(E_0)$ (meV)	E_1 (eV)	$\Gamma(E_1)$ (meV)	$\phi(E_1)$ (grados)
0	2.74	75	3.67	75	125
0.10	2.80	75	3.73	110	145
0.30	3.02	200	3.86	220	3.02	100	3.83	125	145
0.43	3.24	200	3.89	220	3.18	100	3.89	125	90
0.49	3.20	100	3.93	170	145
0.53	3.38	200	3.91	220	3.94	170	90
0.79	3.63	200	3.96	220

$$E_0(eV) = 2.72 + 1.01x + 0.21x^2 \quad (IV.2)$$

En cuanto a la transición E_1 , mediante las dos técnicas se obtienen ligeras diferencias, pero en ambas se obtiene el mejor ajuste con expresiones prácticamente lineales en la composición x . Debido a que para esta transición los valores de elipsometría guardan menor error, nos hemos fijado exclusivamente en ellos para obtener el siguiente ajuste casi lineal:

$$E_1(eV) = 3.67 + 0.53x - 0.03x^2 \quad (\text{IV.3})$$

En la figura IV.7 se muestran los resultados experimentales junto con los ajustes.

Comparando nuestros resultados con los existentes en la literatura⁽⁹²⁾ vemos que las energías que obtenemos son ligeramente inferiores.

El bowing obtenido para la transición E_0 ($c_0=0.21$) es ligeramente inferior que el obtenido en la literatura ($c_0=0.23$).

En cambio, las discrepancias son mayores al considerar la transición E_1 . Mientras nuestros resultados muestran una variación lineal ($c_1=-0.03$), los otros autores obtienen un alto valor del bowing ($c_1=0.30$).

A partir de las expresiones que relacionan las energías de las dos transiciones (E_0 y E_1) con la composición x de Al, podemos obtener mediante extrapolación a $x=1$ un valor semiempírico de estas transiciones para el AIP.

De la expresión (IV.2) obtenemos $E_0(\text{AIP})=3.94$ eV. El único valor experimental es el de Monemar⁽⁹⁵⁾ que fue obtenido mediante fotoluminiscencia a $T=77\text{K}$ y que es de $E_0=3.62$ eV. Existe una gran discrepancia de nuestro valor extrapolado con el medido, pero tanto nuestros resultados como los de la ref. 83 hacen pensar que el gap directo fundamental del AIP es bastante mayor que este resultado experimental. Existen además medidas de catodoluminiscencia

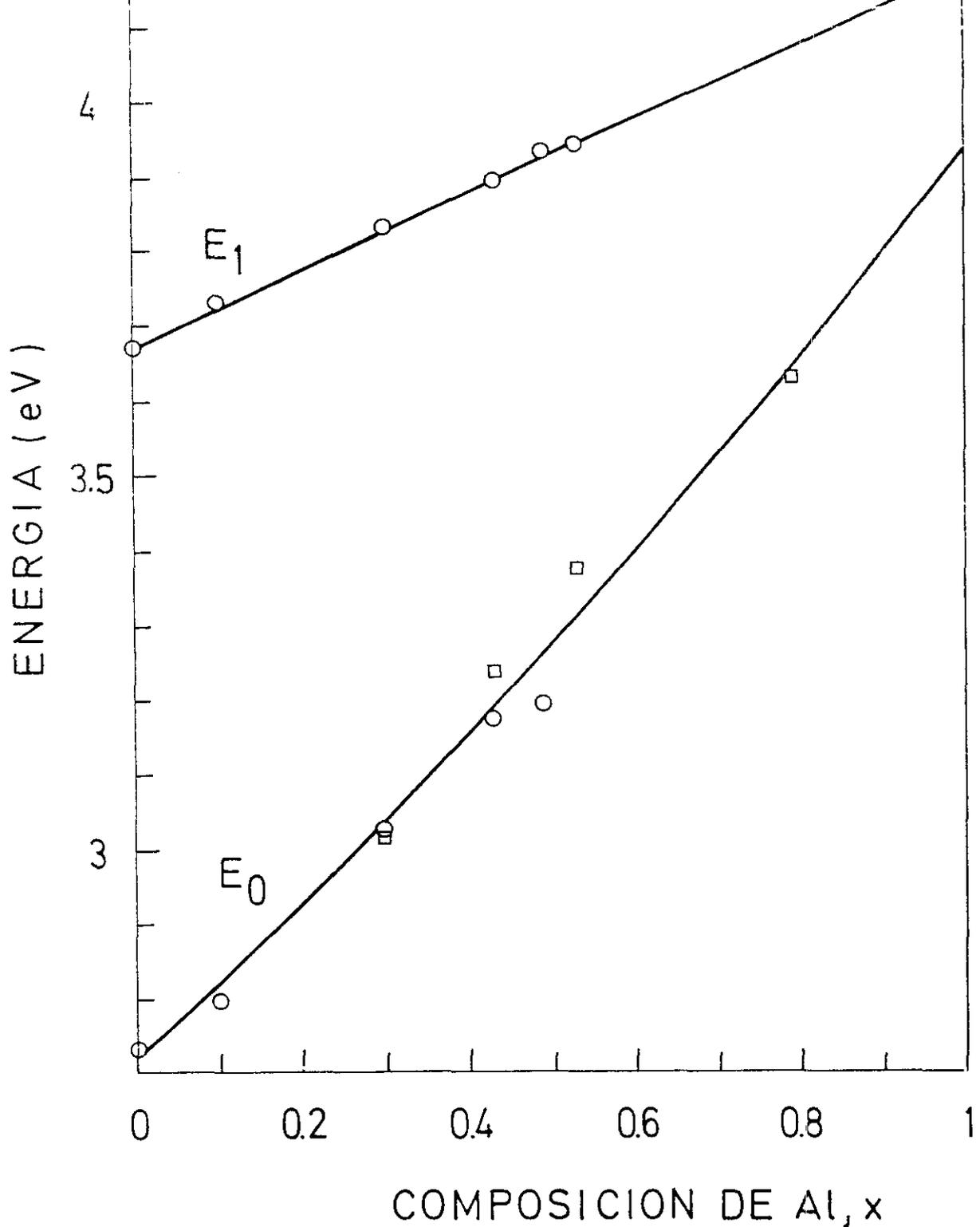


Figura IV.7. Dependencia de las transiciones E_0 y E_1 para el sistema $Al_xGa_{1-x}P$ en función de la composición de Al x . Los círculos son resultados experimentales obtenidos mediante elipsometría. Los cuadrados fueron obtenidos mediante electrorreflectancia. Las líneas corresponden a un ajuste cuadrático.

en $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}^{(98)}$ para composiciones de $x < 0.50$, cuya extrapolación de forma lineal da un valor $E_0(\text{AIP})=3.6$ a $T=300$ K. Pero es bastante lógico suponer que una extrapolación mediante una expresión cuadrática haga aumentar este valor acercándolo al obtenido por nosotros mediante extrapolación.

De la expresión (IV.3) obtenemos $E_1(\text{AIP})=4.17$ eV. No existen datos experimentales para la transición E_1 del AIP, pero nuestro valor extrapolado concuerda bastante bien con el valor obtenido mediante cálculo de estructura de bandas de $\text{AIP}^{(99)}$.

En cuanto a los parámetros de anchura (Γ) obtenidos en los ajustes de los espectros de elipsometría, se observa un incremento en su valor cuando x aumenta, alcanzándose el máximo para x cercano a 0.5. Esto puede explicarse suponiendo efectos de desorden que son máximos para la concentración equimolar.

Otro aspecto destacable es el ligero cambio en el factor de fase ϕ usado en los espectros de elipsometría al ir de una muestra a otra. Este comportamiento ha sido observado en otras aleaciones⁽⁸⁰⁾ y se cree debido a diferencias en la interacción electrón-hueco. La descripción que podemos hacer de este hecho sólo puede ser de forma cualitativa pues, como hemos visto, la presencia de una capa de óxido en la superficie cambia ligeramente este factor de fase.

Aprovechando el mismo montaje experimental utilizado en las medidas de EER, intentamos mediante fotocorriente determinar el gap indirecto en estas

muestras. En la fotocorriente, la muestra es iluminada con luz monocromática. Si la energía de la radiación es superior al gap (directo o indirecto) del material, en éste se inducen una serie de portadores libres que hacen aumentar la intensidad de la corriente si la muestra está sometida a un determinado potencial.

La mayoría de las aleaciones exhibían una caída de la señal de fotocorriente en la zona de altas energías lo cual impidió realizar nuestro propósito. Esto puede deberse a que los portadores fotoexcitados quedan atrapados en estados de superficie. La única muestra que no presentaba este problema era la de composición $x=0.30$, de la cual pudimos obtener resultados significativos.

La intensidad de fotocorriente es proporcional al coeficiente de absorción, y éste para un material de gap indirecto guarda la siguiente relación:

$$\alpha \sim \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\hbar\omega} \quad \text{(IV.4)}$$

En la figura IV.8 representamos $(I_{ph} \cdot \hbar\omega)$ frente $\hbar\omega$. Se observan dos rectas, cuya extrapolación y corte con el eje de energías dan los siguientes valores: 2.27 y 2.43 eV. El primero de ellos corresponde al gap indirecto del sustrato de GaP, mientras que el segundo es el de la aleación $Al_xGa_{1-x}P$ con $x=0.30$. Este valor es ligeramente mayor que el de 2.33 eV encontrado en la literatura⁽⁸⁹⁾.

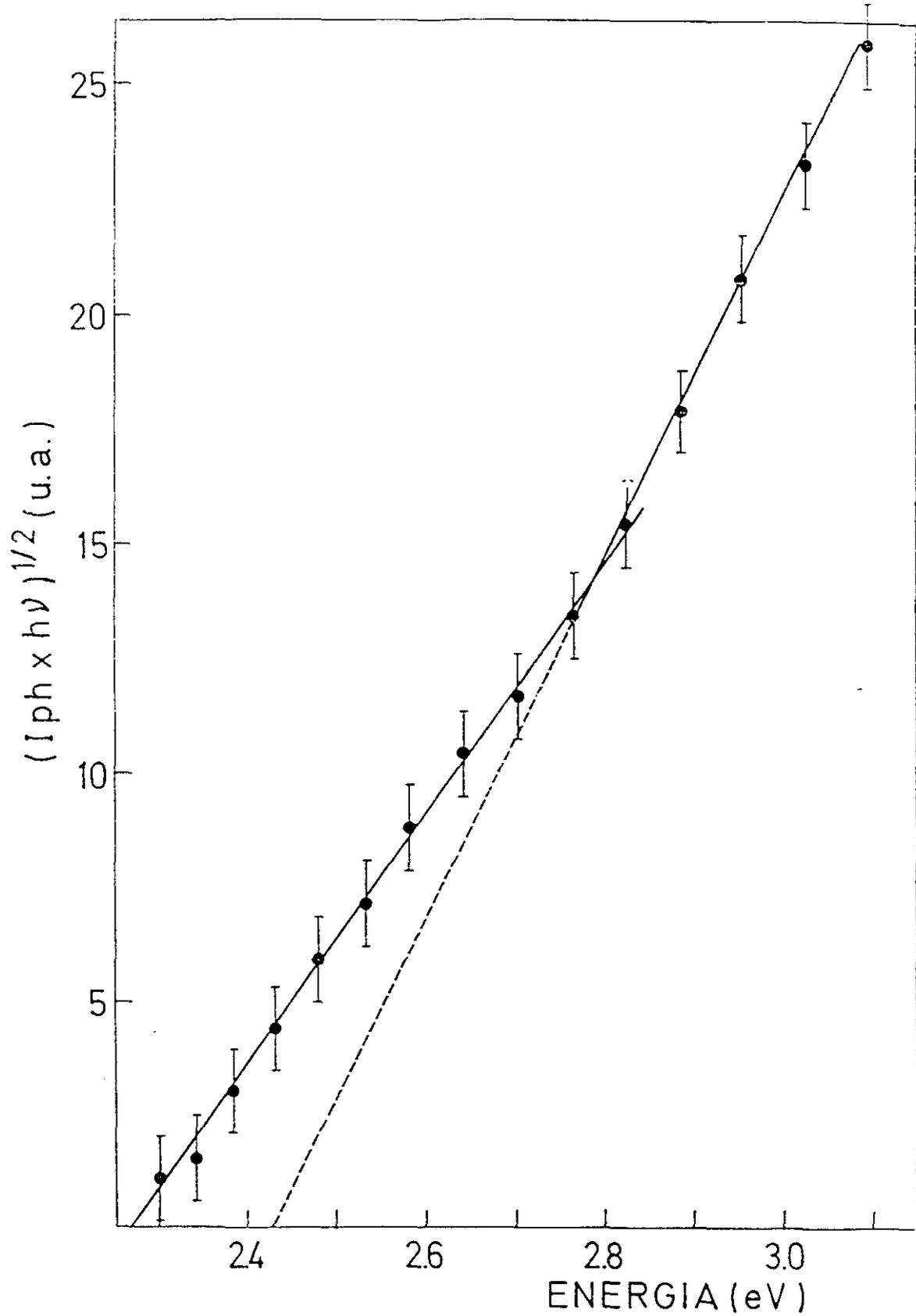


Figura IV.8. $(I_{ph} \cdot \hbar\omega)^{1/2}$ frente a la energía para la muestra de $Al_xGa_{1-x}P$ con $x=0.30$.

V. ALEACIONES DE $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$

V.1. INTRODUCCION

El sistema de aleación ternaria $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ es de importancia tecnológica debido a que puede elegirse su composición x de forma que tenga el mismo parámetro de red que el binario InP sobre el cual puede crecerse. Permite entonces obtener dispositivos de alta movilidad en transistores⁽¹⁰⁰⁾, puede combinarse con $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ en fotodiodos⁽¹⁰¹⁾ y es esperable que aumente el confinamiento en láseres de doble heteroestructura con capa activa de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ sustituyendo al InP.

Por todo esto, el gap fundamental E_0 de $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ con composición alrededor de $x=0.48$, que corresponde a parámetro de red similar al InP, ha sido ampliamente estudiado^(102,103,104). Sin embargo, la variación de esta transición en un amplio rango de x sólo se ha estudiado en algunos trabajos⁽¹⁰⁵⁾ y transiciones energéticas de mayor energía permanecen desconocidas.

Por las mismas razones que pasaba en el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, en $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ la obtención de muestras de buena calidad con alto contenido de Al es difícil. Además existe una dificultad adicional como es el hecho de que los dos binarios InAs y AlAs tienen diferentes parámetros de red (7 %), por lo que es imposible encontrar un sustrato con la misma constante de red que cada una de las aleaciones con x

diferente.

Existe una diferencia notable entre la estructura de bandas de los binarios correspondientes de este sistema. InAs es un material de gap directo mientras que el AlAs es indirecto. Mientras que las propiedades ópticas del InAs son ampliamente conocidas^(106,107), las diferentes transiciones del AlAs han sido establecidas recientemente^(108,109) y muchas de sus propiedades se han deducido extrapolando a partir del conocido sistema $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ^(77,110).

V.2. RESULTADOS

Las muestras de $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ estudiadas tenían composición comprendida entre $x=0$ y $x=1$. Fueron obtenidas mediante el método de ALMBE⁽¹⁾ desarrollado en nuestro laboratorio sobre sustratos de GaAs semiaislantes orientados (001). El espesor de estas epitaxias era de $0.8 \mu\text{m}$. Para determinar la concentración x de Al se midieron mediante EDX.

La calidad estructural de este conjunto de aleaciones fue determinada mediante la realización de espectros de rayos X alrededor de la reflexión (004) del GaAs. En la figura V.1 se muestran los espectros para tres de estas aleaciones. En todas las muestras se observa que la separación angular entre el pico del sustrato y el de la aleación aumenta cuando disminuye el contenido de Al. A partir de estos datos se obtiene que el parámetro de red en la dirección de crecimiento de cada aleación corresponde al esperado teniendo en cuenta su composición x de Al (suponiendo válida una interpolación lineal entre los valores de parámetro de red del InAs y del AlAs, la llamada ley de Vegard). Este resultado muestra que cada aleación está totalmente desacoplada del sustrato. Esto era esperado puesto que el espesor de estas epitaxias sobrepasa ampliamente su valor crítico, tanto desde el punto de vista teórico^(81,82,83) como comparando con otras aleaciones $(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As})^{(111)}$ que son similares a $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ desde el punto de vista estructural. Además se observa en los espectros un

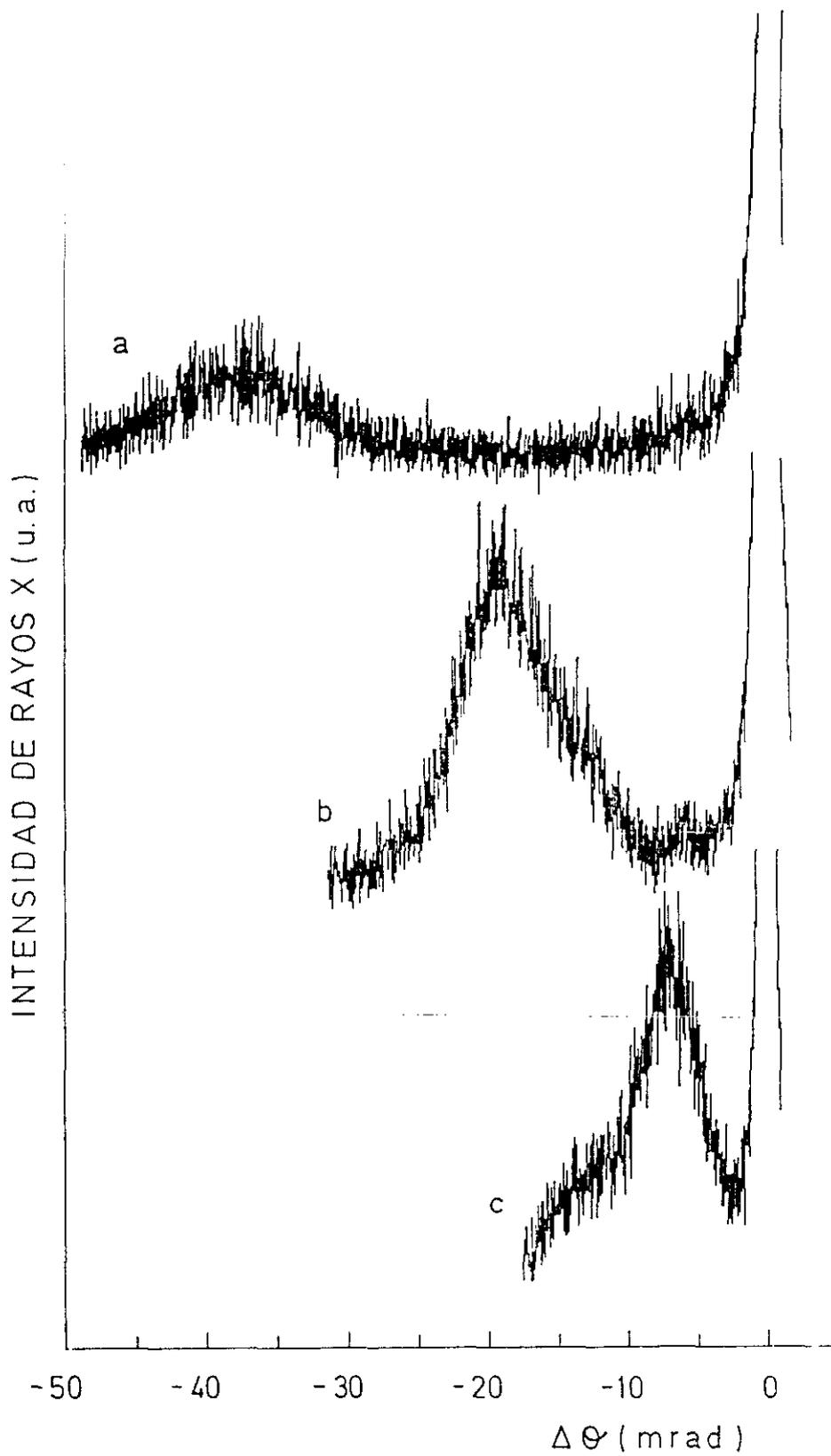


Figura V.1. Espectros de difracción de rayos X alrededor de la reflexión (004) para tres de las muestras de $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$: (a) $x=0.14$, (b) $x=0.59$, (c) $x=0.87$. El origen corresponde al pico del sustrato de GaAs.

aumento de la FWHM de los picos cuando la composición de Al decrece. Esto está de acuerdo con lo observado anteriormente, pues es lógico suponer que las aleaciones con parámetro de red más diferente del sustrato de GaAs necesiten al relajarse crear un número mayor de dislocaciones. Esto afecta claramente a la calidad estructural de la aleación, lo cual puede observarse de forma cualitativa a través de la medida de la anchura de los picos de difracción.

Por lo visto más arriba, estas aleaciones no ofrecen buena calidad estructural cerca de la intercara con el sustrato debido a las dislocaciones y defectos presentes en esta zona. Esto no resulta un inconveniente para el estudio que hemos realizado, puesto que nos hemos constreñido a la región de energías correspondientes a la transición E_1 del material. En esta región, la penetración de la luz es del orden de 200 \AA , zona de la muestra bastante alejada del sustrato y donde es esperable no tener ya defectos en la estructura cristalina.

Estas aleaciones fueron caracterizadas mediante elipsometría en el rango de energías 1.5-4 eV. Los datos experimentales fueron tratados con un modelo de dos fases⁽²⁾ despreciando la capa de óxido de la superficie. En las figuras V.2 y V.3 se muestran las partes real e imaginaria de la función pseudodieléctrica para todas las muestras. En las aleaciones con menor contenido de Al se observan en los espectros de ϵ_i un pico y un ligero cambio de pendiente a mayor energía que están asociados a las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ respectivamente. Las demás muestras, debido a un aumento de su

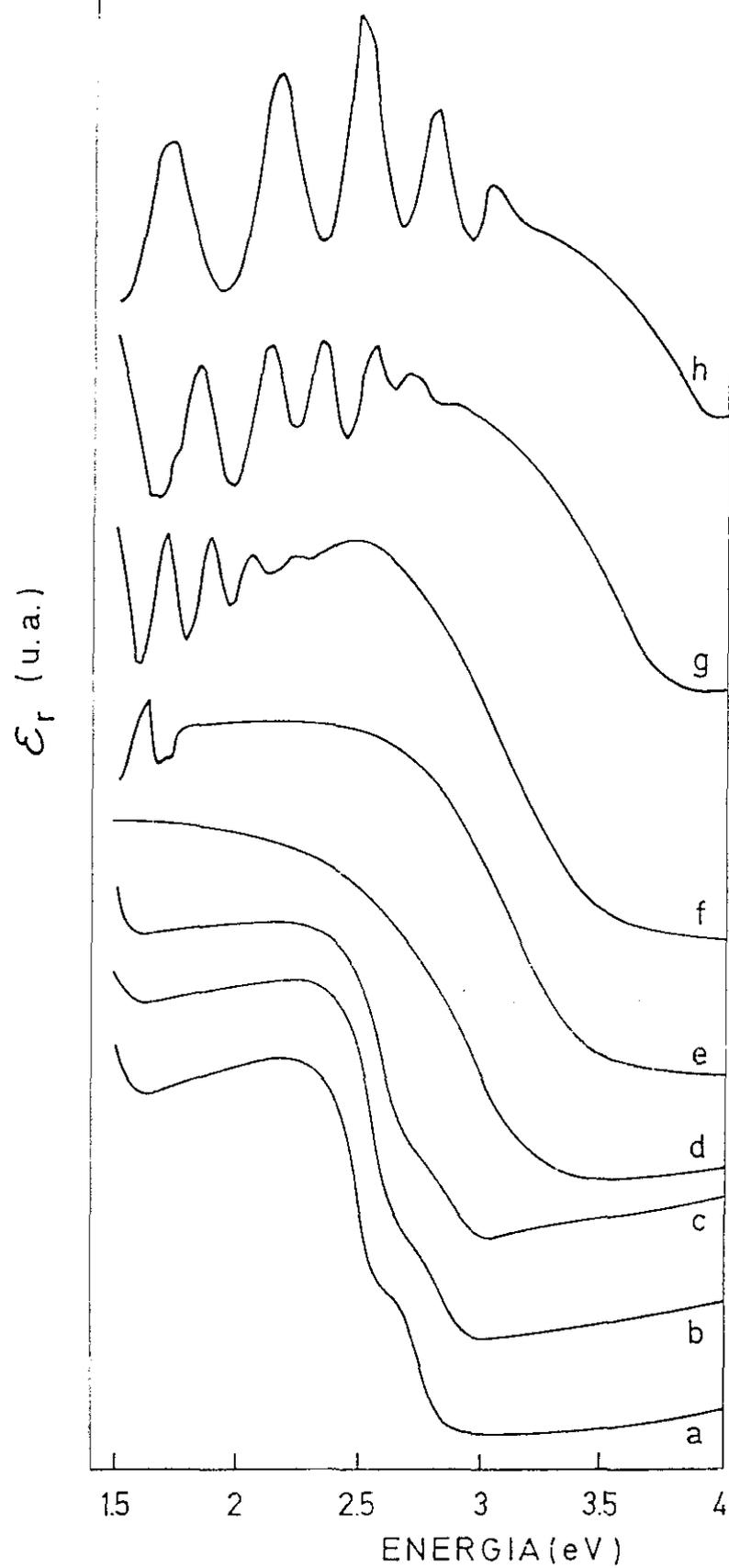


Figura V.2. Parte real de la función pseudodielectrica (ϵ_r) para las muestras de $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$: (a) $x=0$, (b) $x=0.07$, (c) $x=0.14$, (d) $x=0.53$, (e) $x=0.59$, (f) $x=0.63$, (g) $x=0.87$, (h) $x=1$.

