

Estudio de la fotoluminiscencia de pozos cuánticos de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$

Realizado por:

Jaime A. Segura Ruiz

Directoras:

Dra. Núria Garro Martínez

Dra. Liliana Tirado Mejía

Armenia, Junio de 2008

Trabajo de tesis para optar al título de Magister en Ciencias de los
Materiales

Índice general

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introducción | 5 |
| 1.1 | Nitruros Semiconductores III-V | 5 |
| 1.1.1 | Desde el infrarrojo hasta el ultravioleta | 5 |
| 1.1.2 | Nitruros cuaternarios: $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ | 8 |
| 2 | Marco teórico | 9 |
| 2.1 | Estructura cristalina del $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ | 9 |
| 2.2 | Estructura de bandas del $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ | 11 |
| 2.2.1 | Modelo de anticruce de bandas para el $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ | 15 |
| 2.3 | Estructura de bandas de un pozo cuántico | 17 |
| 2.3.1 | Efecto de un campo magnético en los niveles de un QW | 19 |
| 2.3.2 | Excitones en un pozo cuántico bajo la influencia de un campo magnético externo | 22 |
| 2.4 | Emisión de luz en un semiconductor | 23 |
| 2.4.1 | Transición banda a banda | 25 |
| 2.4.2 | Transición libre a ligado | 26 |
| 2.4.3 | Transición donador-aceptor | 27 |
| 2.4.4 | Transición Excitónica | 27 |
| 3 | Proceso experimental | 29 |
| 3.1 | Pozos cuánticos de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ | 29 |
| 3.1.1 | Crecimiento por epitaxia de haces moleculares (MBE) | 29 |
| 3.1.2 | Características de los pozos cuánticos estudiados | 32 |
| 3.2 | Técnicas de caracterización | 34 |
| 3.2.1 | Espectroscopía de Fotoluminiscencia | 34 |
| 3.2.2 | Espectroscopía de Magneto-fotoluminiscencia | 36 |
| 4 | Resultados | 39 |
| 4.1 | Efecto del recocido térmico en la luminiscencia de los pozos cuánticos de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ | 39 |
| 4.2 | Estudio de la fotoluminiscencia en función de la temperatura | 45 |
| 4.3 | Análisis de las energías de emisión mediante el modelo de anticruce de bandas | 51 |
| 4.4 | Estudio de la localización en los pozos cuánticos de GaInNAs | 56 |
| 4.5 | Estudio de la magnetofotoluminiscencia | 60 |
| 5 | Conclusiones | 65 |

Agradecimientos

En primer lugar a mis directoras Liliana Tirado y Nuria Garro, por la dedicación que han puesto en el desarrollo de este trabajo, por la disposición y el buen ánimo con que respondieron a mis preguntas y me corrigieron las innumerables veces que fue necesario, pero sobre todo por su amistad. Al Dr. Andrés Cantarero Saez por permitirme utilizar los laboratorios de su grupo en Valencia y por cubrir los costes de mi estancia

A la Dra. Ana Cros y al Dr. Alberto García, por facilitarme sus respectivas tesis doctorales, a Jose y Jorge por su ayuda con el LaTeX, y en general a todo el Grupo de Espectroscopía de Sólidos del ICMUV de la Universidad de Valencia, porque desde el primer día me hicieron sentir parte del grupo. Quiero agradecer muy especialmente a todo el grupo de trabajo del Instituto Interdisciplinario de las Ciencias de la Universidad del Quindío, en cabeza de su director el Dr. Hernando Ariza Calderón. Todos, de una u otra forma contribuyeron en mi formación académica y siempre estuvieron dispuestos a colaborar en la realización de este trabajo.

Quiero agradecer también a los doctores Adrian Hierro y Javier Miguel Sánchez del Instituto de Sistemas Optoelectrónicos y Microtecnología de la Universidad Politécnica de Madrid (ISOM-UPM), por facilitar las muestras que fueron estudiadas en este trabajo y toda la información que requerí sobre su proceso de fabricación.

Finalmente, quiero agradecer a toda mi familia, porque desde la distancia no dejaron que me sintiera lejos de ellos y siempre estuvieron ahí para animarme a seguir adelante.

Resumen

Las propiedades físicas de los nitruros semiconductores del grupo III los convierten en excelentes candidatos para la fabricación de variados dispositivos optoelectrónicos. El nitruro diluido cuaternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ en particular, ha suscitado un creciente interés en el área de las comunicaciones ópticas, con miras a la fabricación de emisores y detectores en el rango en el cual las tecnologías de fibras ópticas existentes presentan unas pérdidas mínimas (1.3 y $1.55\mu\text{m}$). La ventaja de este material cuaternario es que tiene coincidencia de red con el GaAs, lo que permite aprovechar toda la tecnología desarrollada para la fabricación de este material binario. Es sabido que las propiedades ópticas de los nitruros diluidos se degradan con la incorporación de N, debido a un aumento en la densidad de centros de recombinación no-radiativos. Para eliminar tales defectos, el material es sometido a un tratamiento de recocido térmico después de su fabricación que, además de generar una notable mejora de sus propiedades ópticas, origina un marcado corrimiento de la emisión hacia el azul.