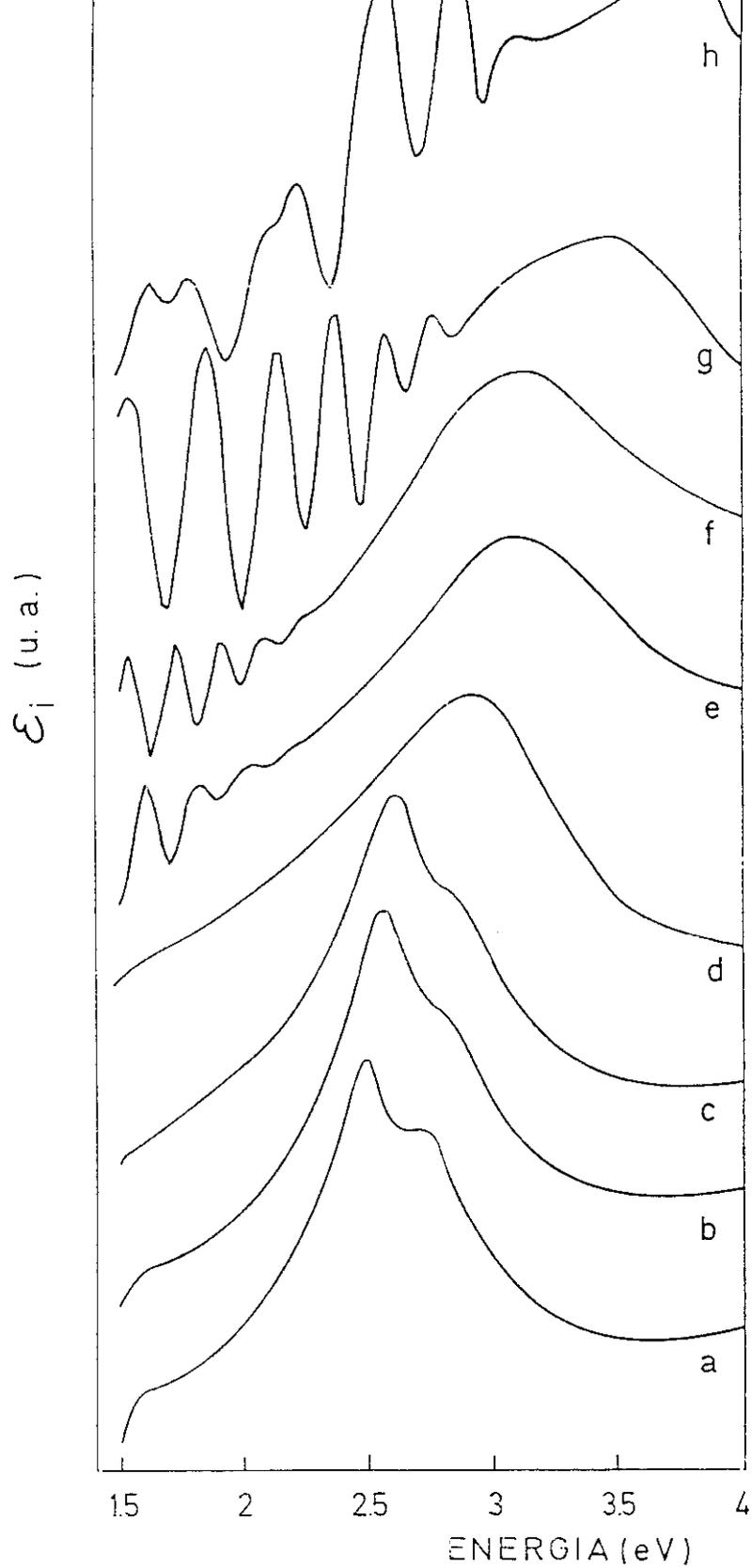


Figura V.3. Parte imaginaria de la función pseudodielectrica (ϵ_i) para las muestras de $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$: (a) $x=0$, (b) $x=0.07$, (c) $x=0.14$, (d) $x=0.53$, (e) $X=0.59$, (f) $x=0.63$, (g) $x=0.87$, (h) $x=1$.

ensanchamiento, sólo ofrecen a la vista el pico asociado con la transición E_1 . En las muestras con mayor contenido de Al se observa en la zona de bajas energías una serie de oscilaciones producidas por interferencias entre la luz reflejada en la superficie con la luz reflejada en la intercara epitaxia-sustrato. Esto es debido a que en esta zona la aleación es transparente y su espesor no es lo suficientemente grande. El amortiguamiento de estas oscilaciones está obviamente relacionado con el borde de absorción de la aleación o gap directo fundamental (transición E_0). Aunque cualitativamente se ve una tendencia correcta al producirse este amortiguamiento a mayores energías cuando la composición de Al aumenta, sin embargo un valor de la transición E_0 es difícil de obtener con poco error.

Con el fin de determinar los parámetros de los puntos críticos estudiados, derivamos dos veces los espectros, los cuales fueron ajustados con expresiones teóricas para ε . En las figuras V.4 y V.5 se muestran los resultados experimentales junto con el ajuste teórico para dos de las aleaciones. Las aleaciones que ofrecían dos rasgos espectrales (E_1 y $E_1 + \Delta_1$) fueron ajustadas con la suma de dos expresiones para ε . En este caso la fase fue mantenida la misma para ambos puntos críticos⁽¹¹²⁾, y ambas transiciones fueron ajustadas con expresiones correspondientes a un punto crítico bidimensional (2D).

En la tabla V.1 se presentan los valores obtenidos para la energía y parámetro de anchura para la transición E_1 y para la $E_1 + \Delta_1$ donde ésta es

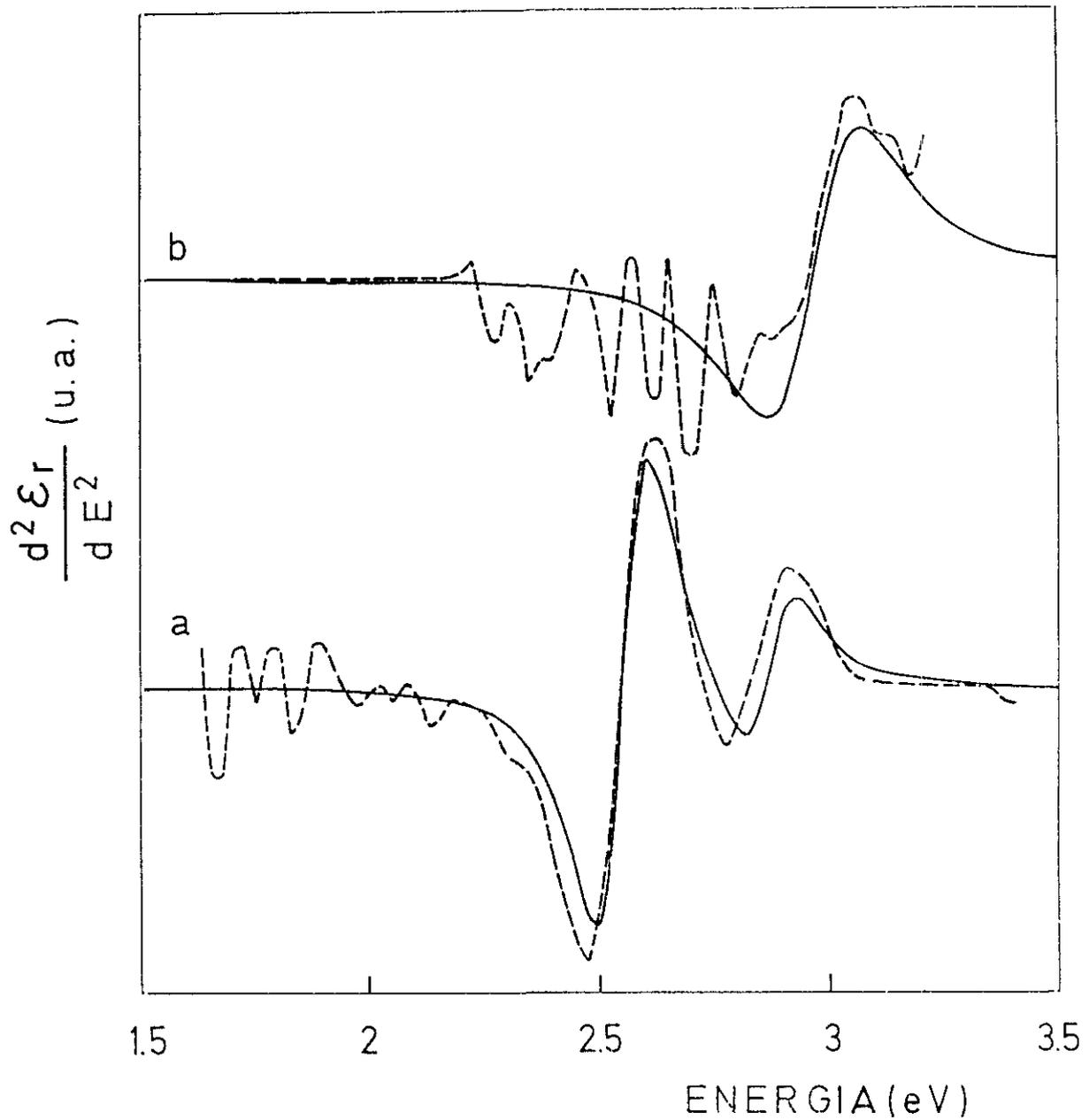


Figura V.4. Derivada segunda respecto de la energía de la parte real de la función pseudodieléctrica ($d^2\epsilon_r/dE^2$) (línea de trazos) y ajuste teórico (línea continua) para las muestras de $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$: (a) $x=0.07$, (b) $x=0.53$.

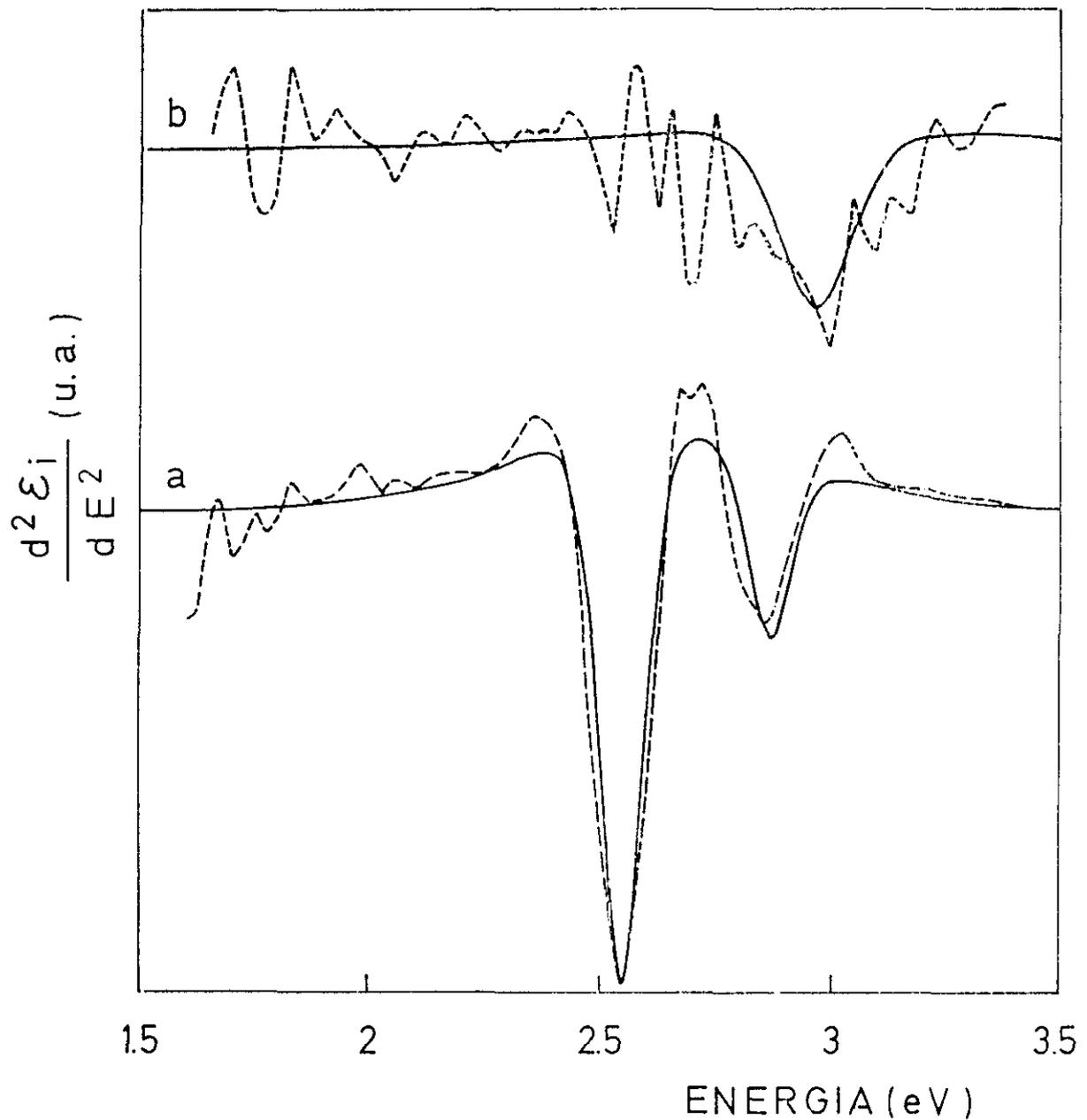


Figura V.5. Derivada segunda respecto de la energía de la parte imaginaria de la función pseudodielectrica ($d^2\epsilon_i/dE^2$) (línea de trazos) y ajuste teórico (línea continua) para las muestras de $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$: (a) $x=0.07$, (b) $x=0.53$.

observada.

Tabla V.1. Valores experimentales de las energías y parámetros de anchura (Γ) de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ para el conjunto de aleaciones $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$.

X	E_1 (eV)	$\Gamma (E_1)$ (meV)	$E_1 + \Delta_1$ (eV)	$\Gamma (E_1 + \Delta_1)$ (meV)
0	2.50	100	2.75	100
0.07	2.55	100	2.87	100
0.14	2.58	100	2.90	100
0.53	2.97	175
0.59	3.15	175
0.63	3.17	175
0.87	3.52	150
1	3.90	150

Los datos experimentales para la energía de la transición E_1 pueden ser ajustados a la siguiente forma cuadrática en la composición x de Al:

$$E_1(\text{eV}) = 2.50 + 0.49x + 0.86x^2 \quad (\text{V.1})$$

En la figura V.6 se muestran los datos experimentales junto con el ajuste según la ecuación anterior.

Observamos en principio un alto valor del bowing. Más adelante compararemos este resultado con el obtenido para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ y el encontrado en la literatura para otras aleaciones, intentando explicar el origen de estas

diferencias.

En cuanto a los parámetros de anchura, se observa que Γ alcanza su máximo en las cercanías de $x=0.5$. Este es un resultado esperado, pues en esta composición equimolar los efectos de desorden son máximos. Sin embargo, se observa una ligera asimetría, al ver que Γ es ligeramente mayor para aleaciones con x próximo a 1 que las mismas para x próximas a cero. Este hecho puede tener su origen en una peor calidad de la superficie de las muestras con alto contenido de AlAs. Similar comportamiento y explicación se observa en otro tipo de aleaciones⁽⁸⁰⁾.

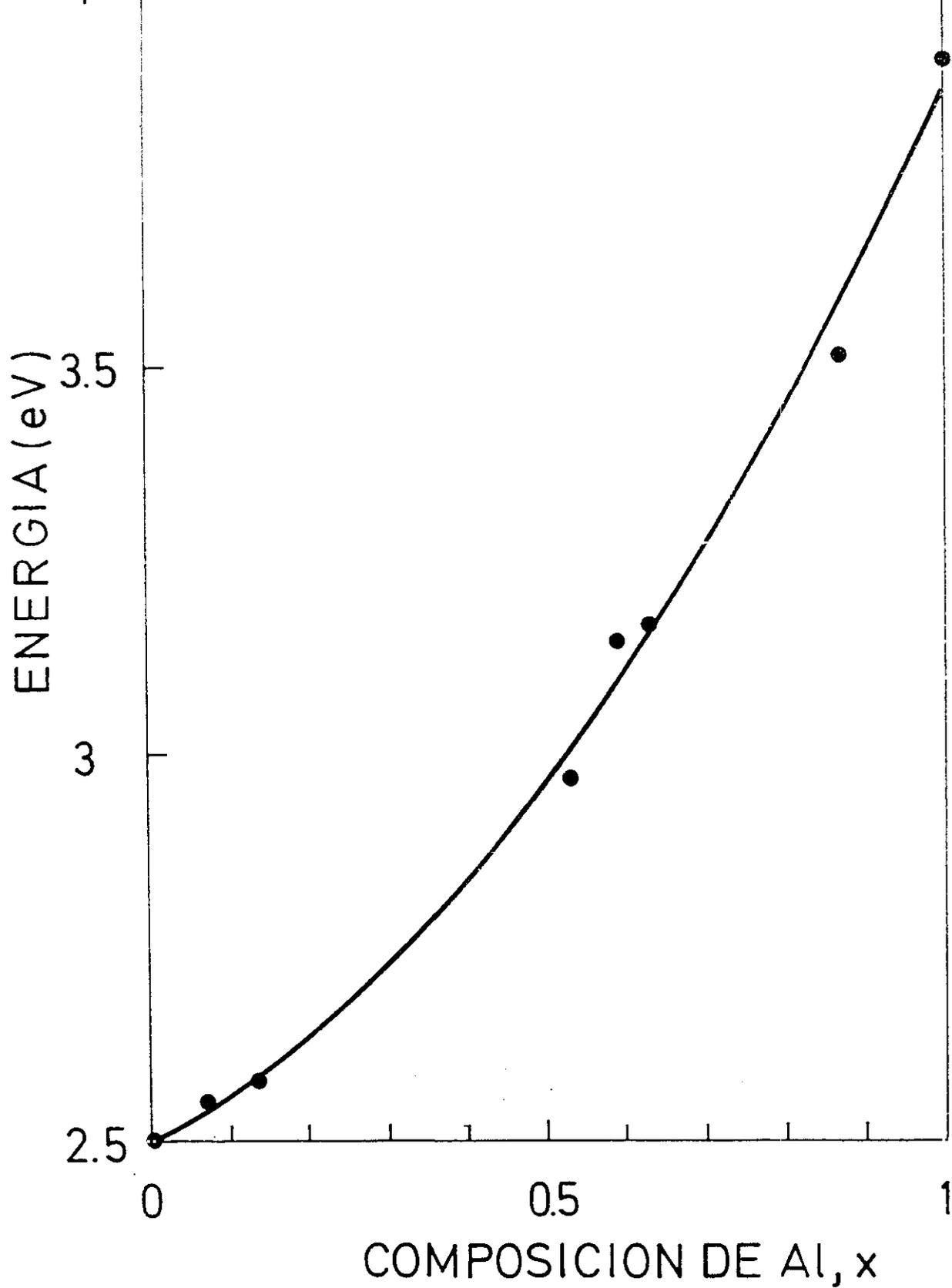


Figura V.6. Dependencia de la transición E_1 para el sistema $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ en función de la composición de Al x . Los puntos son resultados experimentales y la línea corresponde a un ajuste cuadrático.

V.3. COMPARACION $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ - $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ -OTROS SISTEMAS

Si comparamos los resultados obtenidos para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ y $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ relativos a la transición E_1 vemos una fuerte diferencia: el bowing del sistema $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ es mucho mayor ($c_1=0.86$) que el del $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, el cual es prácticamente nulo ($c_1=-0.03$). Esto puede explicarse teniendo en cuenta que la diferencia entre los parámetros de red de los binarios correspondientes al sistema $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ es mucho mayor (7%) que la misma magnitud para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, puesto que GaP y AlP tienen parámetros de red muy parecidos (0.3%). En aleaciones similares a las estudiadas en este trabajo ($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) también se observa que el bowing es ligeramente mayor para la aleación cuyos correspondientes binarios exhiben una mayor diferencia entre sus parámetros de red. (Para $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ $c_1=0.50$, para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ $c_1=0.45$)⁽⁵⁷⁾. Sin embargo la diferencia entre el bowing entre estos dos sistemas no es tan pronunciada como la que hemos obtenido al comparar $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ y $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$. Por tanto, no es posible relacionar únicamente las diferencias en el valor del bowing con diferencias en el parámetro de red. Otro factor que puede afectar al bowing puede ser la diferencia entre la estructura de bandas de los binarios que componen la aleación. En principio debe esperarse un bowing mayor para aleaciones en las que la diferencia entre las energías de las transiciones de los binarios sea mayor. Podemos comparar ahora $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ con $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ teniendo en cuenta

que tienen similar desajuste de parámetro de red los binarios de ambos constituyentes. Vemos entonces que se cumple la predicción anterior, pues el bowing es mayor para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [$E_1(\text{AlAs})-E_1(\text{GaAs})=1.01$ eV] que para $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ [$E_1(\text{AlP})-E_1(\text{GaP})=0.50$ eV]. Igualmente podemos comparar $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ y $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ cuyo desajuste de red entre binarios también es similar. En este caso el bowing es mayor para $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ [$(E_1(\text{AlAs})-E_1(\text{InAs}))=1.40$ eV] que para $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ [$E_1(\text{GaAs})-E_1(\text{InAs})=0.39$ eV].

VI. SUPERREDES

VI.1. INTRODUCCION

Una superred semiconductor periódica es una estructura repetitiva de capas alternadas de dos semiconductores diferentes en composición o en dopado. Si el periodo de esta estructura es submicrómico, es decir, del orden del recorrido libre medio del electrón, entonces este material exhibe propiedades drásticamente diferentes de las de un material en volumen. Mediante la variación de los espesores de cada semiconductor constituyente o del periodo de la superred, se pueden obtener nuevos materiales con las propiedades deseadas. Esto hace particularmente atractivo este tipo de estructuras artificiales desde el punto de vista tecnológico.

Existe evidencia experimental de que dispositivos basados en superredes muestran propiedades superiores a los basados en materiales en volumen, en particular aleaciones equivalentes. Una de las causas de esto está referido a la densidad de estados, parámetro determinante de las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores. En un material en volumen, la densidad de estados es una función parabólica de la energía con valor nulo en el borde de las bandas de valencia y conducción. En cambio una superred, siendo lo que se llama un sistema cuasibidimensional, ofrece una densidad de estados cercana

a escalones con valor distinto de cero para el nivel de menor energía. Este hecho produce que en dispositivos como láseres basados en superredes se obtengan mejores características, tales como menores corrientes umbrales, mayor eficiencia de inyección, etc⁽¹¹³⁾. Además en pozos confinados por superredes, la eficiencia de transferencia de portadores al pozo es mayor que en aleaciones debido a la mayor penetración de la función de ondas en aquéllas⁽¹¹⁴⁾. Finalmente, otra de las ventajas que ofrecen, por ejemplo en superredes GaAs/AlAs en cuanto a las propiedades eléctricas, reside en poder dopar solamente la zona de GaAs. Comparando con aleaciones $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, en éstas el dopado puede crear problemas como la aparición de centros DX que atrapan a los portadores⁽¹¹⁵⁾.

En cuanto a la estructura de bandas de la superred, debido a la nueva periodicidad que aparece en la dirección de crecimiento, se originan nuevas propiedades ópticas y electrónicas debidas principalmente a dos motivos:

- i) Efectos de plegado, que se originan en el espacio de momentos. La zona de Brillouin pasa a ser más pequeña, pues pasa de ser proporcional a $1/a$ donde a es el parámetro de red a serlo a $1/L$ donde L es el periodo de la superred.
- ii) Efectos de confinamiento cuántico que ocurren en el espacio real en la dirección de crecimiento. Los portadores ven en esta dirección un potencial periódico creado por los dos semiconductores que forman la heteroestructura y que puede aproximarse para cierto tipo de superredes por una serie de pozos

y barreras de potencial.

VI.2. DETERMINACION DE LAS TRANSICIONES OPTICAS

Para determinar las diferentes transiciones que pueden observarse en una superred, el método que hemos utilizado parte de la estructura de bandas de cada semiconductor por separado y es el llamado modelo de $k \cdot p$.

Modelo $k \cdot p$

Este modelo es un método de cálculo que permite obtener la estructura de bandas de los semiconductores en volumen⁽¹¹⁶⁾. Una vez determinadas aquéllas para cada material, pueden calcularse las relaciones de dispersión (energía como función del momento) para una superred mediante la imposición de determinadas condiciones de contorno.

El primer paso debe ser calcular las funciones de ondas que describen los diferentes estados en un semiconductor. Debido a que los portadores se encuentran sometidos a un potencial periódico, $V(\mathbf{r})$, estas funciones satisfacen la siguiente expresión:

$$H\psi = \left[\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi = E\psi \quad (\text{VI.1})$$

Por el teorema de Bloch:

$$\psi = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{VI.2})$$

donde $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ tiene la misma periodicidad que $V(\vec{r})$.

Sustituyendo (VI.2) en (VI.1) y desarrollando se obtiene:

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{VI.3})$$

Las funciones $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ se pueden expresar como combinación lineal de aquellas con $\vec{k}=0$, ya que éstas forman una base:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{n'} c_{nn'} u_{n'0}(\vec{r}) \quad (\text{VI.4})$$

Sustituyendo (VI.4) en (VI.3) queda:

$$\left[\left(E_n(0) + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right) \delta_{nn'} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p}_{nn'} \right] c_{nn'} = E_n(\vec{k}) c_{nn'} \quad (\text{VI.5})$$

donde

$$p_{nn'} = \int u_{n0}^* \vec{p} u_{n'0} d\vec{r} \quad (\text{VI.6})$$

es un término que representa el hecho de que las diferentes bandas del semiconductor están acopladas.

De estas expresiones se obtiene finalmente la relación de dispersión $E = E(\vec{k})$,

mientras que la función de ondas para un momento k determinado es una combinación lineal de las funciones correspondientes a las distintas bandas:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{n'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} c_{nn'} u_{n'0} \quad (\text{VI.7})$$

En una superred, los diferentes niveles de energía se calculan mediante la imposición de determinadas condiciones de contorno a las funciones de ondas de los materiales en volumen. Si la superred está compuesta por dos materiales A y B, en cada uno de ellos la expresión más general para la función de onda para un k determinado será de la forma:

$$\Psi_A(\vec{r}) = \sum_{n'} F_{n'A}(\vec{r}) u_{n'0} \quad (\text{VI.8})$$

$$\Psi_B(\vec{r}) = \sum_{n'} F_{n'B}(\vec{r}) u_{n'0} \quad (\text{VI.9})$$

$F_{n'A}$, $F_{n'B}$ son llamadas las funciones envolventes.

En una superred las condiciones de contorno para las funciones envolventes son las siguientes:

i) Continuidad de la función en la intercara A-B

$$F_{n'A} = F_{n'B} \quad (\text{VI.10})$$

ii) Continuidad de la derivada de la función respecto de la dirección en la que tiene lugar la periodicidad dividido por la masa efectiva en cada medio, condición necesaria para que se conserve la corriente⁽¹¹⁷⁾.

$$\frac{1}{m_A} \frac{dF_{n'A}}{dz} = \frac{1}{m_B} \frac{dF_{n'B}}{dz} \quad (\text{VI.11})$$

iii) Condiciones de periodicidad de la función y de su derivada.

$$F_{n'A}(0) = e^{iqd} F_{n'B}(0) \quad (\text{VI.12})$$

$$\frac{1}{m_A} \frac{dF_{n'A}(0)}{dz} = e^{iqd} \frac{1}{m_B} \frac{dF_{n'B}(0)}{dz} \quad (\text{VI.13})$$

donde d es el periodo de la superred.

En el caso de que la distancia energética entre las diferentes bandas sea lo suficientemente amplia como para considerarlas desacopladas, el problema se reduce a un Kronig-Penney⁽¹¹⁸⁾ para cada banda cuya solución se obtiene resolviendo la siguiente ecuación secular⁽¹¹⁹⁾:

$$\begin{aligned} \cosh(K_B d_B) \cos(K_A d_A) + \frac{1}{2} \left(\frac{m_A K_B}{m_B K_A} - \frac{m_B K_A}{m_A K_B} \right) \times \\ \sinh(K_B d_B) \sin(K_A d_A) = \cos(qd) \end{aligned} \quad (\text{VI.14})$$

donde

siendo V la diferencia de potencial entre el semiconductor A y el B.

$$K_A = \left(\frac{2m_A E}{\hbar^2} \right)^{1/2} ; \quad K_B = \left(\frac{2m_B |V - E|}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (\text{VI.15})$$

y d_A , d_B , la anchura del material A y B respectivamente.

En esta ecuación se observa que sólo son permitidas las minibandas de energía que hagan que el primer miembro de la ecuación secular esté comprendido entre +1 y -1.

El significado físico de este modelo considera que un portador en una superred con momento k determinado está sometido a un potencial periódico en el espacio real formado por los diferentes gaps de cada semiconductor y cuya periodicidad es la de la superred. Se obtiene entonces que estados de un determinado punto de la estructura de bandas del material A se ven confinados por estados equivalentes del material B. La diferencia entre los gaps de los dos semiconductores A y B, $\Delta E_g = E_{gB} - E_{gA}$, se reparte de una forma determinada entre la banda de conducción y la banda de valencia dependiendo del alineamiento entre las bandas de ambos semiconductores. Se obtiene así en la banda de conducción (valencia) un potencial periódico de amplitud ΔE_c (ΔE_v) siendo $\Delta E_c + \Delta E_v = \Delta E_g$. La relación $Q_c = \Delta E_c / \Delta E_g$ es fija para dos materiales y es lo que se llama "band-offset de la banda de conducción". (De forma similar se puede definir $Q_v = \Delta E_v / \Delta E_g = 1 - Q_c$ como "band-offset de la banda de valencia"). La forma de alinearse las bandas de los constituyentes de la superred en general no es conocida. Mediante cálculos comparados con

los datos experimentales de las transiciones se puede determinar este alineamiento, el cual es muy útil desde el punto de vista tecnológico para obtener superredes con las propiedades ópticas deseadas.

En el caso de barreras muy anchas, el sistema es equivalente a pozos cuánticos desacoplados. Se obtiene entonces que tanto los portadores libres de la banda de conducción o electrones como los de la banda de valencia o huecos sólo pueden estar en un conjunto de niveles discretos correspondientes a los niveles de un pozo finito. Esto es una propiedad que guarda un gran contraste con el continuo de niveles que se observa en un material en volumen. En el caso de una superred, según este modelo, al estrecharse las barreras, aparece un acoplamiento entre los diferentes pozos, lo que lleva a la formación de unas minibandas permitidas para cada especie de portadores que tienen su origen en los distintos niveles del pozo aislado. Este modelo puede aplicarse a los diferentes puntos de la zona de Brillouin que dan lugar a transiciones ópticas en los materiales en volumen.

VI.3. SUPERREDES DE CAPAS TENSIONADAS

El sistema de superredes más estudiado ha correspondido tradicionalmente a aquel formado por dos semiconductores con similar parámetro de red como por ejemplo el sistema GaAs/Al_xGa_{1-x}As ($0 < x < 1$). Sin embargo, en los últimos años, debido en parte al desarrollo de técnicas de crecimiento tales como MBE, MOCVD, se ha empezado a llevar a cabo la obtención y determinación de las propiedades de un nuevo tipo de superredes cuyos constituyentes tienen diferente parámetro de red. Estas son las llamadas superredes de capas tensionadas (SLS).

La posibilidad de obtener estas nuevas estructuras amplía el número de semiconductores a elegir en la fabricación de nuevos materiales sin estar obligado a mantener el mismo parámetro de red. El hecho de que estos materiales estén sometidos a tensión modifica algunas de sus propiedades, como la estructura de bandas, de forma conveniente para su utilización en dispositivos optoelectrónicos. Por ejemplo, la utilización de una estructura tensionada como capa activa de un láser mejora sus propiedades debido al carácter ligero (menores masas efectivas de los portadores) que tiene la transición de menor energía⁽¹²⁰⁾.

Ultimamente se han empezado a estudiar de forma exhaustiva las propiedades de sistemas tales como GaAs/GaAs_{1-x}P_x⁽¹²¹⁾, Si/Ge⁽¹²²⁾, GaAs/Ga_xIn_{1-x}As⁽¹²³⁾.

Debido a que una SLS está compuesta de dos semiconductores con diferente parámetro de red, en general el suyo será diferente del correspondiente al sustrato sobre el que se obtiene por crecimiento. Entonces existe el mismo problema que exhibimos en el apartado dedicado a las aleaciones.

Para tener una SLS de buena calidad estructural, debe ser de un espesor menor que el crítico para que así se acomode al sustrato deformándose elásticamente. Otra posibilidad consiste en sobrepasar ampliamente el espesor crítico, de forma que la SLS se relaje completamente, adquiriendo su propio parámetro de red y formándose dislocaciones cerca de la intercara con el sustrato.

Pero además dentro de una SLS existe otro espesor crítico que es el definido para cada capa constituyente de la superred⁽¹²⁴⁾. En este caso es de gran importancia que cada material no sobrepase este espesor, pues se formarían dislocaciones a lo largo de toda la superred, empeorando sensiblemente su calidad cristalina.

Si se logra que los constituyentes de la superred crezcan de forma coherente, en el caso más general uno de ellos estará sometido a compresión y el otro a extensión.

VI.3.1. DETERMINACION DE LAS TRANSICIONES OPTICAS

a) Modelo $k \cdot p$ con tensiones

En este modelo hemos utilizado también la aproximación consistente en considerar las diferentes bandas del semiconductor desacopladas, lo que, como hemos visto anteriormente conduce a un modelo de Kronig-Penney. En este modelo se calcula de qué forma afecta la tensión a la estructura de bandas y por tanto a las energías de las diferentes transiciones para cada material en volumen. Después de conocer esto, se establecen las condiciones de contorno relativas a la superred de forma análoga a como se realiza en el caso de superredes sin tensión. Por tanto es necesario conocer las modificaciones que crea la tensión sobre las bandas de los semiconductores en volumen, lo cual se expondrá más adelante.

b) Modelo de fuerte ligadura "Tight-Binding" con tensiones.

En este modelo, las funciones de ondas, que son funciones de Bloch al estar sometidas a un potencial periódico, se construyen mediante combinaciones lineales de orbitales atómicos localizados espacialmente en las posiciones de los átomos que forma el cristal. Los coeficientes de estas combinaciones son ondas planas e^{ikR} donde R denota la posición del átomo⁽¹²⁵⁾. Esta suma se extiende a todos los átomos de la celda unidad. En nuestro caso, la base de estados

orbitales utilizada ha sido una sp^3s^* ⁽¹²⁶⁾. En el Hamiltoniano empleado se tuvieron en cuenta interacciones entre próximos vecinos, incluyendo un término debido a la interacción spin-órbita⁽¹²⁷⁾. El efecto de la tensión produce una variación en la distancia interatómica, la cual induce un cambio en los elementos no diagonales de la matriz del Hamiltoniano⁽¹²⁸⁾. Resolviendo este problema de autovalores, se obtiene la relación de dispersión y las energías de las diferentes transiciones.

VI.3.2. EFECTO DE LA TENSION EN LA ESTRUCTURA DE BANDAS

Hemos visto que los constituyentes de una SLS están generalmente sometidos a una tensión. Esto implica que la estructura de bandas de la SLS va a verse modificada debido a efectos de las tensiones. Para saber de qué modo ocurre esto, en un principio es necesario conocer el efecto de la tensión sobre los materiales en volumen.

Los principales cambios que se esperan en las diferentes transiciones de un material sometido a una tensión se refieren a sus valores energéticos y a sus probabilidades relativas. Vamos a referirnos a dos casos: transiciones en $k=0$ y en $k \neq 0$.

D) Transiciones en $k=0$

Los efectos de la aplicación de una tensión sobre la banda de valencia en el punto Γ se pueden describir a partir del siguiente hamiltoniano^(129,130):

$$H_{\epsilon} = -a(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) - 3b[(L_x^2 - \frac{1}{3}\bar{L}^2)\epsilon_{xx} + c.p.] - \frac{6d}{\sqrt{3}}[L_x L_y \epsilon_{xy} + c.p.] \quad (\text{VI.16})$$

donde ϵ_{ij} son las diferentes componentes del tensor de tensiones,

L es el operador momento angular orbital,

c.p. significa todas y cada una de las permutaciones cíclicas,

$$\{L_x, L_y\} = 1/2[L_x L_y + L_y L_x]$$

a = potencial de deformación hidrostática

b, d = potenciales de deformación uniaxial

En nuestro caso particular, los elementos constituyentes de la superred están sometidos a una tensión biaxial en el plano de crecimiento (001), equivalente a una tensión uniaxial en la dirección de crecimiento.

Si definimos como dirección z a la dirección de crecimiento, y como direcciones x,y a dos direcciones normales entre sí de forma arbitraria, que estén contenidas en el plano de crecimiento, obtenemos lo siguiente:

Por razones de simetría, el tensor de tensiones es diagonal

$$\epsilon_{xy} = \epsilon_{yz} = \epsilon_{zx} = 0 \quad (\text{VI.17})$$

y además

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = -\epsilon \quad (\text{VI.18})$$

Por el principio de mínimo energía, se obtiene además:

$$\epsilon_{zz} = \frac{2c_{12}}{c_{11}} \epsilon \quad (\text{VI.19})$$

donde ϵ es positivo para compresión biaxial y negativo para extensión biaxial

c_{ij} son los coeficientes elásticos del material.

Esta relación entre ϵ_{zz} y ϵ_{xx} , ϵ_{yy} supone como válida la distorsión tetragonal, es decir, que una deformación en el plano lleva acompañada otra de signo contrario en la dirección perpendicular.

Con estas condiciones para el tensor ϵ_{ij} se obtiene que el tercer término del hamiltoniano de tensiones se anula, y los otros dos términos pueden expresarse operando de la siguiente forma:

$$H_e = 2a \left(\frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \right) \epsilon - 3b \left(\frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \right) \epsilon (L_z^2 - \frac{1}{3} \bar{L}^2) \quad (\text{VI.20})$$

donde el primer término es el llamado de deformación hidrostática

el segundo término es el llamado de deformación uniaxial.

En $\mathbf{k}=0$, la banda de valencia, sin tener en cuenta la tensión ni la interacción spin-órbita, está compuesta de seis estados degenerados. Al introducir la interacción spin-órbita se rompe la degeneración en un multiplete de cuatro estados ($J=3/2$, $M_j=\pm 3/2, \pm 1/2$) y un doblete de dos estados ($J=1/2$, $M_j=\pm 1/2$). Si introducimos a la vez la interacción spin-órbita y el efecto de la tensión, mediante un hamiltoniano $H = H_{so} + H_e$, tomando las funciones de la banda de valencia en la representación J, M_j , la matriz del hamiltoniano H llega a ser⁽¹²⁹⁾:

$$\begin{pmatrix} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle & \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle & \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ -\delta E_h - \frac{1}{2} \delta E_{001} & 0 & 0 \\ 0 & -\delta E_h + \frac{1}{2} \delta E_{001} & \frac{1}{\sqrt{2}} \delta E_{001} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \delta E_{001} & -\Delta_0 - \delta E_h \end{pmatrix} \quad (\text{VI.21})$$

donde

$$\delta E_h = 2a \frac{(c_{11} - c_{12})}{c_{11}} \epsilon ; \quad \frac{\delta E_{001}}{c_{11}} = 2b \frac{(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11}} \epsilon \quad (\text{VI.22})$$

Resolviendo la expresión anterior, quedan tres estados doblemente degenerados:

$$E_0 \left(\left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \right) = E_0 - \delta E_h - \frac{1}{2} \delta E_{001} \quad (\text{VI.23})$$

$$E_0 \left(\left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right) = E_0 - \delta E_h + \frac{1}{2} \delta E_{001} - \frac{1}{2} \frac{(\delta E_{001})^2}{\Delta_0} \quad (\text{VI.24})$$

$$E_0 \left(\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right) = E_0 + \Delta_0 - \delta E_h + \frac{1}{2} \frac{(\delta E_{001})^2}{\Delta_0} \quad (\text{VI.25})$$

Vemos por tanto que la aplicación de una tensión afecta a la estructura de bandas en el borde fundamental de absorción de la siguiente manera:

- a) se produce un aumento (disminución) del centro de gravedad de las tres transiciones al estar en compresión (extensión), debido a la componente hidrostática
- b) se produce un desdoblamiento entre las bandas del hueco pesado y el hueco ligero debido a la componente uniaxial, siendo la transición de menor energía el hueco pesado (ligero) para una compresión (extensión)
- c) se genera un acoplamiento entre hueco ligero y spin-órbita.

II) Transiciones en $k \neq 0$

Para puntos críticos de la zona de Brillouin con $k \neq 0$, la componente uniaxial de la tensión puede causar los siguientes efectos⁽¹³¹⁾:

- i) rotura de la degeneración de estados con diferentes k que en ausencia de la tensión están degenerados a causa de la simetría del cristal debido a que las proyecciones de su momento k en la dirección de la tensión sea diferente (desdoblamiento interbanda).
- ii) desdoblamiento de bandas degeneradas cuyo vector k no es paralelo a la dirección de la tensión (desdoblamiento intrabanda).
- iii) acoplamiento entre bandas próximas debido a la tensión.

Además de estos efectos hay que añadir el debido a la componente hidrostática, el cual induce un desplazamiento de las energías idéntico para

todas las transiciones.

Vamos a restringirnos al caso que hemos estudiado, que es el relativo a las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$.

Estas transiciones son las primeras de importancia por encima del borde de absorción del material y, debido a la simetría de inversión, tienen su origen en cuatro direcciones $\langle 111 \rangle$ equivalentes ($\Lambda_3 - \Lambda_1$) de la zona de Brillouin al desplazarnos a lo que se llama el punto L. Debido a que la aplicación de una tensión uniaxial conserva la simetría de inversión del cristal, sólo es necesario considerar las cuatro direcciones: $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$.

En nuestro caso, la aplicación de una tensión a lo largo de la dirección $[001]$ no rompe la degeneración de estas cuatro direcciones, puesto que sus proyecciones sobre la dirección de la tensión son idénticas.

Por lo tanto, podemos concluir que una tensión a lo largo de la dirección $[001]$ afecta por igual a todas las direcciones equivalentes $\langle 111 \rangle$.

En cambio, la tensión uniaxial sí produce un desdoblamiento entre las bandas Λ_3 , produciendo dos transiciones. Debido a que ya existe un desdoblamiento entre estas bandas antes de introducir la tensión a causa de la interacción spin-órbita, el único efecto de la tensión uniaxial es aumentar su separación energética relativa.

El término hidrostático de la tensión hace que las dos transiciones se desplacen en energías en la misma magnitud.

Ahora es necesario conocer de forma cuantitativa cómo afecta a las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ una tensión 001. Para ello debemos conocer el efecto del hamiltoniano de tensiones sobre las funciones de ondas.

Las funciones de ondas en este punto de la zona de Brillouin pueden expresarse como combinación lineal de las funciones de ondas en $\mathbf{k}=0$. Así obtenemos entonces, a partir de cálculos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ que en la dirección $[111]^{(132)}$:

$$\bar{u}_c = A|s \uparrow \rangle + B|z \uparrow \rangle \quad (\text{II.26})$$

para la banda de conducción

$$\bar{u}_{v1} = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{X} + i\bar{Y}) \uparrow \right\rangle \quad (\text{VI.27})$$

$$\bar{u}_{v2} = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{X} - i\bar{Y}) \uparrow \right\rangle \quad (\text{VI.28})$$

para la banda de valencia,

siendo

$$\bar{X} = \frac{1}{\sqrt{2}}(X - Y) \quad (\text{VI.29})$$

$$\bar{Y} = \frac{1}{\sqrt{6}}(X + Y - 2Z) \quad (\text{VI.30})$$

$$\bar{Z} = \frac{1}{\sqrt{3}}(X + Y + Z) \quad (\text{VI.31})$$

donde X,Y,Z son funciones en el punto Γ con la misma simetría que los ejes x,y,z respectivamente.

Si ahora aplicamos a las funciones de ondas de la banda de valencia el hamiltoniano compuesto por el término de interacción spin-órbita y el término de tensión $H=H_{so}+H_{\epsilon}$, despreciando la interacción de canje⁽¹³³⁾, queda entonces⁽¹²⁹⁾:

$$\begin{pmatrix} |u_{v1}\rangle & |u_{v2}\rangle \\ \frac{1}{2}\Delta_1 - \delta E_h & -\frac{1}{2}\delta E_{001} \\ -\frac{1}{2}\delta E_{001} & -\frac{1}{2}\Delta_1 - \delta E_h \end{pmatrix} \quad (\text{VI.32})$$

Desarrollando a partir de esta expresión se obtienen las variaciones de las energías de las transiciones E_1 y $E_1+\Delta_1$ en función de la tensión ϵ :

$$E_1(\epsilon) = E_1 + \frac{\Delta_1}{2} + \delta E_h - \frac{1}{2}(\Delta_1^2 + \delta E_{001}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VI.33})$$

$$E_1 + \Delta_1(\epsilon) = E_1 + \frac{\Delta_1}{2} + \delta E_h + \frac{1}{2}(\Delta_1^2 + \delta E_{001}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VI.34})$$

El término hidrostático induce un cambio en el centro de gravedad de las transiciones.

El segundo término (uniaxial) aumenta la separación entre ambas transiciones.

La aplicación de una tensión afecta además de a las energías de las transiciones, a sus probabilidades.

Aquí vamos a centrarnos únicamente en cómo se ven afectadas las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ al aplicar una tensión 001.

Al estar sometido el material a una tensión, las funciones de ondas de la banda de valencia cambian ligeramente, mezclándose entre sí. Se pueden aproximar en primer orden en α_1 como⁽¹²⁹⁾:

$$\overline{u_{v1,e}} = \overline{u_{v1}} - \frac{1}{2} \alpha_1 \overline{u_{v2}} \quad (\text{VI.35})$$

$$\overline{u_{v2,e}} = \overline{u_{v2}} + \frac{1}{2} \alpha_1 \overline{u_{v1}} \quad (\text{VI.36})$$

donde

$$\alpha_1 = \frac{\delta E_{001}}{\frac{1}{2}(\Delta_1^2 + \delta E_{001}^2)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}\Delta_1} \quad (\text{VI.37})$$

Esta dependencia de las funciones de ondas en primer orden en α_1 se traduce en una dependencia idéntica de los elementos de matriz para las transiciones ópticas.

La intensidad de una transición óptica entre los estados ψ_1 y ψ_2 es proporcional a:

$$|\langle \psi_1 | \hat{e} \cdot \vec{p} | \psi_2 \rangle|^2 \quad (\text{VI.38})$$

siendo \vec{p} el momento

\hat{e} vector unitario de polarización del campo eléctrico de la radiación incidente.

En nuestro caso debemos calcular:

$$|\langle \bar{u}_c | \hat{e} \cdot \vec{p} | \bar{u}_{v1,e} \rangle|^2 \quad (\text{VI.39})$$

$$|\langle \bar{u}_c | \hat{e} \cdot \vec{p} | \bar{u}_{v2,e} \rangle|^2 \quad (\text{VI.40})$$

Debido a que las funciones de ondas para la banda de conducción y valencia son combinaciones lineales de x, y, z y X, Y, Z respectivamente, es necesario

conocer los elementos de matriz entre x, y, z y X, Y, Z . Estos son conocidos a partir de relaciones de simetría⁽¹³⁴⁾. Entonces se obtiene para el caso de tensión nula:

$$I_{E_1}^{\parallel} = I_{E_1 + \Delta_1}^{\parallel} = I_{E_1}^{\perp} = I_{E_1 + \Delta_1}^{\perp} \quad (\text{VI.41})$$

donde los superíndices \parallel y \perp se refieren a los estados de polarización de la radiación incidente paralelo y perpendicular a la dirección de la tensión, respectivamente.