En este trabajo, estudiaremos por fotoluminiscencia, las propiedades ópticas de pozos cuánticos de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$, y el efecto que tiene sobre éstas el tratamiento de recocido térmico rápido. Las muestras estudiadas son pozos cuánticos sencillos de 7 nm de espesor, con $y = 0.015$ y x variando entre 0.2 y 0.3 . Las muestras fueron sometidas a un recocido térmico rápido a 850°C durante $15''$. Una de estas muestras, incorpora además un pozo cuántico de GaInAs con la misma concentración de In que tiene el pozo cuántico de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$. La PL de las muestras con y sin recocido, medidas en función de la densidad de excitación y la temperatura, muestran que la emisión de los pozos cuánticos a baja temperatura es dominada por los estados localizados inducidos por el N. Los potenciales de localización fueron calculados a partir del análisis de la asimetría a bajas energías de los espectros de fotoluminiscencia y muestran que el recocido reduce el grado de localización en todas las muestras. Con el ánimo de aclarar la naturaleza de la emisión a baja temperatura, se hicieron medidas de PL bajo campo magnético. Los resultados confirman que la recombinación a baja temperatura no es excitónica y que involucra electrones localizados y huecos libres.

Abstract

In the last years, nitride III-V semiconductor alloys attract an increasing amount of attention due to their interesting optical properties and the related potential for applications in various electronic and optoelectronic devices. The diluted quaternary alloy $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ is a promising material in the field of optical communications, expecting to provide efficient light emitters at the 1.3 and 1.55 μm low loss bands, and being lattice-matched to GaAs, which is desirable because allows to use the technology developed for this binary compound. It is known that N incorporation degrades the optical properties of diluted nitride semiconductor, due to an increasing density of non-radiative centers. In order to remove such defects, post-growth thermal annealing of the sample is necessary. The optical properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ improve considerably after annealing but this also causes a large blueshift of the emission.

In this work, we will study by photoluminescence, the optical properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ single quantum wells, and the effect of post growth rapid thermal annealing in these properties. The studied samples are 7 nm-thick single quantum wells with $y = 0.015$ and x varying between 0.2 and 0.3 which undergo post growth rapid thermal annealing at 850°C for 15". One of this samples also incorporates a GaInAs quantum well with identical In-concentration as the $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$. The photoluminescence (PL) of as-grown and annealed samples, measured as a function of temperature and excitation density, show that N-induced localized states dominate the emission spectra at low temperature. The localization potential was calculated from the low energy tail of the emission, showing that thermal annealing reduces the localization grade in all these samples. In order to clarify the nature of low temperature emission, PL measurements as a function of the excitation power and under a magnetic field have been carried out. These results confirm that low temperature recombination is not excitonic and involves localized electrons and free holes.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Nitruros Semiconductores III-V

1.1.1 Desde el infrarrojo hasta el ultravioleta

Desde la fabricación del primer prototipo de un diodo emisor de luz azul (LED¹) de alta luminosidad, a partir del compuesto binario GaN, llevada a cabo por Nakamura *et.al.* [1] en los laboratorios de la industria Japonesa Nichia Chemical Ltd.(vease Fig. 1.1), se ha reavivado el interés en el ámbito científico, en los materiales semiconductores que incorporan en su estructura química nitrógeno (comúnmente llamados Nitruros) [2]. Entre los materiales que contienen nitrógeno se encuentran el GaN, el InN, el AlN, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, y en general todos las aleaciones en las que el N no es un material sustitutivo, por lo cual su concentración en el material es constante. En un segundo grupo, los llamados nitruros diluidos, el $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$, y todos las aleaciones en las que el nitrógeno es un elemento sustitutivo y mantiene concentraciones muy bajas. El nitrógeno juega papeles muy diferentes en los compuestos semiconductores de cada grupo, y por esta razón, las propiedades de estos materiales en general tienen grandes diferencias, que resultan igualmente interesantes en ambos casos. En el campo de la ciencia básica, por el entendimiento de los procesos físicos que se desarrollan en cada material y que dan origen a sus particulares propiedades, mientras que en el campo de la ciencia aplicada, por las diversas aplicaciones tecnológicas que puedan tener.