Aplicando las mismas reglas de simetría a las funciones de ondas corregidas por los términos de la tensión se obtienen las siguientes expresiones en primer orden de α_1 :

$$I_{E_1}^{\parallel}(\epsilon) = I_{E_1}^{\parallel}(0)(1 + \alpha_1) \quad (\text{VI.42})$$

$$I_{E_1 + \Delta_1}^{\parallel}(\epsilon) = I_{E_1 + \Delta_1}^{\parallel}(0)(1 - \alpha_1) \quad (\text{VI.43})$$

$$I_{E_1}^{\perp}(\epsilon) = I_{E_1}^{\perp}(0)\left(1 - \frac{1}{2}\alpha_1\right) \quad (\text{VI.44})$$

$$I_{E_1 + \Delta_1}^{\perp}(\epsilon) = I_{E_1 + \Delta_1}^{\perp}(0)\left(1 + \frac{1}{2}\alpha_1\right) \quad (\text{VI.45})$$

VI.4. SUPERREDES ESTUDIADAS

En este trabajo hemos estudiado tres sistemas de superredes: GaAs/AlAs, GaAs/GaP, InAs/AlAs.

La principal diferencia entre estos tres tipos de superredes es el desajuste de red entre sus binarios constituyentes. Si para una superred A/B definimos el desajuste de red por la expresión:

$$f = \frac{|a_A - a_B|}{a_A} \quad (\text{VI.46})$$

entonces tenemos que:

$$f(\text{GaAs/AlAs}) = 0.12 \% \quad (\text{VI.47})$$

$$f(\text{GaAs/GaP}) = 3.57 \% \quad (\text{VI.48})$$

$$f(\text{InAs/AlAs}) = 7.16 \% \quad (\text{VI.49})$$

Vemos entonces que el estudio realizado abarca desde superredes con prácticamente nulo desajuste de red (GaAs/AlAs) hasta las fuertemente desajustadas (InAs/AlAs) pasando por el caso intermedio (GaAs/GaP).

El estudio ha sido enfocado hacia las transiciones ópticas en la zona de

energías correspondientes a la E_1 . Dentro de cada uno de los sistemas hemos establecido las variaciones producidas en estas transiciones como función de los periodos y las anchuras de las capas constituyentes de la superred.

También ha sido nuestro objetivo establecer una comparación entre estas transiciones energéticas y las que tienen lugar alrededor del gap fundamental o borde de absorción (transición E_0).

Igualmente hemos intentado ver qué diferencias existen entre las superredes estudiadas y sus aleaciones equivalentes.

Finalmente, hemos establecido las diferencias que se observan entre los distintos sistemas de superredes estudiados. Debido a que, como hemos visto, las tensiones afectan de forma drástica a la estructura de bandas de los materiales, en principio debemos esperar un comportamiento análogo en las superredes.

VII. SUPERREDES DE GaAs/AlAs

VII.1. INTRODUCCION

El sistema de superredes GaAs/AlAs ha sido ampliamente estudiado debido a sus óptimas propiedades optoelectrónicas que han permitido su utilización en dispositivos. Además, debido a que sus constituyentes (GaAs y AlAs) tienen parámetros de red muy próximos, es relativamente sencillo obtener este tipo de materiales sobre sustratos de GaAs libres de defectos y con buena estructura cristalina. No existe la limitación en cuanto al espesor de la epitaxia.

La determinación de la estructura de bandas de estas superredes mediante cálculos teóricos ha sido el objeto de innumerables trabajos^(135,136,137). Esto resulta interesante, pues permite predecir las propiedades ópticas de una superred con periodo y espesores de cada constituyente determinados.

Debido a que AlAs es un material de gap indirecto, en las superredes GaAs/AlAs, al igual que en las aleaciones, es esperable obtener, dependiendo de la relación entre los espesores de GaAs y AlAs, algunas que sean directas y otras indirectas.

El modelo más sencillo que puede aplicarse a una superred es considerar que un portador libre (electrón o hueco) está sometido a un potencial periódico originado por los dos gaps de los semiconductores que forman la superred

(pozos de potencial separados por barreras y acoplados). Aunque la validez de este modelo no está plenamente justificada para superredes de periodo muy corto, su aplicación explica en rasgos generales los datos experimentales.

Los portadores de la banda de conducción (electrones) en el punto Γ están más localizados en los pozos de GaAs confinados por las barreras de AlAs. Sin embargo en el punto X, los pozos corresponden al AlAs, siendo las barreras las capas de GaAs. Por el contrario, los portadores de la banda de valencia (huecos) siempre están más localizados en los pozos de GaAs. Dependiendo de la relación entre la anchura de las capas de GaAs y de AlAs, se pueden obtener superredes cuyo estado de mínima energía corresponda a electrones confinados en GaAs (punto Γ) o en AlAs (punto X). El primer caso corresponde a superredes llamadas de tipo I o directas espacialmente, mientras que en el segundo caso se encuentran las superredes de tipo II, indirectas en el espacio real. Mediante la utilización de técnicas relacionadas con procesos de emisión y absorción se puede determinar de forma experimental cuándo una superred pertenece a uno de los tipos anteriores⁽¹³⁸⁾. Igualmente mediante distintos cálculos^(138,139) se ha determinado esto mismo. Esto es de importancia, pues las superredes de tipo I son más convenientes para dispositivos que requieran alta eficiencia en los procesos de emisión.

Existen infinidad de estudios sobre las propiedades de absorción y emisión de las superredes GaAs/Al_xGa_{1-x}As^(40,140,141), GaAs/AlAs^(39,138,142,143,144,145) en el

punto Γ de la zona de Brillouin. Se ha observado que los efectos de confinamiento crean diferentes subbandas que han sido detectadas mediante la observación de diferentes transiciones etiquetadas como $n=1,2,\dots$

A partir de estos resultados experimentales, haciéndolos concordar con los cálculos teóricos, se ha podido determinar dentro de unos márgenes el alineamiento de las bandas entre el GaAs y el AlAs, el llamado band-offset. Este parámetro determina de qué manera se reparte entre la banda de valencia y de conducción la diferencia de energía entre los gaps de los semiconductores constituyentes de la superred.

A pesar de la gran cantidad de estudios realizados en el punto Γ o centro de la zona de Brillouin de las superredes GaAs/AlAs, existen muchos menos sobre transiciones relacionadas con otros puntos críticos de la estructura de bandas. El conocimiento detallado de estas transiciones es necesario para un estudio completo de las superredes. Entre los escasos trabajos que existen, la mayoría considera sistemas bidimensionales como pozos cuánticos⁽¹⁴⁶⁾, superredes GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ^(147,148) o superredes GaAs/AlAs de periodos relativamente largos⁽¹⁴⁷⁾. Datos experimentales sobre superredes GaAs/AlAs de periodo corto son en general escasos⁽¹⁴⁹⁾. Tal vez un inconveniente pueda ser la dificultad de obtener superredes de periodo muy corto de buena calidad. Evidentemente, la fluctuación en los espesores de los materiales constituyentes afecta mucho más

a este tipo de superredes que a las de periodo largo.

El objeto de este estudio es interpretar los datos experimentales para la transición E_1 y $E_1 + \Delta_1$ y compararlos con los resultados obtenidos para la transición $E_0^{(150)}$.

VII.2. RESULTADOS

Las muestras utilizadas en este trabajo fueron una serie de superredes GaAs/AlAs de periodo corto comprendido entre 31 y 54 Å. Estas muestras fueron obtenidas mediante epitaxia de haces moleculares (MBE) en dos tipos de sustratos de GaAs orientados en la dirección (001): conductores (dopados n) y semiaislantes (dopados Cr). Las superredes fueron dopadas durante el crecimiento con Si de forma selectiva, dopando solamente el centro del pozo de GaAs, dejando sin dopar una monocapa adyacente a la intercara con las barreras de AlAs. La concentración de portadores fue determinada mediante efecto Hall y medidas de Capacidad frente al Voltaje. Los resultados de estas medidas mostraron que la concentración de portadores estaba comprendida entre 10^{17} y 10^{18} cm⁻³. Las epitaxias tenían un espesor de 0.7 μm.

El conjunto de estas superredes fue caracterizado por rayos X, con el fin de obtener el periodo y la composición. Con estos datos se pudo calcular el espesor de las capas de GaAs y de AlAs. Los datos obtenidos de esta forma se muestran en la Tabla VII.1.

Con el objeto de poder aplicar un campo eléctrico en configuración transversal a las muestras, éstas fueron metalizadas con una fina capa de Au de 150 Å de espesor. De esta forma la capa es semitransparente, deja atravesar la luz y se crea una barrera Schottky entre la superficie del semiconductor y el

metal.

Tabla VII.1. Periodo, anchura del pozo de GaAs (L_z) y de la barrera de AlAs (L_b) y composición media de AlAs ($x = L_b/(L_b + L_z)$) de las diferentes superredes estudiadas.

Muestra	Periodo (Å)	L_z nº monocapas	L_b nº monocapas	x
1	31	4	7	0.36
2	42	5	10	0.33
3	54	5	14	0.26
4	37	6	7	0.46
5	48	6	11	0.35

Las superredes fueron caracterizadas mediante electrorreflectancia (ER) y fotorreflectancia (PR) en el rango de longitudes de onda 900-300 nm que corresponde al rango de energías 1.4-4 eV.

En ER como voltaje de modulación fue utilizada una onda cuadrada cuya amplitud fue variada entre 0.2 y 10 V dependiendo del tipo de sustrato sobre el cual se había crecido la epitaxia (semiaislante o conductor).

En cuanto a las medidas de PR, fueron utilizados como fuente de luz secundaria para realizar la modulación de las propiedades ópticas del material las longitudes de onda de 488 nm de un laser de Ar^+ y 619 nm de un laser de colorante, con el fin de poder cubrir todo el espectro estudiado.

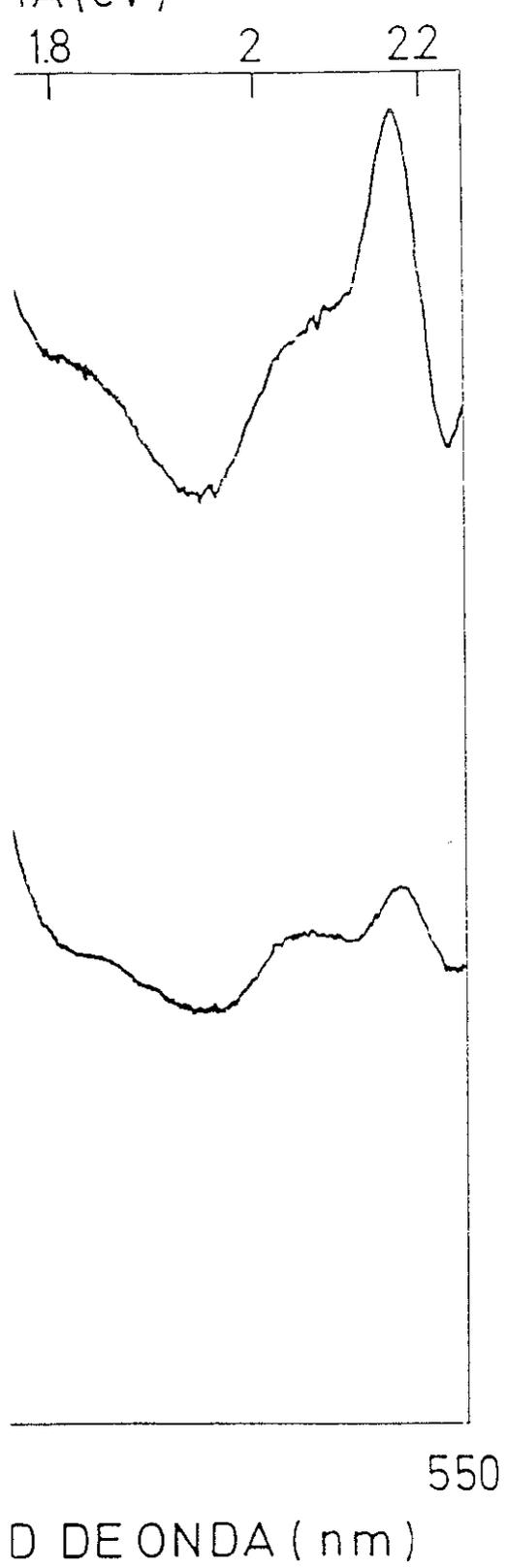
El montaje experimental ha sido el descrito en las secciones II.7 y II.8.

Los espectros obtenidos de ER y PR para una misma muestra son similares entre sí, de modo que las energías de las transiciones determinadas a partir de ambos coincidían perfectamente. Esta similitud es lógico esperarla, puesto que en ambas técnicas el mecanismo de modulación es el campo eléctrico. La única diferencia es el modo de aplicarlo. Para ilustrar este punto, en la figura VII.1 se muestran los espectros de PR y ER para la muestra 3 en los alrededores de la transición E_0 de la superred. En la zona de altas energías los espectros también siguen siendo similares.

Sin embargo, algunas muestras exhibían una fuerte señal de luminiscencia debida a la inyección de portadores que luego se recombinaban inducido por el laser. Esta señal se superponía a la señal de PR produciendo diferencias detectables entre los espectros de ER y PR en el borde de absorción (que en este caso coincidía con el de emisión) o gap fundamental E_0 . Este problema no se presentaba en la región de energías correspondientes a las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ puesto que estas no son radiativas.

A modo de ejemplo, en la figura VII.2 se muestran dos espectros correspondientes a dos de las muestras estudiadas en el rango de energías 1.4-4 eV. Es de destacar el hecho de que no aparece ninguna transición asociada con el sustrato de GaAs- (E_0 , $E_0 + \Delta_0$, E_1 , $E_1 + \Delta_1$) que pudiera ser atribuida erróneamente a la superred. Esto puede deberse a dos motivos:

i) debido al espesor de la epitaxia ($0.7 \mu\text{m}$) y a que en la zona de la transición



tancia y (b) fotorreflectancia para
rango de longitudes de onda 900-

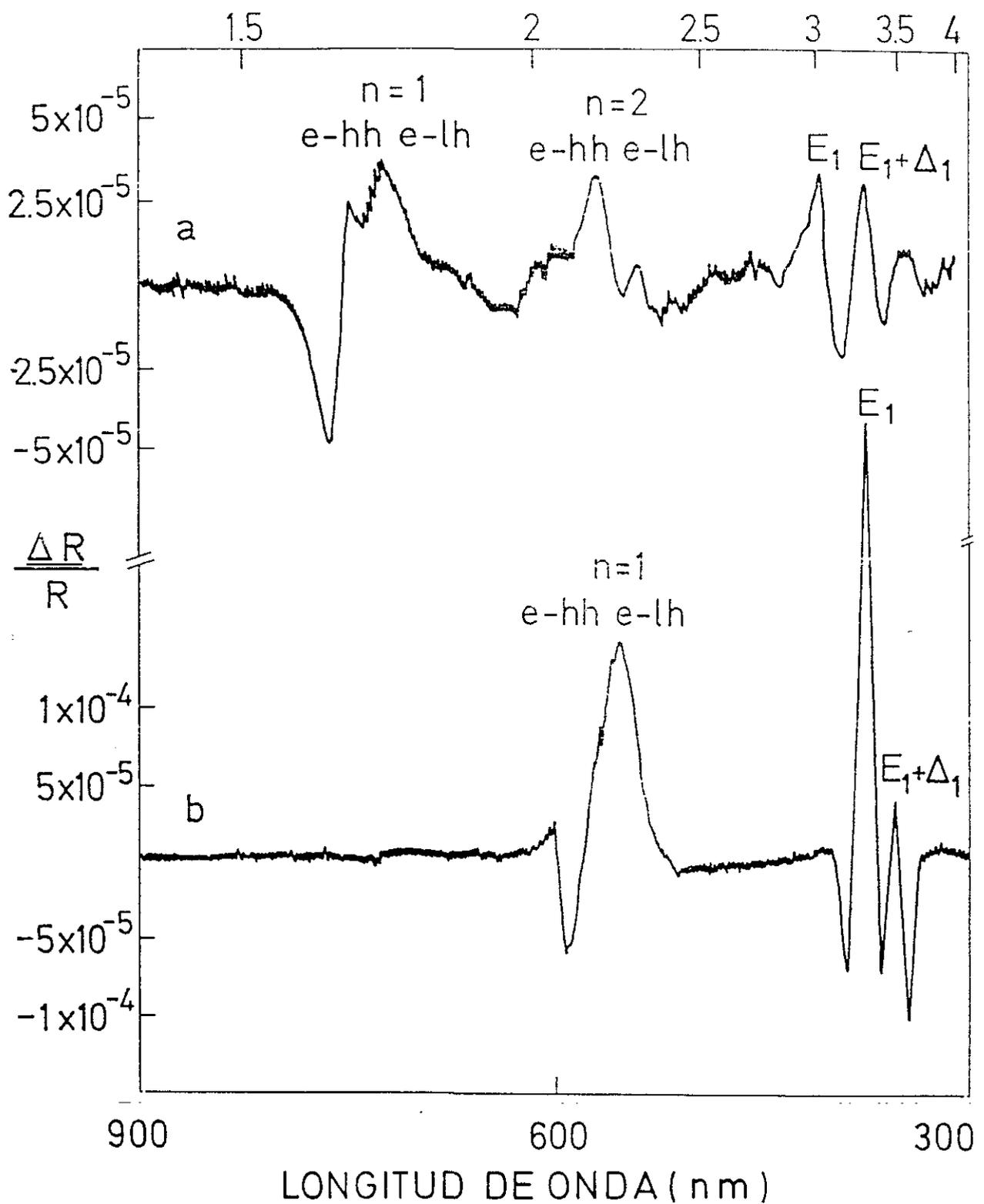


Figura VII.2. Espectros de (a) electrorreflectancia y (b) fotorreflectancia a $T=300$ K para las muestras: (a) $(\text{GaAs})_{14}(\text{AlAs})_5$, (b) $(\text{GaAs})_7(\text{AlAs})_6$ en el rango de longitudes de onda 900-300 nm. Las estructuras etiquetadas como $n=1$, $n=2$ corresponden a los dos primeros niveles debidos a transiciones entre las bandas de conducción y de valencia en el punto Γ de la zona de Brillouin. e-hh (e-lh) denotan transiciones entre el electrón y el hueco pesado (ligero).

E_1 la penetración de la luz es menor que $0.1 \mu\text{m}$ pues la superred en este rango de energías es muy absorbente, la luz no llegaría al sustrato.

Esta explicación no es válida para la zona de la transición E_0 del sustrato, pues aquí la superred es transparente, con lo cual debería detectarse señal procedente del sustrato. Esto puede explicarse por el segundo motivo:

ii) el alto nivel de dopado de la superred combinado con su gran espesor produce que la zona deplegada de la epitaxia existente en la zona cercana a la superficie sea muy estrecha, impidiendo de esta forma que el campo de modulación aplicado de forma externa llegue hasta el sustrato. Esto implica que, aunque en la región de energías de la E_0 del GaAs existe luz reflejada por el sustrato, ésta reflexión no está modulada por el campo eléctrico por lo que no contribuye a la expresión de ΔR .

De esta forma tenemos la completa seguridad de estar observando solamente transiciones relativas a la epitaxia.

En los espectros de la figura VII.2 (a) se observan en la zona de bajas energías dos grupos de diferentes transiciones etiquetadas como $n=1$ y $n=2$ correspondientes a las distintas subbandas de la superred. Estas transiciones tienen su origen en estados de las bandas de conducción y de valencia en el punto Γ . Para la figura VII.2 (b) solamente se observa la transición $n=1$, puesto que al ser el pozo de GaAs más estrecho, no existe más que un estado confinado. En ambos espectros se observan para cada n dos rasgos espectrales

correspondientes a las transiciones entre electrón y hueco pesado (e-hh) y electrón y hueco ligero (e-lh). Estas se deben a una rotura de la degeneración de las bandas hh y lh en el punto Γ debido a una menor simetría de la superred en la dirección de crecimiento producida por la nueva periodicidad.

Fijando nuestra atención en la región de alta energía comprendida entre 450 y 300 nm, se observan unas estructuras compuestas de dos transiciones que se pueden asociar a las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ de la superred teniendo en cuenta su proximidad con las mismas del GaAs. Usando el método de los tres puntos⁽⁴¹⁾, se pueden obtener las energías de ambas transiciones, las cuales se muestran en la Tabla VII.2 para el conjunto de superredes estudiadas. Igualmente aparece en esta tabla los valores para la transición E_1 de las aleaciones con composición equivalente, es decir de aquellas cuya $x = L_b / (L_b + L_z)$, tomadas de la literatura⁽⁷⁷⁾.

Tabla VII.2. Valores experimentales y calculados de las energías de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ para cada superred. Los valores de la transición E_1 de las aleaciones equivalentes fueron tomados de la referencia 77.

Muestra	E_1 (eV) exp.	$E_1 + \Delta_1$ (eV) exp.	E_1 (eV) calc.	$E_1 + \Delta_1$ (eV) exp.	E_1 (eV) aleación
1	3.15	...	3.15	3.38	3.16
2	3.07	3.32	3.075	3.30	3.14
3	3.04	3.28	3.02	3.25	3.10
4	3.13	3.37	3.16	3.39	3.22
5	3.07	...	3.07	3.295	3.15

VII.2. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

De forma cualitativa se observa que en todas las superredes las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ están desplazadas a energías mayores que las correspondientes al GaAs. $E_1(\text{GaAs})=2.89$ eV. $E_1 + \Delta_1(\text{GaAs})=3.12$ eV. También se observa que este desplazamiento a mayores energías aumenta cuando la anchura del pozo disminuye. Sin embargo, este desplazamiento no es tan pronunciado como el que se observa al comparar la transición E_0 de la superred con la homónima del GaAs. Este comportamiento es el esperado y ha sido también observado en la literatura⁽¹⁴⁹⁾. Existen dos causas principales que pueden explicar esto:

- a) La estructura de bandas de los semiconductores en general, y del GaAs y AlAs en particular tiende a ser más parecida para transiciones de mayor energía (E_1 , E_2) que para transiciones alrededor del borde de absorción (E_0). En este sentido apunta también la ausencia de efectos de confinamiento cuántico en la transición E_2 de superredes GaAs/AlAs observado experimentalmente⁽¹⁴⁹⁾.
- b) Las masas efectivas de los portadores electrón y hueco, que dependen de la forma de la estructura de bandas, son mayores en las cercanías del punto L (transición E_1) que en el punto Γ (transición E_0).

Con estos resultados se concluye que se deben esperar efectos de confinamiento en superredes en la transición E_1 para periodos más cortos que en la transición E_0 .

Si comparamos los resultados obtenidos para estas transiciones con los valores predecidos para aleaciones de composición equivalente, se observa una tendencia general en la que los valores de la superred son menores en energía. Similar comportamiento ocurre para la transición E_0 .

Teniendo en cuenta las muestras 1 y 5, que son de composición x similar ($x=0.36$ para la muestra 1; $x=0.35$ para la muestra 5), vemos que la superred cuya transición es más parecida a la aleación equivalente es aquella con periodo menor (31 Å frente a 48 Å), lo cual es el comportamiento esperado.

Para comparar estos datos experimentales con un modelo teórico, el modelo más sencillo que hemos utilizado es un modelo de Kronig-Penney en una dimensión. En este modelo se considera que los estados L de los pozos de GaAs se ven confinados por los estados L de su misma simetría de las barreras de AlAs. Como resultado se obtiene que tanto para los portadores de la banda de valencia como para los de la banda de conducción existe un sistema de pozos cuánticos acoplados a lo largo de la dirección de crecimiento (001).

El alineamiento que se supone entre las bandas del GaAs y del AlAs en el punto L puede determinarse a partir del alineamiento en el punto Γ para los mismos materiales. Así para obtener el band-offset para la banda de conducción en el punto L, es necesario conocer la diferencia de energías entre la banda de conducción en el punto L y la banda de valencia en el punto Γ ($E(L) - E(\Gamma_3)$) tanto para el GaAs como para el AlAs⁽¹¹⁰⁾. También es necesario conocer el

band-offset de la banda de valencia en el punto Γ para los constituyentes de la superred. Este fue tomado como 0.4 eV a partir de la ref. 151. Una vez conocido el band-offset de la banda de conducción en el punto L, es inmediato determinar esta misma magnitud para la banda de valencia a partir de la diferencia entre las energías para las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ entre el GaAs y el AlAs⁽¹¹⁰⁾.