En los campos de investigación a los que les conciernen las posibles aplicaciones tecnológicas de estos materiales, el interés se centra en gran medida en su proceso de fabricación. La capacidad de controlar cada una de las etapas de dicho proceso para la obtención de un material con unas características y unas propiedades físicas deseadas, es la clave que permite la fabricación de dispositivos diseñados para aplicaciones muy particulares. Es precisamente la fabricación del material, la principal limitante en su desarrollo y, por ende, el área que mayor estudio requiere en las primeras etapas de investigación de todo nuevo compuesto semiconductor. Evidentemente, la ciencia básica y la aplicada no trabajan por separado y, por el

¹Sigla de su nombre en inglés: *Light Emitting Diode*

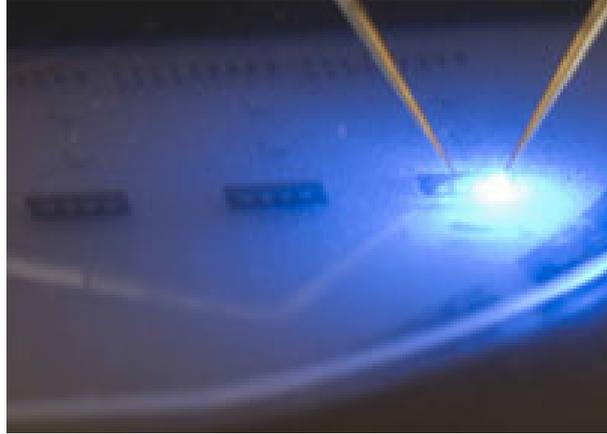


Figura 1.1: La fabricación del primer diodo emisor de luz azul basado en GaN, marcó el inicio de una nueva tecnología en la optoelectrónica, basada en los nitruros.

contrario, van siempre de la mano y se realimentan mutuamente, pues es necesario conocer a fondo el comportamiento de los materiales y los procesos que se desarrollan en ellos, para diseñar dispositivos que tengan el funcionamiento preciso para el cual fueron concebidos y que éste sea completamente reproducible.

En el caso particular de la optoelectrónica, los nitruros semiconductores (diluídos o no) han ganado mucha fuerza y se le ha dedicado especial atención. Esto se debe a la posibilidad de obtener aleaciones de este tipo con brechas de energía en un amplio rango del espectro electromagnético, permitiendo así emisión en energías que van desde el ultravioleta en el caso del $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ o el $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ [3], hasta el infrarrojo en el caso del nitruro diluido $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ [4]. Con el $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ y con otros materiales derivados a partir de él, se han podido fabricar y comercializar LEDs de alta luminosidad que emiten en el azul [5] y en el verde [6] los cuales, en unión con otros dispositivos de este mismo tipo que emiten en el rojo y que son fabricados a partir de GaAlAs, permiten la fabricación de pantallas LED a color como la que se observa en la Figura 1.2 y que en la actualidad ya se encuentran en el mercado. Este mismo nitruro ha permitido también la construcción de un LED de luz blanca. La emisión parcialmente blanca de este tipo de dispositivo se logra introduciendo una capa muy delgada de fósforo dentro de la estructura del LED. El fósforo se excita con la luz azul que emite el diodo de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ y, al desexcitarse, emite luz en un rango amplio en la región correspondiente al amarillo. La mezcla de la luz azul y la amarilla da como resultado una luz aceptablemente blanca. Este tipo de dispositivos despierta gran interés en la industria, pues sería una alternativa al uso de bombillas y lámparas fluorescentes tradicionales en la iluminación diaria, o de las luces de fondo convencionales en pantallas de cristal líquido a color. De igual forma, la fabricación de un láser semiconductor que emitiese en el azul o incluso en el violeta ha sido posible gracias a este material.

El $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, por su parte, ha despertado mucho interés en el área de las telecomunicaciones dado que su rango de emisión puede extenderse hasta 1.3 y 1.55 μm [4, 7], región del espectro donde las fibras ópticas tienen sus ventanas ópticas de mínimas pérdidas. Otra gran ventaja de este material está en que puede



Figura 1.2: Pantalla LED. La capacidad de fabricar LEDs verdes y azules permitió el desarrollo de este tipo de pantallas que en la actualidad ya se encuentran en el mercado.

ser fabricado sobre sustratos de GaAs, lo que permite utilizar todos los procesos desarrollados para la fabricación de éste y de las distintas aleaciones generadas a partir de él, que en este momento son plenamente dominados por la mayoría de los creadores de semiconductores. Dadas las evidentes ventajas que presenta el $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ para las aplicaciones en el infrarrojo, se han realizado numerosos estudios con el fin de optimizar su proceso de fabricación y poder conseguir un material con las características necesarias para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos [8, 9], pero hasta el momento no se ha podido conseguir este objetivo final. La razón del relativo fracaso que se ha tenido con este ternario hasta el momento está en que para alcanzar una emisión con valores cercanos al rango de interés en comunicaciones ópticas, es decir, entre 1.3 y 1.55 μm , es necesario introducir un porcentaje alto de N en el $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$, con valores de x alrededor de 0.14 [10], para lo cual se deben emplear temperaturas de crecimiento muy bajas. Lo anterior representa un problema grave si se tiene en cuenta que concentraciones de nitrógeno mucho menores a ésta, iguales o superiores a 0.04, deterioran notablemente las propiedades del material [8]. Esto se debe en gran medida a la marcada diferencia que existe entre los radios atómicos del As y del N, y que generan una inhomogeneidad composicional y una alta densidad de defectos estructurales. Este deterioro en la homogeneidad del material, trae como consecuencia una desmejora de sus propiedades ópticas, que se reflejan en una pobre eficiencia luminiscente, inclusive a temperaturas bajas. Para mejorar la homogeneidad del $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$ y disminuir la densidad de defectos, el material es sometido a un tratamiento de recocido térmico. Este método es utilizado con mucha frecuencia y se obtienen muy buenos resultados con él. Sin embargo, este mismo proceso genera cambios que, además de mejorar la eficiencia luminiscente del material, desplaza su emisión hacia longitudes de onda menores (mayor energía), lo que la aleja de las longitudes de onda de interés para las comunicaciones ópticas [9, 11]. Este fenómeno ha sido