Otros parámetros necesarios para realizar el cálculo son las masas efectivas de GaAs y de AlAs para las bandas de valencia y conducción (huecos y electrones) en la dirección 111 cerca del punto L. Existe una diferencia sustancial con el punto Γ , pues en éste las masas transversales y longitudinales son iguales por razones de simetría. En cambio en el punto L estas masas son diferentes. Para determinar las masas en la dirección de confinamiento 001 para ambas bandas se utiliza la siguiente expresión:

$$\frac{1}{m_{001}} = \frac{1}{3m_l} + \frac{2}{3m_t} \quad (\text{VII.1})$$

donde m_l = masa longitudinal

m_t = masa transversal

Las masas transversales para el GaAs pueden calcularse a partir de las siguientes expresiones⁽¹⁵²⁾:

$$\frac{m_e}{\mu_{tL}} = E_{pL} \left(\frac{2}{E_1 + \Delta_1} + \frac{1}{E_1} \right) \quad (\text{VII.2})$$

$$\frac{m_e}{m_{etL}^*} = 1 + E_{pL} \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_1 + \Delta_1} \right) \quad (\text{VII.3})$$

donde μ_{tL} es la masa reducida transversal interbanda

$$\frac{1}{\mu_{tL}} = \frac{1}{m_{etL}} + \frac{1}{m_{htL}} \quad (\text{VII.4})$$

donde se conocen E_1 , $E_1 + \Delta_1$,

mientras que $\mu_{tL} = 0.055 m_0$ a partir de la ref.43

E_{pL} es el elemento de matriz del momento que para el GaAs $E_{pL}(\text{GaAs}) = 18.4$ eV.

En cuanto a la masa longitudinal para la banda de conducción, al no haber datos experimentales, fue calculada a partir de la del Ge⁽¹⁵³⁾ y corregida mediante un factor que tenía en cuenta la diferencia entre las energías de las transiciones E_1 para el Ge y el GaAs.

Para la banda de valencia se tomó el mismo valor, pues en la dirección 111 las bandas de valencia y de conducción son prácticamente paralelas entre sí.

Para el AlAs, las masas transversales se calcularon mediante el mismo procedimiento que para el GaAs asumiendo el mismo valor de E_{pL} que el del GaAs.

Las masas longitudinales del AlAs se supusieron iguales a las del GaAs.

En la tabla VII.3 se muestran los parámetros usados para realizar los cálculos de Kronig-Penney.

Tabla VII.3. Parámetros usados en los cálculos de las energías de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$. ΔE_c y ΔE_v son el band-offset para la banda de conducción y valencia respectivamente en el punto L. m_e (m_h) es la masa efectiva del electrón (hueco) a lo largo de la dirección 111 hacia el punto L.

	ΔE_c (eV)	ΔE_v (eV)	GaAs		AlAs	
			m_e	m_h	m_e	m_h
E_1	0.23	0.74	$0.11m_0$	$0.28m_0$	$0.14m_0$	$0.43m_0$
$E_1 + \Delta_1$	0.23	0.72	$0.11m_0$	$0.28m_0$	$0.14m_0$	$0.43m_0$

Los cálculos realizados se detallan en la tabla VII.2. Se observa un gran acuerdo entre experimento y teoría a pesar de la simplicidad del modelo utilizado. Concluimos por tanto que es razonable explicar el origen de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ a mediante una serie de pozos barreras originados a partir de estas mismas transiciones de los materiales en volumen GaAs y AlAs.

VIII. SUPERREDES DE GaAs/GaP

VIII.1. INTRODUCCION

Dentro de las superredes con capas tensionadas resulta atractivo por lo inexplorado el estudio del sistema GaAs/GaP. La obtención de estas epitaxias de forma que tengan buena calidad cristalina presenta una doble dificultad. Por un lado, el desajuste de red de los binarios constituyentes (GaAs y GaP) es de un valor demasiado elevado (3.57 %) como para permitir obtener superredes de capas anchas de cada uno de estos materiales. Siempre existe la posibilidad de que las tensiones se relajen produciendo dislocaciones. Las superredes de buena calidad deben ser por tanto de pequeño espesor. Esto significa que pequeñas fluctuaciones en los espesores de los semiconductores que las forman afectarían drásticamente a la calidad de las muestras. La otra dificultad reside en el hecho de que se modula un elemento del grupo V (As y P). El crecimiento por MBE convencional resulta complicado puesto que la incorporación de As es mucho más eficiente que la del P. Afortunadamente, la técnica de ALMBE desarrollada en nuestro laboratorio⁽¹⁾ puede dar solución a este problema.

Estos inconvenientes pueden ser la causa de que no exista ningún estudio de las propiedades ópticas de estas superredes. Los únicos intentos relacionados

con materiales similares han sido realizados en superredes $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x/\text{GaP}$ ⁽¹²¹⁾.

A pesar del escaso interés que han despertado, las superredes de capas tensionadas GaAs/GaP pueden resultar útiles desde el punto de vista tecnológico para la creación de capas buffer en el crecimiento de GaAs sobre Si ⁽¹⁵⁴⁾.

En cuanto a las propiedades ópticas de estas superredes, es de esperar en principio una cierta similitud con las ampliamente estudiadas GaAs/AlAs . Esto es debido a que tanto AlAs como GaP son semiconductores de gap indirecto, y ambos tienen transiciones de mayor energía que las correspondientes del GaAs en los puntos críticos de la estructura de bandas.

Pero también son esperables diferencias detectables entre las superredes GaAs/AlAs y las GaAs/GaP principalmente por dos motivos:

a) La ligera diferencia que existe entre las estructuras de bandas de los semiconductores GaP y AlAs que puede resumirse en: menores energías de las transiciones del GaP y que en GaP los desdoblamientos debidos a la interacción spin-órbita para diferentes puntos críticos (Δ_0 , Δ_1) son menores que los correspondientes del AlAs . Esto implica que habrá una mayor interacción entre las diferentes bandas del GaP , que no se podrán considerar de forma independiente unas de otras.

b) La diferencia más importante estriba en el hecho de que las bandas de una superred GaAs/GaP van a sufrir un cambio importante debido a la presencia de la tensión. Esto es esperable después de haber visto cómo afecta la tensión a los

semiconductores en volumen. Se deben producir cambios en las transiciones de las energías y desdoblamientos debido a una menor simetría en el cristal inducida por la tensión que tiene una dirección determinada.

Refiriéndose al borde de absorción fundamental E_0 , se ha observado^(155,156) análogamente a las superredes convencionales GaAs/AlAs, la existencia de superredes tipo I y tipo II, así como transiciones asociadas a la existencia de subbandas para los electrones y los huecos pesados y ligeros.

En este capítulo, vamos a realizar un estudio en un conjunto de superredes de capas tensionadas GaAs/GaP⁽¹⁵⁷⁾ similar al efectuado en el apartado de superredes GaAs/AlAs. Existen escasos trabajos en superredes de capas tensionadas sobre transiciones ópticas por encima del borde de absorción, los cuales se han realizado en superredes GaSb/AlSb^(147,158,159).

El objetivo es, por tanto, identificar las transiciones en la dirección 111 cerca del punto L (E_1 , $E_1 + \Delta_1$) y compararlas con las detectadas debidas a las correspondientes al punto Γ . Además intentaremos ver en estos resultados las similitudes y diferencias que existen entre estas superredes tensionadas GaAs/GaP y las superredes libres de tensiones GaAs/AlAs.

VIII.2. RESULTADOS

En este trabajo se han utilizado un conjunto de superredes de capas tensionadas $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_m$ con $m=2,3,4$, donde los subíndices indican el número de monocapas de cada material. (La anchura de una monocapa corresponde a la mitad del parámetro de red). Estas epitaxias fueron obtenidas mediante crecimiento por ALMBE⁽¹⁾ en sustratos de GaAs semiaislantes orientados en la dirección 001. El espesor de las epitaxias fue de $0.4 \mu\text{m}$, el cual sobrepasó su valor crítico.

Mediante medidas de rayos X, los periodos y espesores de las capas constituyentes fueron confirmados. Igualmente se obtuvo que las superredes tenían su propio parámetro de red, lo que indicaba que estaban totalmente desacopladas del sustrato de GaAs. Este hecho es la causa de que la cristalinidad cerca de la intercara con el sustrato no fuera buena, lo cual sin embargo no afecta considerablemente a las transiciones de la zona E_1 debido a la escasa penetración de la luz en esa zona de energías.

Con el objeto de estimar las energías de las diferentes transiciones localizadas en el punto Γ , las muestras fueron caracterizadas mediante fotorreflectancia (PR). Para ello se utilizó la línea de 488 nm de un laser de Ar^+ , siendo el sistema experimental el descrito en el capítulo II.8. Los espectros fueron registrados en el rango de energías 1.5-2.5 eV. A modo de ejemplo, en la

figura VIII.1 se muestran los espectros de PR para las superredes de más corto y más largo periodo.

En cada espectro se observan dos estructuras. La de mayor intensidad y localizada a menores energías está asociada con el borde de absorción de la superred. Su anchura es mayor que en superredes GaAs/AlAs similares, resultado esperado pues la calidad cristalina es menor debido a que en esta zona de energías se recibe información de toda la superred. Esta anchura es la responsable de que en esta estructura estén confundidas las transiciones correspondientes a electrón-hueco pesado y electrón-hueco ligero.

El rasgo espectral observado en la zona de mayor energía corresponde a la transición $E_0 + \Delta_0$ de la superred, que tiene su origen en transiciones entre electrones de la banda de conducción y huecos de la banda generada por el desdoblamiento *spin-órbita* en la banda de valencia.

Se observa cualitativamente un comportamiento esperado al comparar los dos espectros, pues las transiciones se desplazan a mayores energías cuando aumenta la anchura de las barreras de GaP.

Para obtener las energías de las transiciones E_0 , se utilizó el método de los tres puntos⁽⁴¹⁾.

Con el fin de estudiar de forma detallada las transiciones relacionadas con la dirección [111] de la zona de Brillouin, estas superredes fueron caracterizadas mediante elipsometría en el rango de energías 1.5-3.5 eV. La función

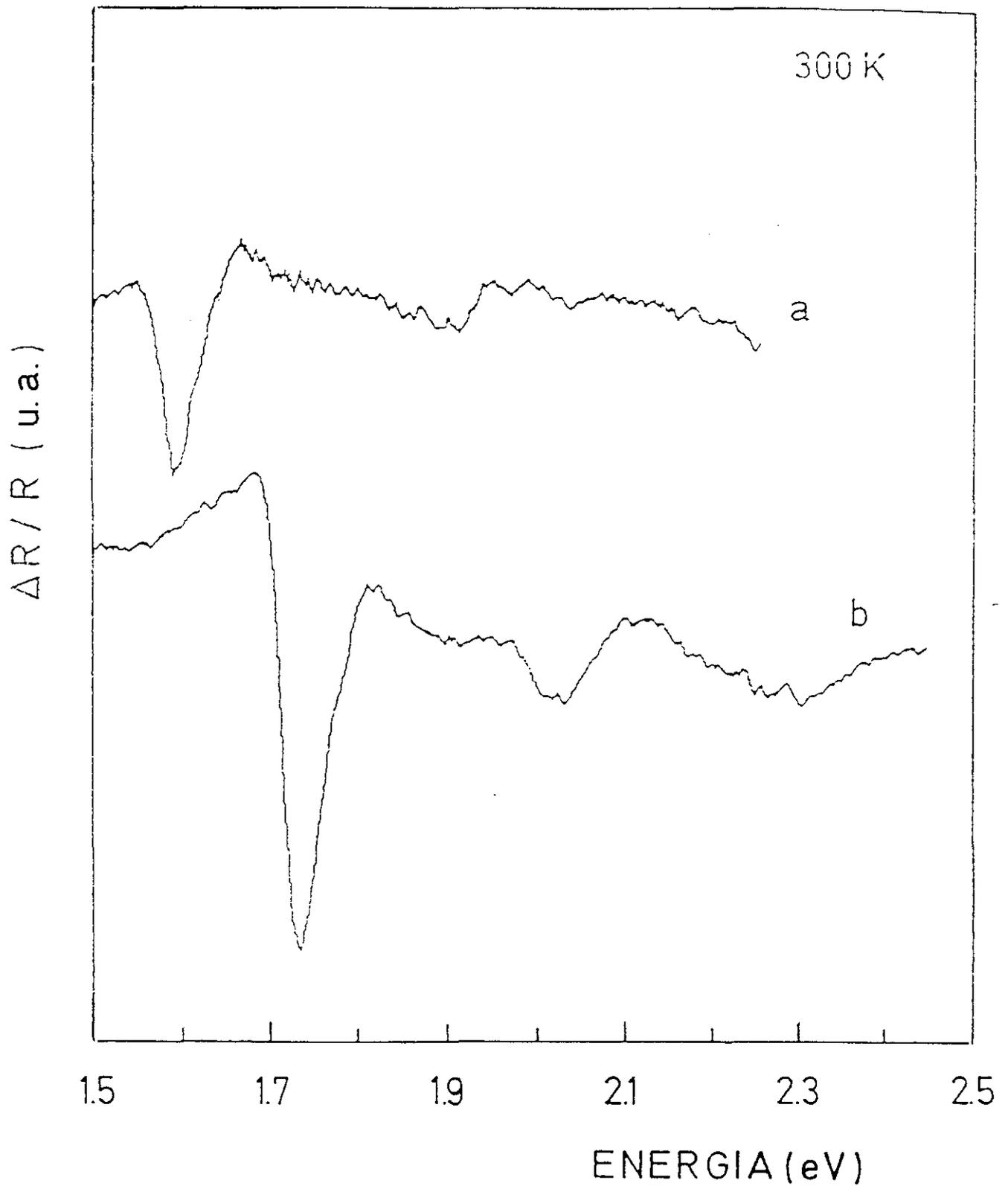


Figura VIII.1. Espectros de fotorreflectancia a $T=300$ K para las muestras: (a) $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_2$, (b) $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_4$.

pseudodieléctrica de cada superred fue obtenida aplicando el modelo de dos fases⁽²⁾ despreciando la capa de óxido de la superficie. En realidad, un análisis más riguroso debería emplear un modelo de multicapas a partir de las funciones dieléctricas del GaAs y del GaP; pero como la longitud de onda de la luz es mucho mayor que los espesores de los constituyentes de la superred, tiene sentido hablar de la función pseudodieléctrica obtenida en el modelo de dos fases como una función dieléctrica promedio de la superred, e intermedia entre las funciones dieléctricas de los semiconductores GaAs y GaP.

En la figura VIII.2 se muestran los espectros para la parte imaginaria de la función pseudodieléctrica de las tres superredes estudiadas.

En la zona de bajas energías se observa un comportamiento oscilatorio debido a interferencias de la luz reflejada en la superficie de las muestras con la luz reflejada en la intercara epitaxia-sustrato, debido a que en este rango de energías la superred es transparente. A partir de la amortiguación de estas oscilaciones es posible calcular el borde de absorción E_0 , pero este dato obtenido de esta manera lleva parejo un error mayor que el obtenido a partir de las medidas de PR.

En la zona de energías que nos interesa, la superred es muy absorbente y por tanto no existen efectos del sustrato, lo que hace razonable el empleo del modelo de dos fases.

En la zona de altas energías (alrededor de 3 eV), se observa en los espectros

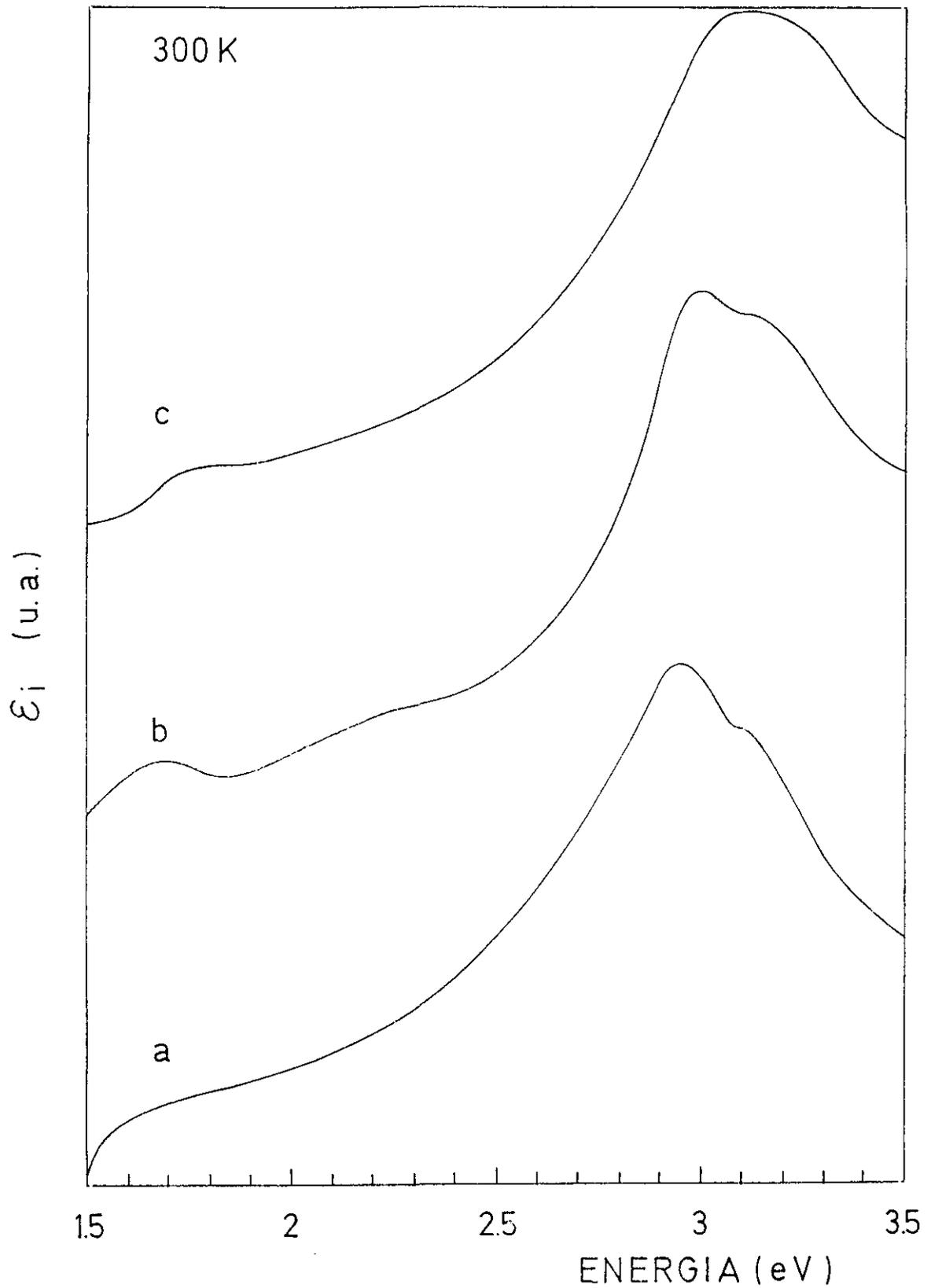


Figura VIII.2. Parte imaginaria de la función pseudodieléctrica (ϵ_i) a $T=300$ K para las muestras: (a) $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_2$, (b) $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_3$, (c) $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_4$.

de las superredes $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_2$ y $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_3$ un pico y un ligero cambio de pendiente a mayor energía que están asociados a las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ respectivamente. En cambio, en la superred $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_4$ ambas transiciones se encuentran confundidas en un único pico ancho.

Con el fin de resolver en este último caso las dos transiciones y, en cualquier caso, determinarlas de forma precisa, fueron calculadas de forma numérica las segundas derivadas de estos espectros. Estos espectros derivados fueron ajustados con expresiones teóricas para la función dieléctrica, ecuación I.66, suponiendo para ambas transiciones un punto crítico bidimensional. El resultado puede verse en la figura VIII.3.

En la tabla VIII.1 se muestran las energías para las transiciones E_0 (de las medidas de PR) , E_1 y $E_1 + \Delta_1$ (de las medidas de elipsometría). Igualmente se muestran los valores para las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ de aleaciones de composición equivalente⁽⁶⁹⁾.

Tabla VIII.1. Valores experimentales de las energías de las transiciones E_0 , E_1 y $E_1 + \Delta_1$ para cada superred. x es la composición media de GaP para una aleación equivalente. Los valores energéticos para las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ de las aleaciones equivalentes fueron tomados de la referencia 69.

GaAs/GaP	x	E_0 (eV)	E_1 (eV)	$E_1 + \Delta_1$ (eV)	E_1 (eV) aleación	$E_1 + \Delta_1$ (eV) aleación
6/2	0.25	1.58	2.95	3.165	3.09	3.30
6/3	0.33	1.67	2.96	3.185	3.13	3.34
6/4	0.40	1.72	3.03	3.25	3.17	3.38

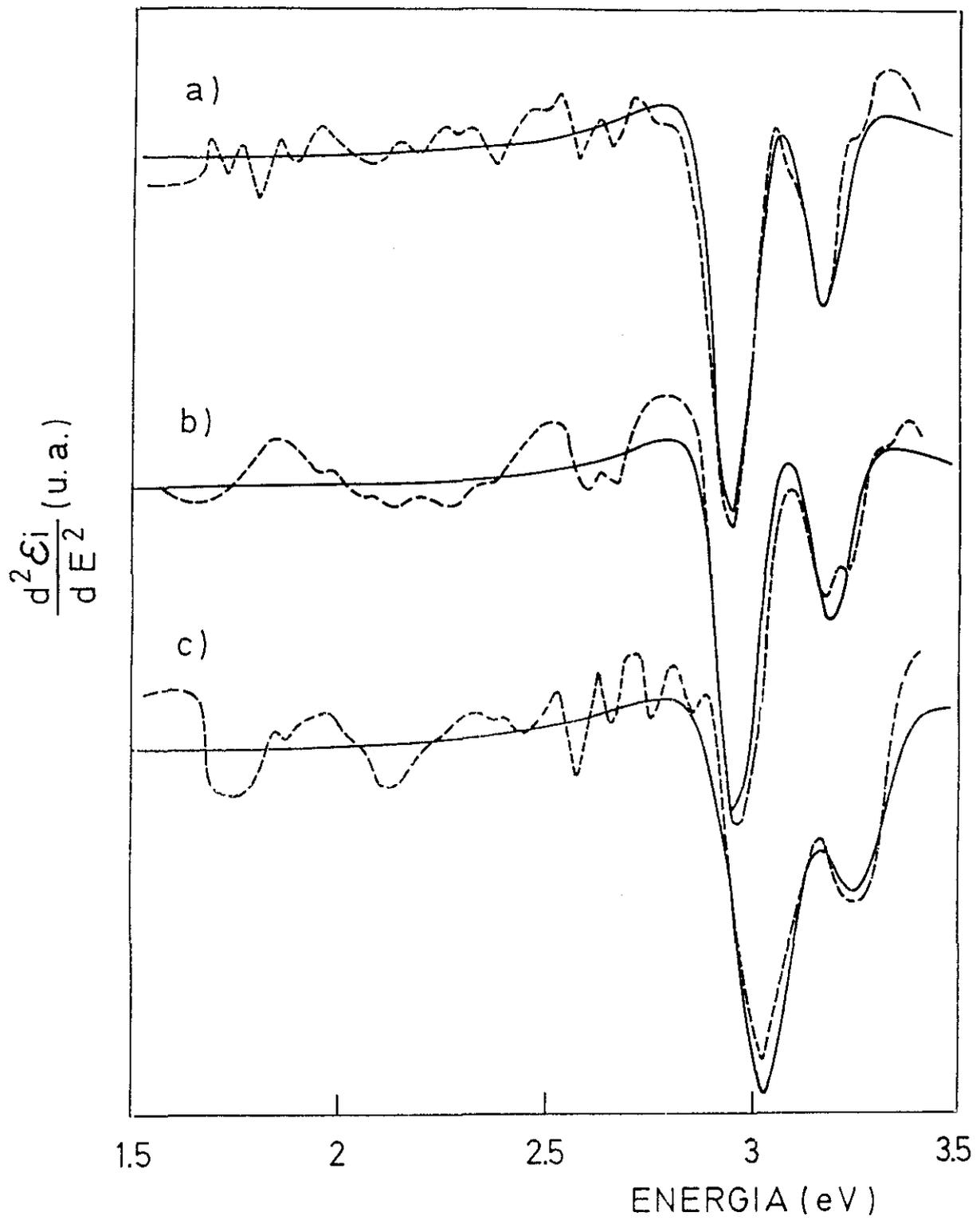


Figura VIII.3. Derivada segunda respecto de la energía de la parte imaginaria de la función pseudodieléctrica ($d^2\epsilon_i/dE^2$) (línea de trazos) y ajuste teórico (línea continua) para las muestras: (a) $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_2$, (b) $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_3$, (c) $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_4$.

VIII.3. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

Al igual que en las superredes GaAs/AlAs, se observa que las energías de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ para las superredes GaAs/GaP son menores que los valores obtenidos para estas mismas transiciones en aleaciones equivalentes $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, lo cual muestra la presencia de efectos de superred en nuestras muestras.

También es de destacar el hecho de que la diferencia entre la transición E_0 de las superredes y su homónima del GaAs es mayor que la misma diferencia para las transiciones E_1 . Esto confirma la existencia de menor confinamiento en transiciones mayores en energía que el gap fundamental, lo cual ocurre también en superredes GaAs/AlAs y cuyas causas son las mismas en ambos sistemas de superredes (sin tensión y tensionadas).

Pero si nos fijamos más en detalle en este punto, observamos que al comparar la superred $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_4$ con una similar en cuanto al periodo $[(\text{GaAs})_7(\text{AlAs})_5]$, vemos que en ésta última la transición E_1 tiene lugar en 3.15 eV, mientras que para la superred $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_4$ esta misma transición se encuentra en 3.05 eV. Esto indica que existe un menor confinamiento en las superredes tensionadas GaAs/GaP que en las libres de tensiones GaAs/AlAs. Este fenómeno está relacionado con la tensión a que se ven sometido los materiales constituyentes de una superred GaAs/GaP. Debido a que el GaP tiene

un parámetro de red menor que el GaAs, la diferencia debe acomodarse, en el caso más general, produciendo una extensión biaxial en el plano en las capas de GaP y una compresión de idéntica geometría para las capas de GaAs. Esto produce que las transiciones del GaAs aumenten en energía, mientras que las del GaP disminuyan (lo cual equivale a que disminuya la diferencia de energías entre las transiciones del GaAs y del GaP). Entonces, los portadores se ven afectados por una altura de la barrera más reducida, debido a que la estructura de bandas de los materiales tiende a ser más parecida.

En nuestro caso, debido a que las epitaxias están crecidas sobre sustratos de GaAs, es lógico esperar que las capas que acomoden la mayor parte de la tensión sean las capas de GaP. Mediante la detección del desplazamiento de la posición de los fonones confinados en cada material constituyente de la superred se puede saber a qué tensión se encuentra sometido cada semiconductor. Esto pudo determinarse a partir de medidas de Raman⁽¹⁶⁰⁾, las cuales confirmaron que las capas de GaP estaban expandidas en todas las muestras, mientras que en la superred (GaAs)₆(GaP)₄, las capas de GaAs estaban ligeramente comprimidas. Vemos entonces que las posiciones de las energías de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ se ven afectadas por dos contribuciones: efectos de confinamiento (que también se encuentran en superredes no sometidas a tensión) y efectos debidos a la tensión. Para estimar el efecto del confinamiento sobre estas transiciones, es preciso conocer de forma cuantitativa la contribución de la tensión. Esta

puede calcularse teniendo en cuenta que la modificación de las energías de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ para un material en volumen sometido a una tensión biaxial ϵ en el plano 001 (equivalente a una tensión uniaxial en la dirección perpendicular o de crecimiento) puede expresarse de la siguiente forma (ecuaciones del apartado VI.3.2.).

$$E_1(\epsilon) = E_1 + \frac{\Delta_1}{2} + \delta E_h - \frac{1}{2}(\Delta_1^2 + \delta E_{001}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VIII.1})$$

$$E_1 + \Delta_1(\epsilon) = E_1 + \frac{\Delta_1}{2} + \delta E_h + \frac{1}{2}(\Delta_1^2 + \delta E_{001}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VIII.2})$$

donde δE_h y δE_{001} han sido definidos en la sección VI.3.2. (ecuaciones VI.21), siendo cantidades que dependen de propiedades elásticas del material y de la tensión a la que se encuentra sometido.

Tomando para GaAs los potenciales de deformación y sus constantes elásticas de la referencia 57, se obtiene que en la superred $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_4$, el GaAs sufre una variación en su transición E_1 igual a 45 meV. Entonces en este caso los efectos de confinamiento son de 95 meV. Para estimar el confinamiento en todas las muestras, se aplican las ecuaciones VIII.1 y VIII.2 a las capas de GaP tomando como tensión la encontrada en medidas de Raman y los demás parámetros de la referencia 161.

Una vez conocidas cómo afectan a los diferentes materiales en volumen la tensión a las energías de las transiciones E_1 , con estos datos se calcularon las

energías de cada superred mediante un modelo de Kronig-Penney en una dimensión. Aquí se supuso, como en el caso de las superredes GaAs/AlAs, que los estados L del pozo de GaAs estaban confinados por estados de la simetría de la barrera de GaP. Teniendo en cuenta un band-offset de la banda de valencia en el punto Γ de $0.4 \text{ eV}^{(156)}$ se procedió de forma similar a como se hizo en el caso de las superredes GaAs/AlAs. Los resultados experimentales y teóricos del confinamiento se muestran en la tabla VIII.2.

Tabla VIII.2. Valores experimentales y calculados del confinamiento cuántico en las superredes $(\text{GaAs})_6(\text{GaP})_m$.

GaAs/GaP	experimental (meV)	calculado (meV)
6/2	60	70
6/3	70	90
6/4	95	109

A pesar de la simplicidad del modelo se observa que los resultados experimentales pueden explicarse bastante bien y guardan un acuerdo razonable con los datos obtenidos de forma teórica. Sin embargo, se observa una mayor discrepancia que en el caso anterior de superredes GaAs/AlAs. Posibles explicaciones de este hecho son:

- i) El efecto de la tensión sobre las masas efectivas es difícil de tener en cuenta.

ii) Puede haber interacción entre las bandas de valencia del GaP (Λ_3) debido a que $\Delta_1(\text{GaP})$ es muy pequeño, con lo cual considerar que no interaccionan las bandas es una aproximación ya no tan justificada.

IX. SUPERREDES DE InAs/AlAs

IX.1. INTRODUCCION

La posibilidad de combinar InAs con GaAs o InAs con AlAs en la formación de superredes es de particular interés para la obtención de dispositivos cuya emisión tenga lugar en la zona de 1.3-1.5 μm , rango de longitudes de onda especialmente interesante en comunicaciones.

Sin embargo, existen pocos trabajos que hayan estudiado este sistema. La dificultad primordial estriba en el alto desajuste entre los parámetros de red que existe entre InAs y GaAs o AlAs (7%) lo cual impide obtener heteroestructuras de capas anchas para ambos materiales sin la formación de dislocaciones. Esta es la causa principal de que el estudio de superredes de capas tensionadas haya estado enfocado principalmente en estructuras $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ^(123,162,163) con bajo contenido de In, lo cual permitía obtener capas anchas de ambos materiales conservando buena calidad cristalina. En cambio superredes InAs/GaAs⁽¹⁶⁴⁾ e InAs/ $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ ⁽¹⁶⁵⁾ han sido poco estudiadas y no existen trabajos relacionados con superredes InAs/AlAs.

En los apartados siguientes se describen las propiedades ópticas de un conjunto de superredes InAs/AlAs. Para obtener muestras de buena calidad estructural, fueron utilizadas aquéllas que presentaban de forma alternativa

capas relativamente gruesas de uno de los semiconductores constituyentes con finas capas del otro. Así se evitan los procesos de relajación en las intercaras entre el InAs y el AlAs al no sobrepasarse los espesores críticos, que para estos desajustes de red son de unos pocos Å.

Va a existir una notable diferencia tanto en las propiedades estructurales como ópticas de estos dos tipos de superredes: superredes con alto contenido de InAs y superredes con alto contenido de AlAs. Desde el punto de vista estructural, las primeras van a tener un parámetro de red cercano al del InAs mientras que las segundas lo tendrán próximo al del AlAs. Las primeras, por tanto mostrarán una calidad cristalina sensiblemente menor debido a la formación de dislocaciones en la intercara entre la superred y el sustrato de GaAs. Esto no resulta un inconveniente para el estudio que vamos a realizar, pues nos vamos a ceñir en el caso de las superredes con alto contenido de InAs en el estudio de las transiciones relativas a la E_1 . En esta zona de energías la luz sólo da información de la zona cercana a la superficie. Por el contrario, el estudio de las propiedades ópticas de las superredes con alto contenido de AlAs estará constreñido al borde de absorción de estos materiales, los cuales no ofrecen problemas a lo largo de todo su espesor en cuanto a calidad estructural.

Desde el punto de vista óptico, es esperable que las superredes con alto contenido de InAs muestren propiedades parecidas al InAs, mientras que en el otro tipo de superredes ocurra algo similar con el AlAs.

IX.1. SUPERREDES CON ALTO CONTENIDO DE InAs

IX.1.1. RESULTADOS

En este estudio fueron utilizadas un conjunto de superredes de capas tensionadas $(\text{InAs})_{15}(\text{AlAs})_m$ donde $m=1,2,5$. Los subíndices establecen el número de monocapas de cada material. Estas epitaxias fueron obtenidas mediante crecimiento por la técnica de ALMBE^(1,166) sobre sustratos de GaAs orientados en la dirección 001. El espesor total de las superredes fue de 0.3 μm . El periodo y la composición fueron confirmados mediante difracción de rayos X⁽¹⁶⁶⁾. Estas medidas mostraban que las superredes estaban completamente desacopladas del sustrato, pues tenían su propio parámetro de red, al haber sobrepasado su espesor crítico.

Con el fin de establecer una comparación también fue utilizada en este estudio una muestra de InAs obtenida del mismo modo que las superredes sobre un sustrato de GaAs⁽¹⁶⁷⁾.

Dos técnicas fueron utilizadas en la caracterización óptica de estos materiales: elipsometría y fotorreflectancia (PR)⁽¹⁶⁸⁾.

Mediante elipsometría se pudo determinar la función pseudodieléctrica de este conjunto de muestras en el rango de energías 1.5-3.5 eV. El modelo utilizado para la interpretación de los datos fue el modelo de dos fases⁽²⁾, despreciando

la capa de óxido de la superficie. Al igual que en el caso de las superredes GaAs/GaP, se pueden suponer los datos así obtenidos como una función dieléctrica promedio de la superred. Debido a que el borde de absorción de estos materiales se encuentra fuera de la zona de energías estudiado, el modelo de dos fases es razonable al no existir contribución del sustrato.

En la figura IX.1 se muestra la parte imaginaria de la función pseudodieléctrica de las superredes y del InAs estudiados. En todos los espectros se observa un pico alrededor de 2.5 eV que corresponde a la transición E_1 . A mayores energías existe un ligero cambio de pendiente asociado a la transición $E_1 + \Delta_1$. Tras derivar dos veces de forma numérica estos espectros y ajustarlos a expresiones teóricas, se obtienen las energías de ambas transiciones. Se pudo observar de forma notoria que un mejor ajuste se obtenía suponiendo ambas transiciones como puntos críticos bidimensionales. En la figura IX.2 se muestran los espectros correspondientes a la segunda derivada de la función pseudodieléctrica junto con los ajustes teóricos. Las energías de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ obtenidas de esta forma se muestran en la tabla IX.1.

Una simple examinación de estos datos para las superredes comparados con los del InAs muestra las dos siguientes tendencias al aumentar la cantidad de Al presente en cada superred:

a) El centro de gravedad de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ se desplaza hacia

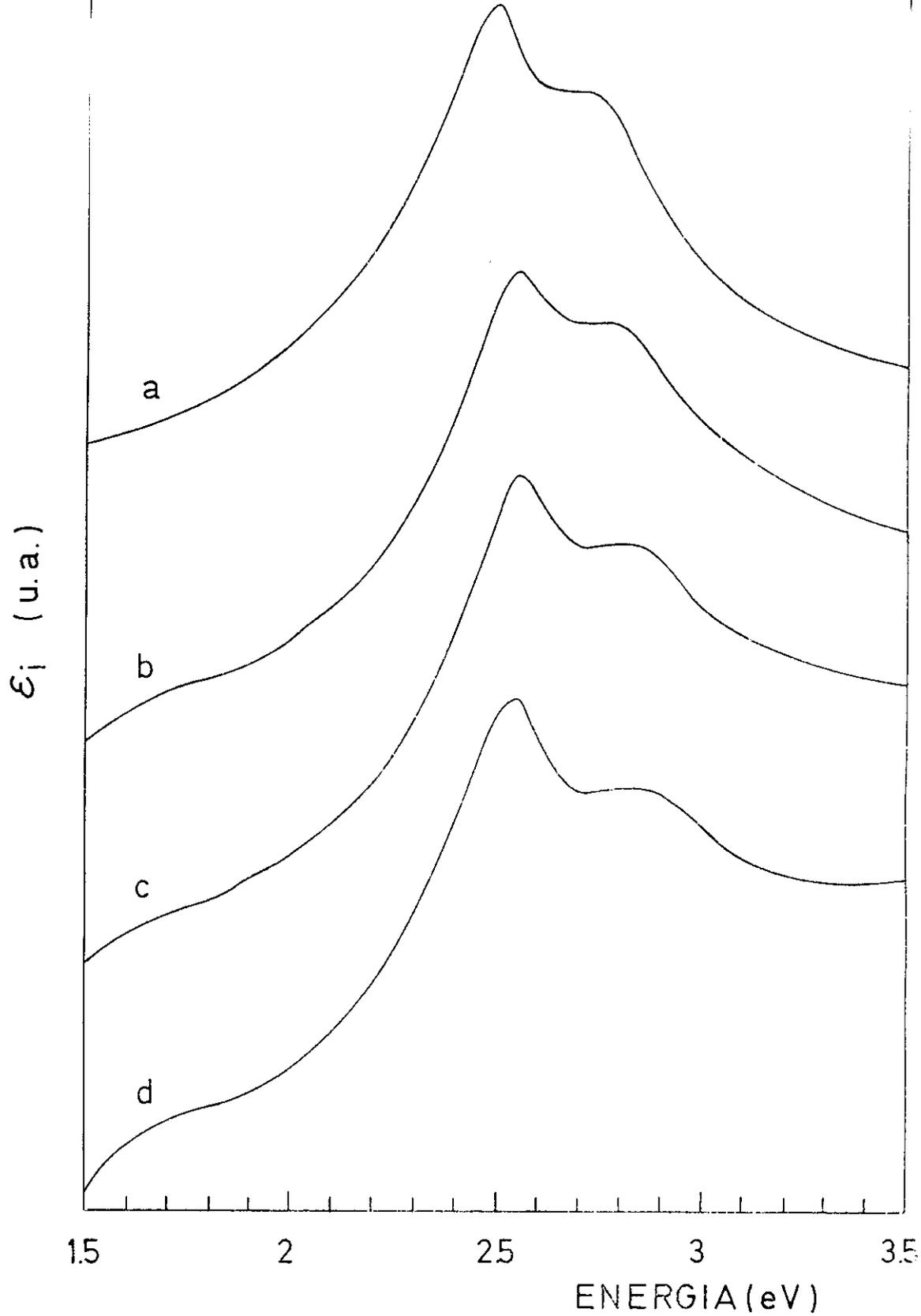


Figura IX.1. Parte imaginaria de la función pseudodieléctrica (ϵ_i) a $T=300$ K para las muestras: (a) InAs, (b) $(\text{InAs})_{15}(\text{AlAs})_1$, (c) $(\text{InAs})_{15}(\text{AlAs})_2$, (d) $(\text{InAs})_{15}(\text{AlAs})_5$.

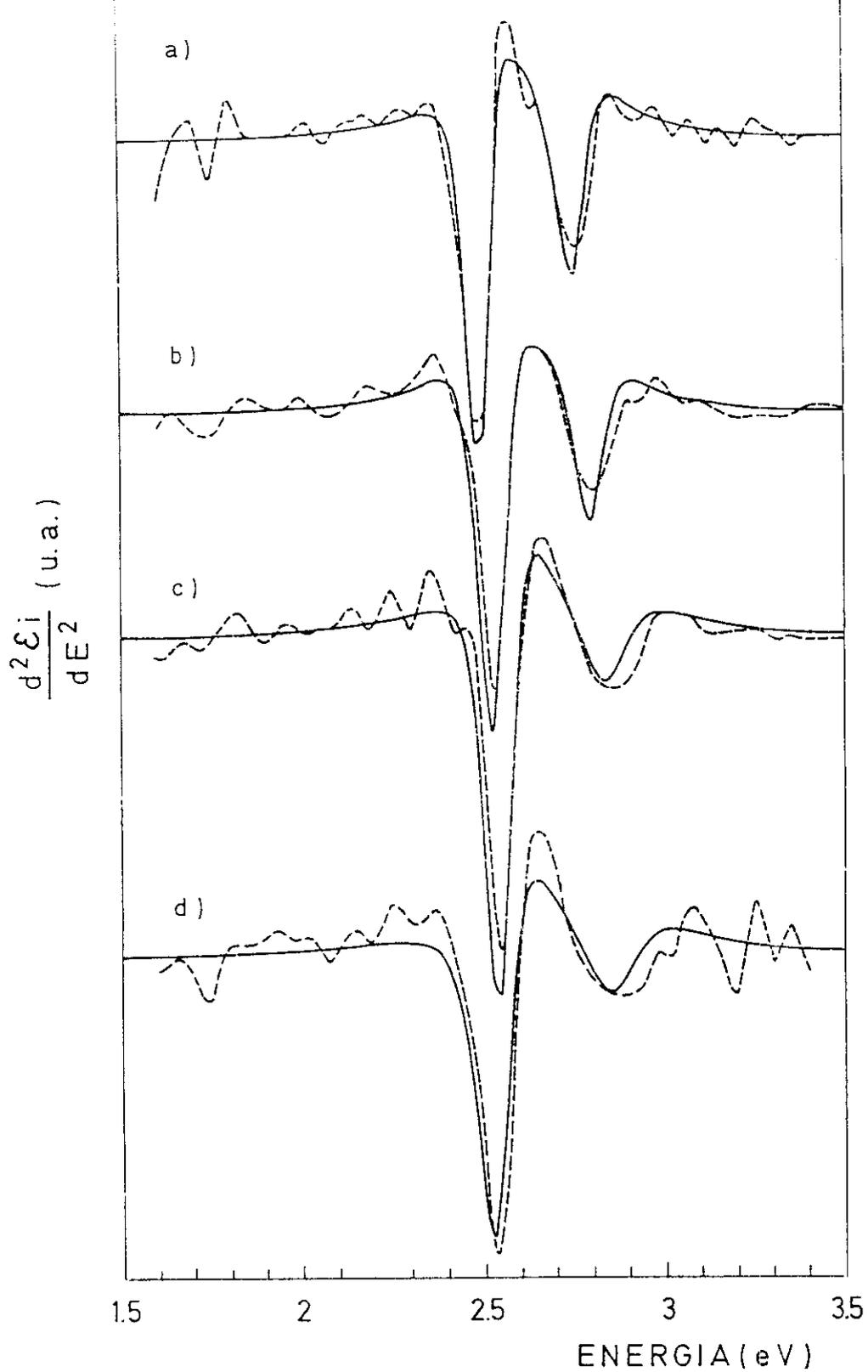


Figura IX.2. Derivada segunda respecto de la energía de la parte imaginaria de la función pseudodieléctrica ($d^2\epsilon_i/dE^2$) (línea de trazos) y ajuste teórico (línea continua) para las muestras: (a) InAs, (b) $(\text{InAs})_{15}(\text{AlAs})_1$, (c) $(\text{InAs})_{15}(\text{AlAs})_2$, (d) $(\text{InAs})_{15}(\text{AlAs})_5$.

mayores energías.

b) La diferencia energética entre ambas transiciones aumenta.

Por otro lado fueron realizadas medidas de PR en estas muestras en el rango de longitudes de onda 400-500 nm correspondiente en energías al rango 2.2-3 eV. Para ello se utilizó como fuente de luz moduladora de la reflectividad la línea 647.1 nm de un laser de Kr^+ , siendo el dispositivo experimental el ya explicado en la sección II.8. En la figura IX.3 se muestran los espectros obtenidos de esta manera para el InAs y las tres superredes InAs/AlAs.

Aparecen en estos espectros dos estructuras asociadas cada una de ellas a las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$. Las energías a las que tienen lugar se corresponden con las determinadas en el análisis de los espectros de elipsometría. El punto de interés reside en la observación de un incremento de la amplitud de la transición E_1 frente a la correspondiente de la transición $E_1 + \Delta_1$ cuando el contenido de AlAs aumenta.

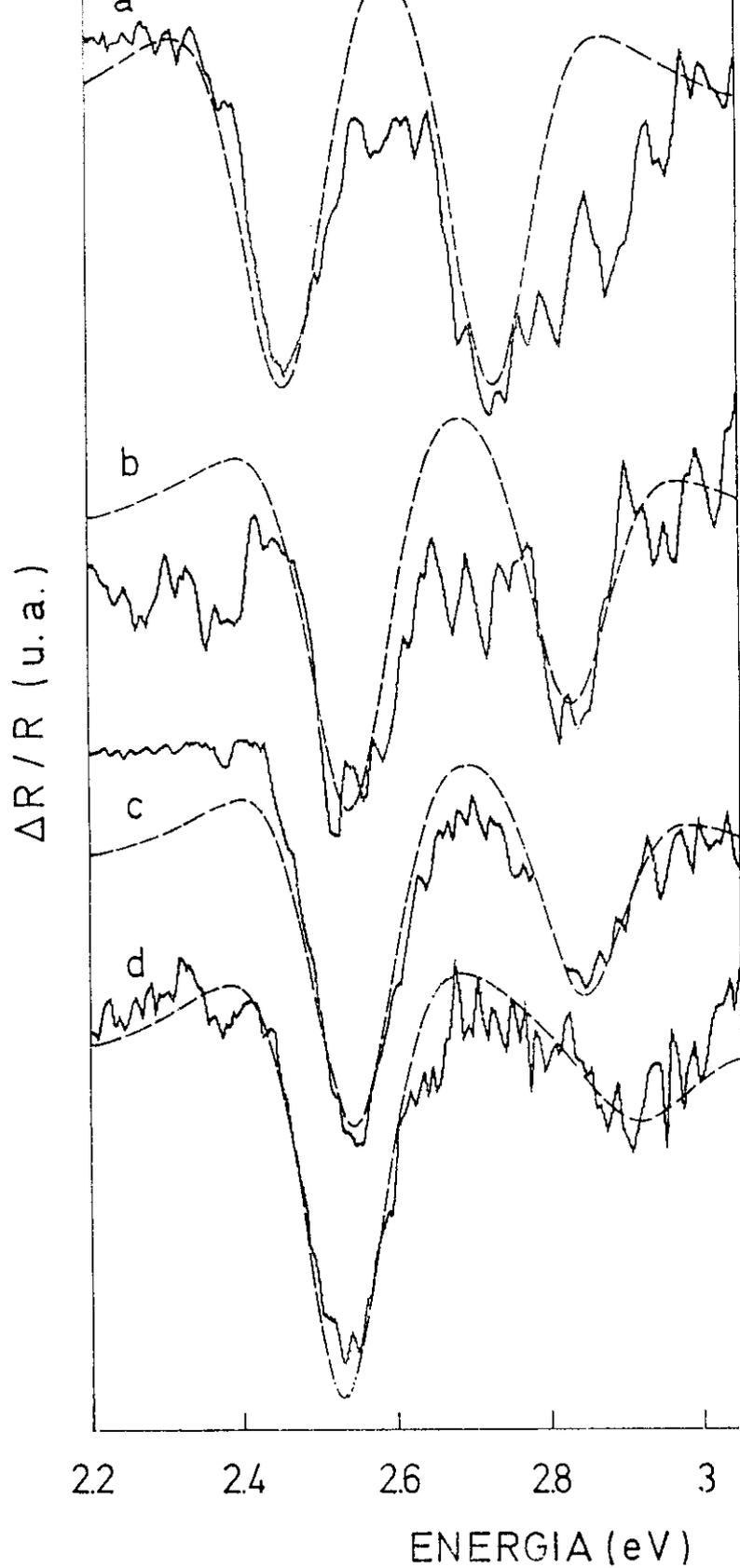


Figura IX.3. Espectros de fotorreflectancia (líneas continuas) y ajustes teóricos (líneas de trazos) para las muestras: (a) InAs, (b) $(\text{InAs})_{15}(\text{AlAs})_1$, (c) $(\text{InAs})_{15}(\text{AlAs})_2$, (d) $(\text{InAs})_{15}(\text{AlAs})_5$.