muy estudiado pero aún no hay un consenso al respecto, aunque algunos autores coinciden en afirmar que este corrimiento se debe a una difusión de N desde el material hacia el sustrato (GaAs), y en sentido contrario para el As, lo que origina cambios en la composición final del GaNAs.

1.1.2 Nitruros cuaternarios: $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$

Dadas las dificultades existentes con el material GaNAs para alcanzar la emisión en las longitudes de onda de interés de las comunicaciones ópticas, y mantener a la vez una buena calidad y una alta eficiencia luminiscente en el material, se iniciaron estudios con materiales alternativos a este ternario. Era deseable sobre todo que el nuevo material fuera también compatible con la tecnología del GaAs, por lo que el paso lógico en este camino fue agregar un nuevo grado de libertad al sistema, como ya se había hecho en el pasado con otros sistemas ternarios como el GaAlAs y el GaInAs, es decir, pasar de un material ternario a un material cuaternario. Kondo *et al.* [12] propusieron en el año 1996 el material $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}_x\text{As}_{1-x}$ (GINA) como el apropiado para reemplazar al $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. Este primer trabajo y otros posteriores, demostraron que era posible fabricar este cuaternario por diferentes técnicas, tales como epitaxia de haces moleculares (MBE²) [13], MBE asistida por plasma [14], deposición química de vapores metalorgánicos (MOCVD³) [15], y epitaxia de haces químicos (CBE⁴) [16], alcanzando el rango de longitudes de onda de interés, sin aumentar la concentración de N más allá del 1% y usando en su lugar concentraciones altas de In, con valores que llegan hasta 0.4 [17]. Este cambio mejora de manera ostensible las propiedades estructurales y ópticas del material y se consigue, gracias a la presencia de In en la aleación, una disminución en el valor de la brecha de energía prohibida o *gap*, que si bien no es tan acentuada como en el caso del N, si es significativa para valores relativamente altos de la concentración de este elemento. No obstante, es bien sabido las numerosas dificultades que ocasiona el In en la fabricación de películas epitaxiales, pues éste tiende a segregarse y a formar aglomerados que van en detrimento de la calidad del material [18, 19]. Este problema gana importancia a medida que la concentración de In aumenta, razón por la cual las muestras con altos contenidos de In tienen unas propiedades estructurales peores que otras con menores concentraciones de este elemento.

Pese a las mejoras obtenidas con la incorporación del In, la calidad cristalina y por ende la eficiencia óptica del material siguen siendo bajas. Prueba de ello son las pobres características funcionales de los dispositivos fabricados a partir de este material, como por ejemplo, corrientes de umbral altas para los láseres [20]. Por todo lo anterior, es necesario realizar un proceso de recocido térmico a las muestras, tal y como se hacía con el $\text{GaN}_x\text{As}_{1-x}$. El efecto del recocido en el GINA es muy similar al que tiene en el ternario, es decir, se observa una mejora ostensible de las propiedades ópticas, pero acompañada de un corrimiento hacia el azul de la energía de la emisión, aún más pronunciado que en el caso del ternario.

²Sigla de su nombre en inglés: *Molecular Beam Epitaxy*

³Sigla de: *Metalorganic Chemical Vapor Deposition*

⁴Sigla de: *Chemical Beam Epitaxy*

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo expondremos primero algunas propiedades, tanto ópticas como estructurales del material en estudio, así como también una serie de definiciones y conceptos usados en la descripción de los procesos de luminiscencia de un material. Todo esto nos ayudará a analizar y explicar los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. En este orden de ideas, presentaremos el arreglo estructural que tiene el nitruro diluido $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ con concentraciones bajas de N. Prestaremos especial atención a la descripción del diagrama de bandas de este material en las proximidades del punto Γ , para lo que usaremos el modelo de anticruce de bandas (BAC: *Band anticrossing*). Contemplaremos el caso en el que existe un confinamiento de los portadores en una dirección, debido a la existencia de un pozo cuántico (QW: *Quantum well*) y analizaremos los efectos que tiene un campo magnético intenso sobre los niveles confinados de este tipo de estructuras. Finalmente, haremos una breve descripción de los procesos que dan origen a la emisión de luz en un semiconductor.