Tabla IX.1. Esta tabla presenta los valores experimentales y calculados de las energías de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ así como de la tensión (ϵ) obtenidos tal como se describe en el texto. Igualmente se muestran las intensidades relativas $I(E_1)/I(E_1 + \Delta_1)$ entre estas dos transiciones obtenidas a partir de las expresiones IX.3 y IX.4 y los parámetros de anchura (Γ) utilizados en el ajuste de los espectros de fotorreflectancia.

InAs/AlAs	E_1 (eV) exp.	$E_1 + \Delta_1$ (eV) exp.	ϵ	E_1 (eV) calc.	$E_1 + \Delta_1$ (eV) calc.	$I(E_1)/I(E_1 + \Delta_1)$	$\Gamma(E_1)$ (eV)	$\Gamma(E_1 + \Delta_1)$ (eV)
InAs	2.50	2.75	1	0.15	0.15
15/1	2.53	2.80	0.014	2.53	2.80	1.5	0.15	0.15
15/2	2.55	2.845	0.021	2.54	2.83	1.8	0.15	0.15
15/5	2.54	2.87	0.029	2.545	2.875	2.2	0.15	0.20

IX.2.1. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

En primer lugar vamos a intentar explicar los valores que se obtienen para las energías de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$. Como hemos visto en los sistemas de superredes anteriores GaAs/AlAs y GaAs/GaP, por una parte deben existir efectos de confinamiento. Además teniendo en cuenta los resultados obtenidos en superredes GaAs/GaP, existen efectos debidos a las tensiones. Hemos visto que es un hecho general en cualquier tipo de superred la observación de pequeños efectos de confinamiento cuántico en las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$. Además se observa que en superredes con capas tensionadas estos efectos son todavía menores. Debido a que el InAs tiene un parámetro de red mayor que el AlAs, en superredes InAs/AlAs en general el InAs estará comprimido mientras que el AlAs estará expandido. Como la diferencia entre los parámetros de red de estos semiconductores es muy alta (7%), significativamente mayor que la encontrada en GaAs/GaP, el efecto de la tensión debe ser mayor en las superredes InAs/AlAs que en las superredes GaAs/GaP. Este fenómeno, unido al hecho de que el espesor de las capas de AlAs en las muestras estudiadas es mucho menor que el mismo de las capas de InAs, lleva a pensar que los efectos de confinamiento van a desempeñar un papel menos importante que los efectos debidos a la tensión. Por tanto, intentaremos explicar los datos experimentales en una primera aproximación teniendo en cuenta solamente el efecto de la

tensión.

Mediante medidas de Raman resonante en estas superredes alrededor de la transición E_1 , se tuvo la evidencia experimental de que los electrones y huecos que intervenían en esta transición se encontraban localizados en las capas de InAs⁽¹⁶⁹⁾. Teniendo en cuenta este resultado, se pueden describir los hechos experimentales suponiendo que la estructura de bandas del InAs se modifica debido a la tensión inducida por las capas de AlAs.

Como hemos visto en secciones anteriores, el efecto de una tensión biaxial en el plano 001 sobre las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ produce los siguientes efectos: un desplazamiento del centro de gravedad de las transiciones y un aumento del desdoblamiento entre ambas.

En primera aproximación, el incremento de contenido de AlAs puede verse como un incremento en la tensión a la que se ven sometidas las capas de InAs. El efecto que produce esta tensión se puede expresar de forma matemática, despreciando términos de segundo orden en la tensión, de la siguiente forma:

$$E_1(\epsilon) = E_1 + \frac{\Delta_1}{2} + \delta E_h - \frac{1}{2}(\Delta_1^2 + \delta E_{001}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IX.1})$$

$$E_1 + \Delta_1(\epsilon) = E_1 + \frac{\Delta_1}{2} + \delta E_h + \frac{1}{2}(\Delta_1^2 + \delta E_{001}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IX.2})$$

donde δE_h y δE_{001} dependen de la tensión y de las constantes elásticas del InAs según aparece en el capítulo VI.3.2.

A partir del aumento en la separación de las energías de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ observado experimentalmente se puede deducir la tensión. Si llamamos a esta diferencia γ tenemos:

$$\gamma^2 = \Delta_1^2 + \delta E_{001}^2 \quad \text{(IX.3)}$$

El primer término es obtenido de forma experimental, mientras que el segundo depende de factores conocidos para el InAs y de la tensión a que se encuentra sometido. La tensión así calculada (ϵ) se muestra en la tabla IX.1.

Debido a que se han despreciado los términos cuadráticos, este valor es una cota superior aunque cercana al valor real de la tensión a que está sometido el InAs.

Con este valor obtenido de la tensión y volviendo a las expresiones IX.1 y IX.2, calculamos las energías para las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$, que se muestran en la tabla IX.1. Se observa un buen acuerdo entre los resultados experimentales y estos sencillos cálculos teóricos a pesar de haber despreciado los términos cuadráticos de la tensión y los efectos del confinamiento. Debido a que las capas de InAs se encuentran bajo compresión, estos dos términos no tenidos en cuenta en el cálculo actúan de forma opuesta sobre las energías de las transiciones. Así, los términos cuadráticos no lineales, son sublineales, es decir, tienden a disminuir las energías. Por el contrario, los efectos de confinamiento tienden a aumentarlas. Esto puede haber producido una

compensación de ambos términos lo que explicaría en principio el gran acuerdo teoría-experimento.

Es difícil intentar conocer el orden de magnitud de los términos despreciados. Por una parte, no existen valores experimentales para los términos cuadráticos de la tensión sobre el InAs. Para tener una idea de forma cualitativa, en GaP a partir de un cálculo teórico se obtienen unos valores del desplazamiento de las energías en torno al 10% al considerar los términos cuadráticos y suponiendo una tensión igual al valor máximo de los que aparecen en la tabla IX.1.⁽¹⁷⁰⁾ Es por tanto lógico suponer que los efectos de confinamiento sean también de este mismo orden aunque de signo contrario, pero calcularlos con precisión entraña gran dificultad por la falta de conocimiento de masas efectivas (que se verían fuertemente modificadas por la tensión).

Si fijamos nuestra atención en los resultados obtenidos a partir de los espectros de PR, vemos que se pueden explicar de forma satisfactoria teniendo en cuenta también únicamente el efecto de la tensión sobre el InAs.

Como hemos observado en el capítulo VI.3.2., la tensión produce una mezcla de las funciones de onda de la banda de valencia que dan origen a las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$. Esta mezcla es la causante del cambio que se observa en sus intensidades relativas, relacionado con la probabilidad de transición. En nuestro caso, la tensión es biaxial en el plano 001, la cual equivale a una tensión uniaxial en la dirección 001. Las medidas de PR fueron efectuadas en

incidencia cercana a la normal, es decir, la luz incidía sobre la muestra en la misma dirección que el eje de la tensión. Esto implica que el vector del campo eléctrico de la luz se encuentra en un plano perpendicular al eje de la tensión, es decir la situación es similar a incidencia con luz polarizada perpendicular a la tensión. En esta situación debemos elegir entonces las siguientes expresiones:

$$I_{E_1}^\perp(\epsilon) = I_{E_1}^\perp(0) \left(1 - \frac{1}{2} \alpha_1\right) \quad (\text{IX.4})$$

$$I_{E_1 + \Delta_1}^\perp(\epsilon) = I_{E_1 + \Delta_1}^\perp(0) \left(1 + \frac{1}{2} \alpha_1\right) \quad (\text{IX.5})$$

siendo

$$\alpha_1 = \frac{\delta E_{001}}{\frac{1}{2}(\Delta_1^2 + \delta E_{001}^2)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \Delta_1} \quad (\text{IX.6})$$

α_1 depende de parámetros del InAs y de la tensión.

Tomando los valores de la tensión deducidos de la forma explicada más arriba, se pueden calcular los valores de las intensidades relativas de las dos transiciones. La relación entre estas dos intensidades se muestra en la tabla IX.1.

Utilizando estos resultados, fue realizado el ajuste teórico de los espectros de PR tal como se muestra en la figura IX.3.

La expresión utilizada para el ajuste fue la forma derivada por Aspnes⁽²⁸⁾:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left[\sum_{j=1}^2 C_j e^{i\theta_j} (E - E_{g,j} + i\Gamma_j)^{-m_j} \right] \quad (\text{IX.7})$$

En este ajuste se mantuvo fija la amplitud proporcional a las intensidades y se tomó la misma fase para ambas transiciones. El exponente fue el correspondiente a un punto crítico bidimensional. Las energías obtenidas guardaban buena correlación con las encontradas en el estudio de los espectros de elipsometría teniendo en cuenta la anchura de los espectros de PR. Se observa un gran acuerdo entre los espectros experimentales y los ajustes teóricos.

Resumiendo, hemos visto que estas superredes de capas tensionadas InAs/AlAs pueden describirse perfectamente teniendo en cuenta solamente los efectos de la tensión y despreciando los efectos del confinamiento.

IX.3. SUPERREDES CON ALTO CONTENIDO DE AIAs

IX.3.1. RESULTADOS

Las muestras estudiadas fueron un conjunto de superredes de capas tensionadas $(\text{AlAs})_{15}(\text{InAs})_m$ donde $m=1,2$ monocapas. Estas muestras fueron obtenidas mediante ALMBE^(1,166) de la misma forma que el conjunto de superredes estudiadas en la sección anterior sobre sustratos de GaAs orientados en la dirección 001.

A partir de medidas de rayos X se obtuvo que el parámetro de red de estas superredes era muy próximo al del AlAs sin tensionar⁽¹⁶⁶⁾. Este resultado indica que prácticamente toda la tensión (7%) se almacena en las capas de InAs, las cuales se encuentran entonces bajo compresión biaxial.

Para determinar las diferentes transiciones ópticas fueron utilizadas dos técnicas de modulación: piezorreflectancia (PzR) y electrorreflectancia (ER).

Debido a que era de esperar que el borde de absorción de estos materiales estuviera cercano en energías al correspondiente del AlAs, no se pudo disponer de una fuente de luz potente con la energía adecuada para modular. Entonces fue necesario utilizar las espectroscopías de modulación anteriormente citadas.

Para realizar las medidas de PzR se dispuso el sistema experimental descrito en la sección correspondiente. Para efectuar las medidas de ER, las muestras

fueron primeramente metalizadas con una fina capa de Au semitransparente de 150 Å de espesor, con el fin de crear una barrera Schottky entre el metal y la superficie de la superred. El campo eléctrico fue posteriormente aplicado en la configuración transversal utilizando el montaje descrito en la sección II.7. Los campos eléctricos aplicados lo fueron de forma que se pudiera obtener la mejor relación señal-ruido.

Con el fin de poder determinar la procedencia de la señal obtenida en los espectros, las medidas de ER fueron realizadas a varias temperaturas en el rango $T=120-290$ K. Para ello las muestras fueron introducidas en un criostato.

En la figura IX.4 se muestran los espectros de ER para la superred $(\text{AlAs})_{15}(\text{InAs})_1$ para las temperaturas $T=120, 170, 220, 290$ K.

Los espectros se pudieron ajustar mediante la siguiente expresión⁽²⁸⁾:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left[\sum_{j=1}^p C_j e^{i\theta_j} (E - E_{g,j} + i\Gamma_j)^{-m_j} \right] \quad (\text{IX.8})$$

En nuestro caso los espectros fueron ajustados con $p=4$ transiciones. Tres de estas transiciones (las dos de más bajas energías y la de más alta energía) fueron asociadas a la superred, mientras que la restante corresponde a la transición E_1 del sustrato de GaAs. Es lógico observar esta transición, puesto que la superred es poco absorbente en esta zona de energías, ya que su borde

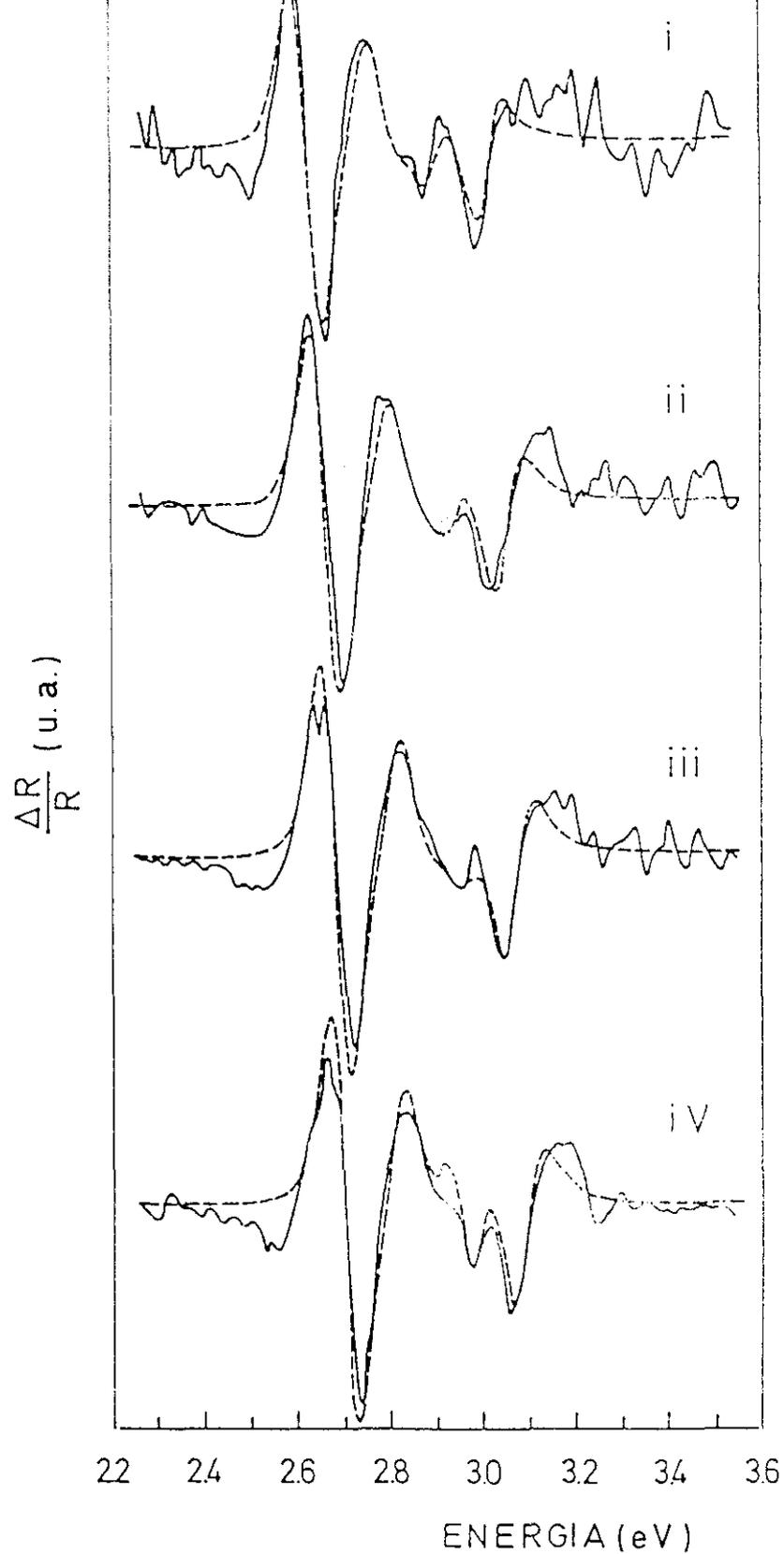


Figura IX.4. Espectros de electrorreflectancia (línea de trazos) y ajustes teóricos (línea continua) para la muestra $(\text{AlAs})_{15}(\text{InAs})_1$ realizados a diferentes temperaturas: (i) 290 K, (ii) 220 K, (iii) 170 K, (iv) 120 K.

de absorción se encuentra muy próximo. Además se observa un ligero cambio en el comportamiento de esta transición comparada con las otras tres asociadas a la superred, como una variación relativa de su amplitud, al variar la temperatura.

La transición que aparece en 3.00 eV en principio podría confundirse con la $E_1 + \Delta_1$ del GaAs pero en realidad pertenece a la superred por diferentes motivos:

- i) Aparece a una energía ligeramente diferente a la $E_1 + \Delta_1$ del GaAs (3.12 eV).
- ii) Su amplitud es mucho mayor que la transición E_1 del GaAs, mientras que si fuera la $E_1 + \Delta_1$ debería ser de amplitud menor.

En cuanto a las dos transiciones que aparecen a menor energía, a pesar de que los espectros pueden ajustarse mejor suponiendo la existencia de ambas, permanecen confundidas en una sola estructura.

Se puede observar en la figura IX.5 los espectros de PzR para las muestras $(\text{AlAs})_{15}(\text{InAs})_1$ y $(\text{AlAs})_{15}(\text{InAs})_2$.

En la muestra $(\text{AlAs})_{15}(\text{InAs})_1$ aparecen ahora claramente las dos transiciones de menor energía separadas en dos picos y cuyas energías corresponden exactamente con las obtenidas mediante el ajuste de los espectros de ER. Esto confirma la existencia de estas dos transiciones. En cuanto a la tercera que se observa en el espectro de PzR corresponde a la transición E_1 del sustrato.

En cuanto a la superred $(\text{AlAs})_{15}(\text{InAs})_2$, se observa en el espectro de PzR a

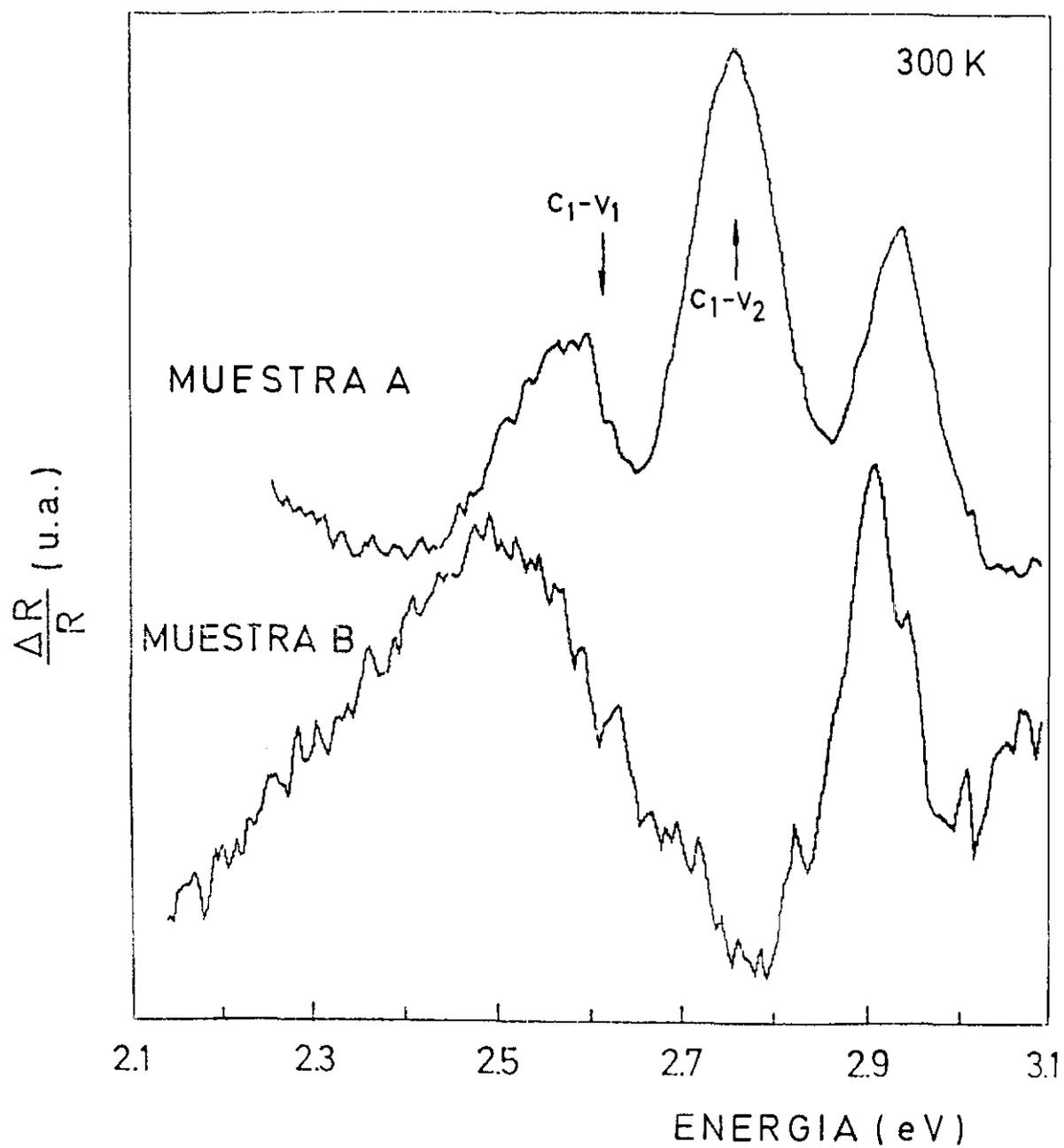


Figura IX.5. Espectros de piezorreflectancia a $T=300$ K para las muestras: (a) $(\text{AlAs})_{15}(\text{InAs})_1$, (b) $(\text{AlAs})_{15}(\text{InAs})_2$.

mayores energías la transición correspondiente a la E_1 del GaAs, mientras que a menores energías existe una estructura ancha que impide resolver las dos transiciones que se encuentran en la superred $(\text{AlAs})_{15}(\text{InAs})_1$. El espectro de ER de esta muestra ofrece similar información.

La existencia de estas transiciones y su localización en energías para ambas superredes fue posteriormente confirmada mediante medidas de Raman resonante⁽¹⁷¹⁾, al observarse un aumento en la intensidad de los fonones cuando la superred era excitada con una longitud de onda del laser correspondiente a las energías de estas transiciones.

En la tabla IX.2. se muestran las energías a temperatura ambiente obtenidas por PzR y ER en las superredes estudiadas.

Tabla IX.2. Valores experimentales de las energías de las transiciones obtenidas por PzR y ER en las superredes estudiadas.

$(\text{AlAs})_m(\text{InAs})_n$	PzR (eV) (RT)	ER (eV) (RT)
15/1	2.6, 2.75	2.6, 2.75, 3.00
15/2	2.5	

IX.3.2. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

Los cálculos que explicaron estos resultados fueron realizados en colaboración con el Instituto de Ciencias de Materiales, quienes elaboraron un modelo empírico de "tight-binding" (fuerte ligadura) que ha sido brevemente descrito en el capítulo VI.3.1.⁽¹⁷²⁾ En este modelo se tomó como parámetro de ajuste el band-offset de la banda de valencia (ΔE_v) entre el AlAs y el InAs.

Nos vamos a fijar en un principio en la superred $(\text{AlAs})_{15}(\text{InAs})_1$ que es la que ofrece mayor claridad en los resultados experimentales. Los cálculos indican que en esta superred los dos niveles superiores de la banda de valencia en el rango de $0 < \Delta E_v < 1$ eV corresponden a estados confinados en el InAs, lo que concuerda con los resultados de Raman. Sin embargo, el nivel inferior de la banda de conducción es un estado confinado en el AlAs. Por tanto, las transiciones de más baja energía son indirectas espacialmente y fueron observadas mediante fotoluminiscencia⁽¹⁷²⁾, aunque lógicamente no fueron detectadas ni mediante ER ni PzR. Con estos datos se pudo obtener una cota para el band-offset: $0.4 \text{ eV} < \Delta E_v < 0.8 \text{ eV}$. Los dos rasgos espectrales de menor energía observados tanto en ER como en PzR tienen su origen en transiciones entre estos dos estados de la banda de valencia y el primer estado de la banda de conducción confinado en el InAs. Para explicar las energías a las que aparecen estas dos transiciones, el valor más apropiado del band-offset

es el de $\Delta E_v = 0.5$ eV.

En cuanto a la superred $(\text{AlAs})_{15}(\text{InAs})_2$, los datos experimentales no quedan satisfactoriamente explicados con el valor de $\Delta E_v = 0.5$ eV, lo que lleva a pensar que las capas de InAs no están totalmente tensionadas sino que parte de la tensión se ha relajado. También las diferencias que existen entre los cálculos teóricos y los resultados experimentales pueden ser debidas a segregación de In dentro de las capas de AlAs.

En la tabla IX.3 se muestran los valores calculados para las muestras estudiadas.