2.1 Estructura cristalina del $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$

El material GINA puede variar su estructura cristalina dependiendo de las concentraciones relativas de sus constituyentes y del sustrato sobre el que se crezca. Para concentraciones cercanas a las del GaN, presenta una estructura wurtzita, mientras que para concentraciones cercanas a las del GaAs, su estructura cristalina por efecto de la epitaxialidad del crecimiento, resulta ser zinc-blenda y el material cuaternario puede fabricarse usando este mismo material binario como sustrato. En esta estructura hay dos tipos de átomos, aniones (As, N) y cationes (Ga, In), que se unen entre si a través de un enlace iónico-covalente entre los orbitales sp^3 , por lo que este tipo de materiales tiene un cierto carácter polar. Los orbitales están ubicados de forma que cada ion está en el centro de un tetraedro regular, en cuyos vértices hay iones del otro tipo (ver Fig. 2.1). Otra forma de describir este arreglo cristalino es resaltando el hecho de que los aniones forman entre si una red cúbica centrada en las caras (fcc) y los cationes forman otra. Estas dos subredes están desplazadas, una con respecto a la otra, una cuarta parte del parámetro de

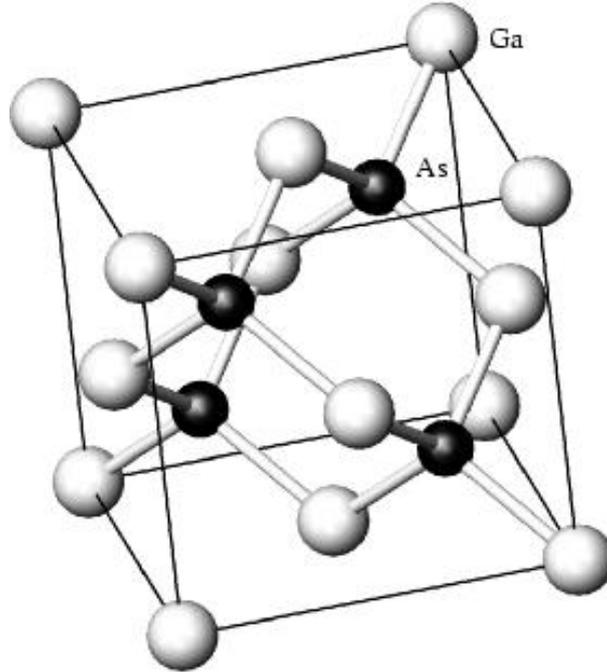


Figura 2.1: Estructura zinc-blenda del GaAs. Las dos subredes que forman esta estructura (una de aniones y otra de cationes) son fcc y están desplazadas una respecto a la otra, según el vector $\mathbf{r} = \frac{a}{4}(111)$

red en la dirección de su diagonal, o expresado de forma vectorial, están desplazadas según el vector $\mathbf{r} = \frac{a}{4}(111)$; donde a es el parámetro de red. Esta estructura es similar a la tipo diamante, pero se diferencian en que la última tiene un solo tipo de átomo, por lo cual tiene simetría de inversión, mientras que la estructura zinc-blenda no la tiene.

En una aleación ternaria o cuaternaria cualquiera siempre hay un desorden inherente introducido por las distintas configuraciones posibles para los enlaces de cada anión (o catión) y la aleatoriedad en el número total de cada una de estas configuraciones. Lo anterior, generalmente, no modifica considerablemente las propiedades ópticas del material, que en la mayoría de los casos dependen esencialmente de la concentración relativa media de sus elementos constitutivos. El efecto más común de este desorden es permitir transiciones que en un material binario están prohibidas, debido a la pérdida de simetría del material. Esto suma al espectro de emisión pequeñas contribuciones provenientes de estas nuevas transiciones ensanchándolo con respecto al espectro de un material binario de calidad cristalina similar. En particular, las 5 posibles configuraciones para los enlaces del N (As) en el GINA son: N-In₀Ga₄, N-In₁Ga₃, N-In₂Ga₂, N-In₃Ga₁, N-In₄Ga₀. Estudios teóricos han mostrado que dada la fuerte influencia que tiene la presencia del N en las propiedades del material, éstas dependen muy fuertemente de la configuración de enlaces que tenga este elemento en particular, contrario a lo que ocurre con la mayoría de los materiales [21].

2.2 Estructura de bandas del $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$

Para determinar los estados electrónicos y ópticos de un material semiconductor cristalino basta con conocerlos en la primera zona de Brillouin (1ZB, ver Fig. 2.2), dado que las propiedades que se tienen en esta zona se repiten periódicamente a través de todo el cristal. Para esto, sería necesario en principio resolver la ecuación de Schrödinger del sistema, teniendo en cuenta la energía cinética de cada una de las partículas presentes en él: iones y electrones de valencia¹, y sus correspondientes interacciones: ion-ion, ion-electrón y electrón-electrón. Este enfoque da como resultado un problema de muchos cuerpos, que resulta muy difícil de resolver dado el elevado número de partículas que intervienen. Para simplificar el problema se hace uso de dos aproximaciones muy conocidas:

- **Aproximación adiabática:** Debido a la gran diferencia entre la masa de los iones y de los electrones ($\approx 10^5$), se puede suponer en primera aproximación que los iones se encuentran en reposo y así podemos despreciar su energía cinética. Con esta simplificación, el problema se reduce al estudio de electrones inmersos en un potencial periódico, generado por iones inmóviles en sus sitios de red. La influencia de las oscilaciones de los iones alrededor de su posición de equilibrio puede incluirse después mediante teoría de perturbaciones.
- **Aproximación de un electrón:** Consiste en describir la energía del sistema con muchos electrones descrito por el Hamiltoniano $\widehat{\mathcal{H}}_e$, mediante un modelo en el que interviene un único electrón con Hamiltoniano \widehat{H}_e y con una función de onda $\phi(\mathbf{r})$, tal que la función de onda del sistema de muchas partículas pueda ser escrita como un determinante de Slater construido en la base de estados de este electrón. En esta aproximación, la interacción electrón-electrón se incluye como un potencial medio que apantalla la interacción de los electrones con los iones de la red.

Con las 2 aproximaciones anteriores, la ecuación de autovalores del sistema se puede escribir como:

$$\left(\frac{\widehat{\mathbf{P}}^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right) \phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

donde $\widehat{\mathbf{P}} = -i\hbar\nabla$ es el operador momento y m_0 la masa del electrón libre. $V(\mathbf{r})$ es un potencial efectivo que incluye el potencial cristalino y el potencial resultante de la interacción electrón-ion y electrón-electrón; además tiene la periodicidad de la red cristalina, esto es: $V(\mathbf{r}+\mathbf{R})=V(\mathbf{r})$, donde \mathbf{R} es uno de los vectores unitarios de la red. Gracias a esta periodicidad que se ve reflejada en una invariancia del Hamiltoniano \widehat{H}_e bajo traslaciones, la Ecuación (2.1) tiene como solución las funciones de Bloch [23]:

¹Los electrones de niveles más internos no se ven afectados significativamente por la presencia de otros átomos y pueden considerarse incorporados a los iones

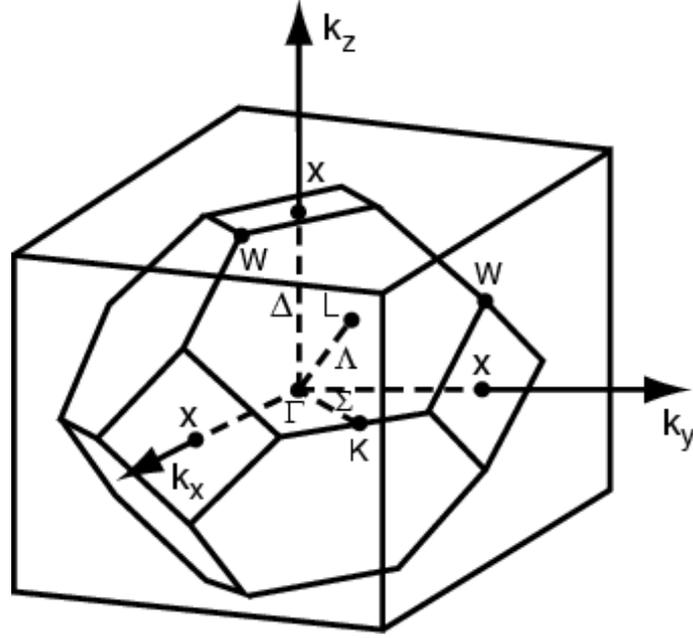


Figura 2.2: Primera zona de Brillouin de una red fcc. Se han resaltado los puntos de mayor simetría, que en el espacio real corresponden a planos del cristal

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

$$E = E_n(\mathbf{k}) \quad , \quad (2.3)$$

donde $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ también tiene la periodicidad de la red cristalina en \mathbf{k} . El problema del cálculo de la estructura de bandas de un material se transforma ahora en el de encontrar el potencial $V(\mathbf{r})$ del sistema. Los métodos semi-empíricos, determinan el potencial de la red a través de la comparación con datos experimentales, y los *ab initio*, parten de funciones atómicas y calculan el potencial a partir de principios físicos fundamentales. Hasta ahora no hemos considerado el efecto del spin del electrón, que incorpora en la Ecuación (2.1) un nuevo término que tiene la forma:

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \hat{\mathbf{P}}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad , \quad (2.4)$$

donde las componentes de $\boldsymbol{\sigma}$ son las matrices de Pauli:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad . \quad (2.5)$$

Los estados de energía como función del vector de ondas \mathbf{k} , están cuantizados en bandas caracterizadas por el índice n y toman valores en toda la 1ZB de la red, formando la denominada estructura de bandas del semiconductor. En la Figura 2.3, se observa esta estructura para el GaAs y se evidencia que cambia dependiendo la dirección en que nos movamos, por lo que se intuye que la simetría del sistema influye directamente en los estados energéticos del sistema. En la