Tabla IX.3. Valores de las energías de las transiciones calculados suponiendo un band-offset de la banda de valencia de $\Delta E_v = 0.5$ eV.

$(\text{AlAs})_m(\text{InAs})_n$	Valores calculados (eV)
15/1	2.74, 2.83
15/2	2.45, 2.54

CONCLUSIONES

Las conclusiones generales de esta trabajo pueden resumirse en los siguientes puntos:

En primer lugar, a través de los resultados obtenidos, hemos mostrado la potencia de la elipsometría espectral y los espectroscopías de modulación para el estudio de los parámetros relativos a los diferentes puntos críticos de la estructura de bandas de los materiales semiconductores. La abundante información que permiten obtener, la relativa sencillez para su implementación de forma experimental y la fácil interpretación de los resultados experimentales son características que confirman la gran utilidad de este conjunto de técnicas en el estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores.

En cuanto a los resultados obtenidos, se pueden esquematizar de la siguiente manera:

En el caso de las aleaciones semiconductoras hemos determinado la variación con la composición de Al, x , de las energías de las transiciones E_0 y E_1 del sistema $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ y de la transición E_1 del sistema $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$.

Los datos obtenidos para la aleación $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ nos han servido para determinar de forma semiempírica mediante extrapolación las energías de las transiciones E_0 y E_1 del AIP.

En $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, el bowing para la transición E_0 es ligeramente mayor que para

la transición E_1 , lo que puede explicarse teniendo en cuenta la mayor diferencia entre las bandas de los binarios GaP y AlP en el borde de absorción directo E_0 (punto Γ) que en la dirección 111 hacia el punto L (transición E_1).

El bowing para la transición E_1 del $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ es considerablemente mayor que para el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ debido principalmente a dos motivos que hacen que el bowing sea mayor para aleaciones cuyos binarios constituyentes:

- a) tengan mayor diferencia entre sus parámetros de red
- b) tengan mayor diferencia entre sus estructuras de bandas

También hemos realizado el estudio de las propiedades ópticas de tres sistemas de superredes semiconductoras: superredes de GaAs/AlAs, que tienen prácticamente nulo desajuste de red (0.12 %); superredes de GaAs/GaP, que tienen un valor intermedio del desajuste de red (3.57 %); superredes de InAs/AlAs, que tienen un alto valor del desajuste de red (7.16 %).

En estos tres conjuntos de superredes fueron observadas y determinadas las energías de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$, las cuales fueron comparadas con las obtenidas al estudiar el borde de absorción directo o transición E_0 .

En los tres conjuntos de superredes observamos que los efectos de confinamiento cuántico sobre las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ son significativamente menores que los observados en las transiciones relativas al punto Γ de la zona de Brillouin. La explicación que hemos encontrado se puede resumir en los siguientes puntos:

-menor diferencia entre las estructuras de bandas de los semiconductores constituyentes de la superred en la zona cercana al punto L en la dirección 111 que en el centro de la zona de Brillouin.

-las masas efectivas de los portadores (electrón y hueco) son mayores en el punto L que en el punto Γ .

Otro fenómeno que se observa en los tres sistemas de superredes estudiados, es que las energías de las diferentes transiciones son generalmente menores que las mismas transiciones en las aleaciones equivalentes, lo cual era un efecto esperado.

Particularizando para cada superred, hemos obtenido los siguientes resultados:

-En las superredes de GaAs/AlAs, los resultados experimentales relativos a las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ quedan bien descritos teniendo en cuenta los efectos de confinamiento cuántico mediante la aplicación de cálculos de tipo Kronig-Penney, siendo una buena aproximación el hecho de suponer las diferentes bandas totalmente desacopladas. Estos cálculos demostraron que es razonable interpretar que estados con simetría L en el pozo de GaAs estaban confinados por estados de la misma simetría en el AlAs.

-En las superredes de GaAs/GaP, los mismos cálculos utilizados para las superredes GaAs/AlAs fueron utilizados y reproducían también, aunque con menor exactitud, de forma satisfactoria los datos experimentales concernientes

a las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$. Esto era esperable debido a que la aproximación de bandas desacopladas está menos justificada debido a que están más próximas energéticamente en el caso del GaP. Además, es necesario tener en cuenta el efecto de la tensión, el cual es comparable a los efectos de confinamiento cuántico y es el responsable de que estos últimos sean menores que en superredes libres de tensión como son las de GaAs/AlAs.

-En las superredes de InAs/AlAs con alto contenido de InAs, debido a las características de estas superredes, tanto las energías como las probabilidades relativas de las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta_1$ obtenidas experimentalmente pueden explicarse perfectamente teniendo en cuenta únicamente el efecto de la tensión y despreciando los posibles efectos de confinamiento cuántico.

-En las superredes de InAs/AlAs con alto contenido de AlAs, han sido determinadas las transiciones relacionadas con el borde de absorción fundamental y mediante comparación con cálculos se determinó el valor del band-offset entre InAs y AlAs.

REFERENCIAS

1. F. Briones, L. González y A. Ruiz, *Appl. Phys. A* **49**, 729 (1989).
2. R. M. A. Azzam y N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland, Amsterdam, 1977).
3. D. E. Aspnes en *Proceedings SPIE, Spectroscopic Characterization Techniques for Semiconductor Technology III*, **946**, 84 (1988).
4. D. E. Aspnes, *Handbook of Optical Constants of Solids*, p. 89-112, ed. E. D. Palik (Academic, New York, 1985).
5. D. E. Aspnes y A. A. Studna, *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983).
6. D. E. Aspnes y A. A. Studna, *Appl. Opt.* **14**, 220 (1975).
7. D. E. Aspnes, G. P. Schwartz, G. J. Gualtieri, A. A. Studna y B. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 590 (1980).
8. D. E. Aspnes, B. Schwartz, A. A. Studna, L. Derick y L. A. Koszi, *J. App. Phys.* **48**, 3510 (1977).
9. H. J. Mattausch y D. E. Aspnes, *Phys. Rev. B* **23**, 1896 (1981).
10. F. Stern, *Solid State Phys.* **15**, 299 (1963).
11. Tesis M. Garriga, Universidad de Stuttgart (1990).
12. J. R. Chelikowsky y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **14**, 556 (1976).
13. M. Cardona, *Modulation Spectroscopy* (Academic, New York, 1969).
14. H. Ehrenreich y M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **115**, 786 (1959).
15. L. Van Hove, *Phys. Rev.* **104**, 1263 (1956).
16. A. Savitzky y M. J. E. Golay, *Anal. Chem.* **36**, 1627 (1964).
17. J. Steiner, Y. Termonia y J. Deltour, *Anal. Chem.* **44**, 1906 (1972).

19. Tesis A. R. Lagunas, Universidad Complutense, Madrid (1986).
20. F. H. Pollak en Proceedings SPIE, Optical Characterization Techniques for Semiconductor Technology, **276**, 142 (1981).
21. O. J. Glembocki y F. H. Pollak en Proceedings SPIE, Spectroscopic Characterization Techniques for Semiconductor Technology III, **946**, 2 (1988).
22. O. J. Glembocki en Proceedings SPIE, International Conference on Modulation Spectroscopy **1286**, 2 (1990).
23. B. O. Seraphin y N. Bottka, Phys. Rev. **145**, 628 (1966).
24. H. R. Philipp y E. A. Taft, Phys. Rev. **120**, 37 (1960).
25. C. Weisbuch, en *Device and circuit applications of III-V superlattice and modulation doping*. Semiconductors and Semimetals (Academic Press 1985).
26. H. Asai y K. Oe, J. Appl. Phys. **54**, 2052 (1983).
27. H. Mathieu, P. Lefebvre, J. Allegre, B. Gil y A. Regreny, Phys. Rev. B, **36**, 6581 (1987).
28. D. E. Aspnes, Surf. Sci. **37**, 418 (1973).
29. W. Franz, Z. Naturforsch. **13a**, 484 (1958).
30. L. V. Keldysh, Sov. Phys. JETP **7**, 788 (1958).
31. D. E. Aspnes y J. E. Rowe, Phys. Rev. B **5**, 4022 (1972).
32. D. E. Aspnes, Phys. Rev. Lett. **28**, 168 (1972).
33. O. J. Glembocki y B. V. Shanabrook, Superlattices and Microstructures **5**, 603 (1989).
34. P. Dawson, G. Duggan, H. I. Ralph y K. Woodbrige, Phys. Rev. B **28**, 7381 (1983).
35. D. Bimberg, J. Christen y A. Steckenborn en Solid State Sciences **53**, p. 136 (Springer Berlin, 1984).

36. D. E. Aspnes y A. Frova, Phys. Rev. B **2**, 1037 (1970).
37. B. V. Shanabrook, O. J. Glembocki y W. T. Beard, Phys. Rev. B **35**, 2540 (1987).
38. W. M. Theis, G. D. Sanders, C. E. Leak, K. K. Bajaj y H. Morkoç, Phys. Rev. B **37**, 3042 (1988).
39. H. Shen, P. Parayanthal, F. H. Pollak, M. Tomkiewicz, T. J. Drummond y J. N. Schulman, Appl. Phys. Lett. **48**, 653 (1986).
40. P. Parayanthal, H. Shen, F. H. Pollak, O. J. Glembocki, B. V. Shanabrook y W. T. Beard, Appl. Phys. Lett. **48**, 1261 (1986).
41. D. E. Aspnes y J. E. Rowe, Phys. Rev. Lett. **27**, 188 (1971).
42. V. Rehn y D. S. Kyser, Phys. Rev. Lett. **18**, 848 (1967).
43. D. E. Aspnes y A. A. Studna, Phys. Rev. B **7**, 4605 (1973).
44. M. Cardona, K. L. Shaklee y F. H. Pollak, Phys. Rev. **154**, 696 (1967).
45. R. E. Nahory y J. L. Shay, Phys. Rev. Lett. **21**, 1569 (1968).
46. J. G. Gay y L. T. Klauder, Phys. Rev. **172**, 811 (1968).
47. W. Albers Jr., Phys. Rev. Lett. **23**, 410 (1969).
48. N. G. Nilson, Solid State Commun. **7**, 479 (1969).
49. J. L. Shay, Phys. Rev. B **2**, 803 (1970).
50. D. L. Miller, Thin Solid Films **118**, 117 (1984).
51. T. J. Drummond, W. T. Masselink y H. Morkoç Proc. of the IEEE **74**, 773 (1986).
52. H. C. Casey Jr. y M. B. Panish "Heterostructure Lasers" Part A & B (Academic Press, New York, 1978).
53. J. J. Hsieh, Appl. Phys. Lett. **28**, 283 (1976).

54. T. P. Pearsall, B. I. Miller, R. J. Capik y K. J. Bachmann, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 499 (1976).
55. T. P. Pearsall, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-16**, 709 (1980).
56. L. Vegard, *Z. Phys.* **5**, 17 (1921).
57. Landolt- Börnstein, *Numerical data and Functional Relationships in Science and Technology*, Vol 17-a. Ed. por O. Madelung, H. Schulz y H. Weiss (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1982).
58. A. G. Thompson y J. C. Woolley, *Can. J. Phys.* **45**, 255 (1967).
59. J. A. Van Vechten y T. K. Bergtresser, *Phys. Rev. B* **1**, 3351 (1970).
60. L. Nordheim, *Ann. Physik* **9**, 607 y 641 (1931).
61. R. Hill, *J. Phys. C* **7**, 521 (1974).
62. A. B. Chen y A. Sher, *Phys. Rev. B* **22**, 3886 (1980).
63. P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967).
64. A. B. Chen y A. Sher, *Phys. Rev. B* **23**, 5645 (1981).
65. R. Gupta, V. B. Gera y K. P. Jain, *Solid State Commun.* **61**, 253 (1987).
66. J. C. Mikkelsen Jr. y J. B. Boyce, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1412 (1982).
67. A. Zunger y J. E. Jaffe, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 662 (1983).
68. D. Stroud, *Phys. Rev. B* **5**, 3366 (1972).
69. A. G. Thompson, M. Cardona, K. L. Shaklee y J. C. Woolley, *Phys. Rev.* **146**, 601 (1966).
70. J. M. Rodríguez, G. Armelles y P. Salvador, *J. Appl. Phys.* **66**, 3929 (1989).
71. J. M. Rodríguez y G. Armelles, *J. Appl. Phys.* **69**, 965 (1991).

72. A. G. Thompson, J. E. Rowe y M. Rubenstein, *J. Appl. Phys.* **40**, 3280 (1969).
73. S. S. Vishnubhatla, B. Eyglunent y J. C. Woolley, *Can. J. Phys.* **47**, 1661 (1969).
74. E. W. Williams y W. Rehn, *Phys. Rev.* **172**, 798 (1968).
75. C. Alibert, G. Bordure, A. Langier y J. Chevallier, *Phys. Rev. B* **6**, 1301 (1972).
76. O. Berolo y J. C. Woolley, *Can. J. Phys.* **49**, 1335 (1971).
77. D. E. Aspnes, S. M. Kelso, R. A. Logan y R. Bhat, *J. Appl. Phys.* **60**, 754 (1986).
78. S. M. Kelso, D. E. Aspnes, M. A. Pollack y R. E. Nahory, *Phys. Rev. B* **26**, 6669 (1982).
79. K. Kumazaki, L. Viña, C. Umbach y M. Cardona, *Solid State Commun.* **68**, 591 (1988).
80. L. Viña, C. Umbach, M. Cardona y L. Vodopyanov, *Phys. Rev. B* **29**, 6752 (1984).
81. J. H. Van der Merwe, *J. Appl. Phys.* **34**, 123 (1963).
82. J. W. Matthews, S. Mader y T. B. Light, *J. Appl. Phys.* **41**, 3800 (1970).
83. R. People y J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 322 (1985).
84. H. Sonomura, T. Nanmori y T. Miyauchi, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 532 (1973).
85. H. P. Kleinknecht y A. E. Widmer, *J. Appl. Phys.* **45**, 3453 (1974).
86. T. E. Ziperian y L. R. Dawson, *J. Appl. Phys.* **54**, 6019 (1983).
87. D. Feketa, K. T. Chan, J. M. Ballantyne y L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1659 (1986).

88. A. Onton, M. R. Lorenz, J. M. Woodall y R. J. Chicotka, *J. Cryst. Growth.* **27**, 166 (1974).
89. H. Sonomura, T. Nanmori y T. Miyauchi, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 77 (1974).
90. O. N. Ermakov, R. S. Ignatkina, A. P. Karatsyuba, V. P. Sushkov y V. F. Aksenov, *IEEE Trans. Electron. Devices* **ED-30**, 268 (1983).
91. P. Fernández, F. Domínguez-Adame, J. Piqueras y G. Armelles, *Solid State Commun.* **76**, 195 (1990).
92. D. P. Bour, J. R. Shealy, A. Ksendzov y F. Pollak, *J. Appl. Phys.* **64**, 6456 (1988).
93. D. E. Aspnes, C. G. Olson y D. W. Lynch, *Phys. Rev.* **12**, 2527 (1975).
94. M. R. Lorenz, R. Chicotka, G. D. Petit y P. J. Dean, *Solid State Commun.* **8**, 693 (1970).
95. B. Monemar, *Phys. Rev. B* **8**, 5711 (1973).
96. G. Armelles, J. M. Calleja y E. Muñoz, *Solid State Commun.* **65**, 779 (1988).
97. K. Ishida, J. Matsui, T. Kamejima e I. Sakuma, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **31**, 255 (1975).
98. A. Onton y R. J. Chicotka, *J. Appl. Phys.* **41**, 4205 (1970).
99. Y. F. Tsay, A. J. Corey, S. S. Mitra, *Phys. Rev. B* **12**, 1354 (1975).
100. C. K. Peng, M. I. Aksun, A. A. Ketterson, H. Morkoç y K. R. Gleason, *IEEE Electron Device Lett.* **EDL-8**, 23 (1987).
101. G. Hasnain, B. F. Levine, D. L. Sivco y A. Y. Cho, *App. Phys. Lett.* **56**, 770 (1990).
102. K. Nakajima, T. Tanahashi y K. Akita, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 194 (1982).
103. B. Wakefield, M. A. G. Halliwell, T. Kerr, D. A. Andrews, G. J. Davies y D. R. Wood, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 341 (1984).

104. D. K. Gaskill, N. Bottka, L. Aina y M. Mattingly, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1269 (1990).
105. M. R. Lorenz y A. Onton en *Proceedings of the 10th International Conference on Physics and Semiconductors*, Cambridge, Massachusetts, 1970 (U. S. Atomic Energy Commission, Washington, D. C.) p. 44.
106. F. Lukes, *Phys. Status Solidi (b)* **84**, K113 (1977).
107. R. R. L. Zucca y Y. R. Shen, *Phys. Rev.* **155**, 2668 (1970).
108. M. Garriga, P. Lautenschlager, M. Cardona y K. Ploog, *Solid State Commun.* **61**, 157 (1987).
109. S. Logothetidis, M. Alouani, M. Garriga y M. Cardona, *Phys. Rev. B* **41**, 2959 (1990).
110. S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **58**, R1 (1985).
111. P. J. Orders y B. F. Usher, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 980 (1987).
112. L. Viña, S. Logothetidis y M. Cardona, *Phys. Rev. B* **30**, 1979 (1984).
113. M. L. Dotor, J. A. Vela, D. Golmayo y F. Briones, *Aceptado en Mundo Electrónico* 1991.
114. H. Sakaki, M. Tsuchiya y J. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 295 (1985).
115. A. Oshiyama y S. Ohnishi, *Phys. Rev. B* **33**, 4320 (1986).
116. E. O. Kane, *Physics of Semiconductors*, Vol. 1 de *Semiconductors and Semimetals*, Ed. R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic, New York (1966).
117. R. de L. Kronig y W. J. Penney, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **130**, 499 (1930).
118. G. Bastard, *Phys. Rev. B* **24**, 5693 (1981).
119. M. Erman, C. Alibert, J. B. Theeten, P. Frijlink y B. Catte, *J. Appl. Phys.* **63**, 465 (1988).

120. J. Meléndez, M. Recio, M. L. Dotor, G. Armelles y F. Briones, 1st. Int. Conf. on Epitaxial Crystal Growth, Budapest, April 1-7, 1990.
121. G. C. Osbourn, R. M. Biefeld y P. L. Gourley, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 172 (1982).
122. P. A. Dafesh, V. Arbet y K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1498 (1990).
123. S. H. Pan, H. Shen, Z. Hang, F. H. Pollak, W. Zhuang, Q. Xu, A. P. Roth, R. A. Masut, C. Lacelle y D. Morris, *Phys. Rev. B*, **38**, 3375 (1988).
124. J. Y. Marzin y J. M. Gérard, *Superlattices and Microstructures*, **5**, 51 (1989).
125. J. C. Slater y G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
126. P. Vogl, H. P. Hjalmarson y J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 365 (1983).
127. D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **16**, 790 (1977).
128. W. A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids*, (Freeman, San Francisco, 1980).
129. F. H. Pollak y M. Cardona, *Phys. Rev.* **172**, 816 (1968).
130. F. H. Pollak, *Surf. Sci.* **37**, 863 (1973).
131. M. Chandrasekhar y F. H. Pollak, *Phys. Rev. B* **15**, 2127 (1977).
132. M. Cardona y F. H. Pollak, *Phys. Rev.* **142**, 530 (1966).
133. J. E. Rowe, F. H. Pollak y M. Cardona, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 933 (1969).
134. G. Dresselhaus, A. F. Kip y C. Kittel, *Phys. Rev.* **98**, 368 (1955).
135. J. N. Schulman y T. C. McGill, *Phys. Rev. B* **19**, 6341 (1979).
136. T. Nakayama y H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Jap.* **54**, 4726 (1985).

137. L. Brey y C. Tejedor, *Phys. Rev. B* **35**, 9112 (1987)
138. M. Recio, J. L. Castaño y F. Briones, *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, 14 (1988).
139. J. Ihm, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1068 (1987).
140. Y. R. Lee, A. K. Ramdas, F. A. Chambers, J. M. Meese y L. R. Ram Mohan, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 600 (1987).
141. H. Shen, S. H. Pan, Z. Hang, F. H. Pollak y R. N. Sacks, *Solid State Commun.* **65**, 929 (1988).
142. O. J. Glembocki, B. V. Shanabrook, N. Bottka, W. T. Beard y J. Comas, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 970 (1985).
143. M. C. Tamargo, R. E. Nahory, M. H. Meynadier, E. Finkman, M. D. Sturge, D. M. Hwang y J. Ihm, *J. Cryst. Growth* **81**, 109 (1987).
144. E. Finkman, M. D. Sturge, M. H. Meynadier, R. E. Nahory, M. C. Tamargo, D. M. Hwang y C. C. Chang, *J. Lumin.* **39**, 57 (1987).
145. M. Nakayama, I. Tanaka, I. Kimura y H. Nishimura, *Jap. J. Appl. Phys.* **29**, 41 (1990).
146. M. Erman, J. B. Theeten, P. Frijlink, S. Gaillard, Fan Jia Hia y C. Alibert, *J. Appl. Phys.* **56**, 3241 (1984).
147. E. E. Méndez, L. L. Chang, G. Landgren, R. Ludeke, L. Esaki y F. H. Pollak, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1230 (1981).
148. W. D. Laidig, D. K. Blanks y J. F. Schetzina, *J. Appl. Phys.* **56**, 1791 (1984).
149. M. Garriga, M. Cardona, N. E. Christensen, P. Lautenschlager, T. Isu y K. Ploog, *Phys. Rev. B* **36**, 3254 (1987).
150. J. M. Rodríguez, G. Armelles y F. Briones, *Solid State Commun.* **67**, 859 (1988).
151. J. Menéndez, A. Pinczuk, D. J. Wonder, A. C. Gossard, J. H. English, T. H. Chin y W. T. Sang, *Superlattices and Microstructures* **3**, 163 (1987).

152. D. E. Aspnes, *Phys. Rev. B* **14**, 5331 (1976).
153. G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **160**, 649 (1967).
154. N. El-Masry, J. C. L. Tarn y T. P. Humphreys, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 20 (1987).
155. G. Armelles, M. Recio, J. Meléndez, A. Ruiz, F. Briones, K. Khirouni, J. Barrau y N. Laurent, *Jap. J. Appl. Phys.* L1495 (1989).
156. M. Recio, G. Armelles, J. Meléndez y F. Briones, *J. Appl. Phys.* **67**, 2044 (1990).
157. G. Armelles, J. M. Rodriguez y F. Briones, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 358 (1990).
158. E. E. Méndez, C. A. Chang, H. Takaoka, L. L. Chang y L. Esaki, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1**, 152 (1983).
159. C. Tejedor, J. M. Calleja, F. Meseguer, E. E. Méndez, C. A. Chang y L. Esaki, *Phys. Rev. B* **32**, 5303 (1985).
160. G. Armelles, M. Recio, A. Ruiz y F. Briones, *Solid State Commun.* **71**, 431 (1989).
161. R. G. Humphreys, U. Rössler y M. Cardona, *Phys. Rev. B* **18**, 5590 (1978).
162. G. Ji, W. Dobbelaere, D. Huang y H. Morkoç, *Phys. Rev. B* **39**, 3216 (1989).
163. D. Gershoni, J. M. Vandenberg, S. N. G. Chu, H. Temkin, T. Tanbun-Ek y R. A. Logan, *Phys. Rev. B* **40**, 10017 (1989).
164. P. Voisin, M. Voos, J. Y. Marzin, M. C. Tamargo, R. E. Nahory y A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1476 (1986).
165. M. H. Meynadier, J. L. de Miguel, M. C. Tamargo y R. E. Nahory, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 302 (1988).
166. M. Vázquez, J. P. Silveira, L. González, M. Pérez, G. Armelles, J. L.

de Miguel y F. Briones, *J. Cryst. Growth*, **102**, 891 (1990).

167. A. Ruiz, L. González, A. Mazuelas y F. Briones, *Appl. Phys. A* **49**, 543 (1989).

168. J. M. Rodríguez, G. Armelles, J. P. Silveira, M. Vázquez y F. Briones, *Phys. Rev. B* **40**, 8570 (1989).

169. G. Armelles, M. Recio, J. M. Rodríguez y F. Briones, *Phys. Rev. B* **40**, 8573 (1989).

170. S. Ves, K. Strössner, Chul Koo Kim y M. Cardona, *Solid State Commun.* **55**, 327 (1985).

171. G. Armelles et al. (no publicado).

172. J. Arriaga, G. Armelles, M. C. Muñoz, J. M. Rodríguez, P. Castrillo, M. Recio, V. R. Velasco, F. Briones y F. García Moliner, aceptado en *Phys. Rev. B* 1990.