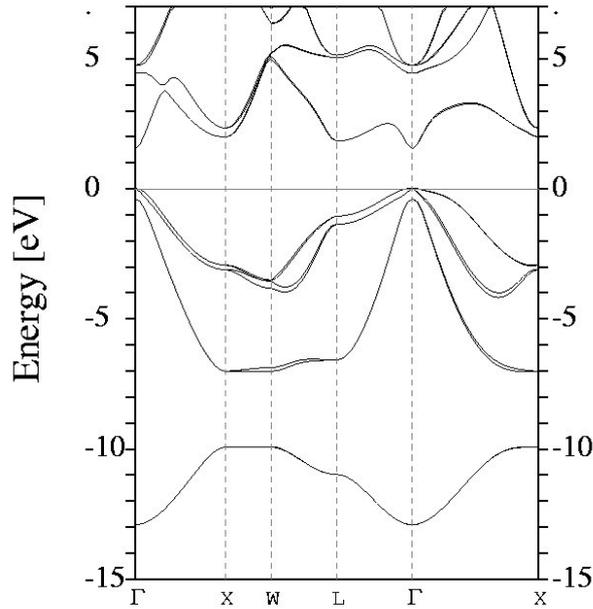


Figura 2.3: Estructura de bandas del GaAs calculada con el método del pseudopotencial no local

Figura 2.3 aparece la estructura de bandas del GaAs como un representante de los materiales III-V. En este material el máximo de la banda de valencia se encuentra en el punto Γ de la 1ZB y coincide con el origen de energía de la figura. Al igual que ocurre con el GaAs, el GaInNAs es un material de *gap* directo.

En muchos de los procesos físicos que se abordan en el estudio de los materiales semiconductores no es necesario conocer con detalle la estructura de bandas del material en toda la 1ZB, si no que basta con conocerla alrededor de determinados valores de \mathbf{k} donde se concentran los portadores de carga, electrones o huecos, que están involucrados en el proceso estudiado y que son accesibles mediante técnicas experimentales. Estas regiones están alrededor de un denominado punto crítico². En este tipo de casos se utiliza el método $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ para el cálculo de la estructura de bandas [25, 26]. Este método consiste en sustituir la función de onda (2.2) en la ecuación de autovalores (2.1) y tratar los términos mediante teoría de perturbaciones, para calcular las bandas de energía en torno a un determinado valor de \mathbf{k} . En nuestro caso, el interés estará en la estructura de bandas alrededor del punto Γ ($\mathbf{k} = 0$), dado que los procesos accesibles mediante las técnicas ópticas de caracterización que vamos a utilizar tienen lugar alrededor de este punto.

Otra aproximación que generalmente se hace es considerar que los electrones están libres, incluyendo el efecto del potencial cristalino, $V(\mathbf{r})$, mediante la utilización de una masa efectiva. Con lo anterior, se pueden derivar expresiones sencillas para la energía en función de \mathbf{k} de algunas de las bandas más importantes, como las que se muestran en la Figura 2.4. En esta figura aparecen la banda de conducción y las bandas de huecos pesados (*hh*), ligeros (*lh*) y del desdoblamiento

²Punto de la zona de Brillouin donde la densidad conjunta de estados presenta una singularidad [24].

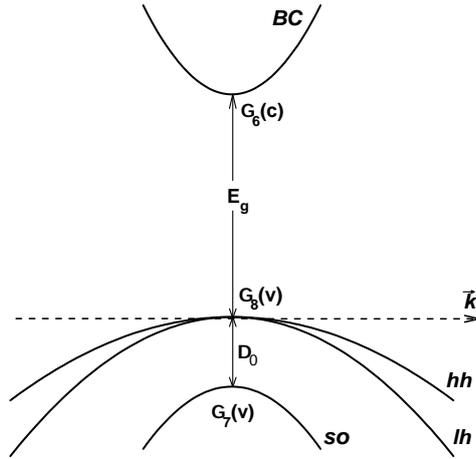


Figura 2.4: Estructura de bandas cerca al punto Γ , de un material de *gap* directo. Se observan las bandas correspondientes a huecos pesados (*hh*), huecos ligeros (*lh*), desdoblamiento spin-órbita (*so*) y la banda de conducción (BC).

spin-órbita (*so*). Los huecos son pseudopartículas que representan la ausencia de carga dejada por un electrón en la banda de valencia, al pasar a un estado de mayor energía. Para facilitar los análisis, se considera este “hueco” dejado por el electrón como una partícula, y tendrá una carga de igual magnitud a la del electrón pero positiva, y con una masa efectiva determinada por las propiedades del material. La aparición de dos posibles bandas de huecos, *hh* y *lh*, se debe a la degeneración introducida por el spin del electrón y por el momento angular orbital, mientras que la banda *so* aparece por un efecto relativista de acoplamiento entre el momento angular y el spin del electrón.

Eligiendo el origen de energías en la banda de huecos pesados y desestimando la banda *so*, podemos escribir las relaciones de dispersión para las otras tres bandas cerca al punto Γ como:

$$E_c(\mathbf{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_e^*} \quad (2.6)$$

$$E_{hh}(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_{hh}^*} \quad (2.7)$$

$$E_{lh}(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_{lh}^*} , \quad (2.8)$$

donde m_e^* , m_{hh}^* y m_{lh}^* son las masas efectivas del electrón y de los huecos pesados y ligeros respectivamente.

Estos métodos han sido probados con éxito en la determinación de la estructura de bandas de diversos materiales semiconductores, incluyendo el ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$. Sin embargo, no han podido explicar con éxito los novedosos resultados experimentales obtenidos para la estructura de bandas del $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$

[27, 28], debido en gran medida a los fuertes cambios que genera el N en la banda de conducción del ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$.

2.2.1 Modelo de anticruce de bandas para el $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$

Un modelo sencillo y que logra reproducir acertadamente las singulares características que exhibe la banda de conducción del GINA, tanto en muestras masivas como en QWs, es el modelo de anticruce de bandas (BAC³) [27, 29]. Este modelo explica dichas características como el resultado de una interacción repulsiva, en valores de \mathbf{k} cercanos al punto Γ , entre la banda de conducción del ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ y un nivel de energía (E_N) generado por el N al incorporarse en la matriz del GaInAs. Este nivel discreto está a mayor energía que la banda de conducción del ternario y la modifica drásticamente, mientras que la banda de valencia se ve poco afectada por la presencia del N y se considera igual a la del ternario [30]. Para un material masivo, el Hamiltoniano del modelo BAC está dado por:

$$\begin{pmatrix} E_M(\mathbf{k}) & V_{NM} \\ V_{NM} & E_N \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

donde $E_M(\mathbf{k})$ es la dispersión de la banda de conducción del $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ y V_{NM} representa el acoplamiento de esta banda con el nivel E_N del nitrógeno. Resolviendo la ecuación característica de este sistema:

$$\begin{vmatrix} E_M(\mathbf{k}) - E & V_{NM} \\ V_{NM} & E_N - E \end{vmatrix} = 0 \quad , \quad (2.10)$$

obtenemos los dos autovalores dependientes de \mathbf{k} del sistema (2.9) que corresponden a las bandas de conducción superior $E_+(\mathbf{k})$ e inferior $E_-(\mathbf{k})$ que aparecen en el $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$, y que se han podido observar experimentalmente [27, 29]. Estas bandas en función de \mathbf{k} estarán dadas por:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{E_N + E_M(\mathbf{k}) \pm \sqrt{(E_N - E_M(\mathbf{k}))^2 + 4V_{NM}^2}}{2}. \quad (2.11)$$

Los valores de V_{NM} y del nivel de energía E_N , dependen de la concentración de nitrógeno y de indio como [29, 31]:

$$V_{NM} = C_{NM}\sqrt{y} \quad (2.12)$$

$$E_N = (E_N^0 - \gamma y) - 0.4x(1 - x) \quad , \quad (2.13)$$

donde C_{NM} es una constante de acoplamiento y E_N^0 es la energía de un átomo de N aislado⁴, que en el GaAs tiene un valor de $E_N^0 = 1.675$ eV. El término γy da cuenta de la modificación de este valor debida a la superposición de las funciones de onda de átomos de N vecinos y tiene un valor de $\gamma = 2.52$ eV para concentraciones

³De su nombre en inglés: *Band Anticrossing*

⁴Medido desde el máximo de la banda de valencia

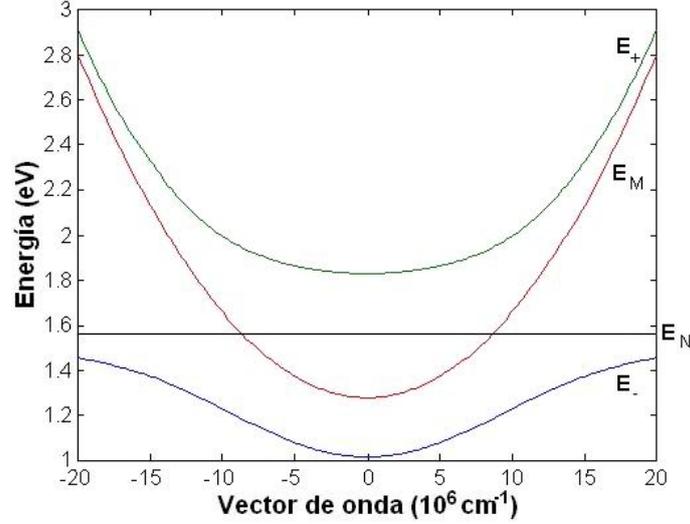


Figura 2.5: Bandas de conducción cerca al punto Γ del $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ calculada con el modelo BAC. Se observan la banda del ternario $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ (E_M) y el nivel localizado E_N sin interactuar; así como las dos bandas resultantes: $E_+(\mathbf{k})$ y $E_-(\mathbf{k})$.

de nitrógeno hasta de un 5% [32]. E_N permanece constante con respecto al nivel de vacío para todas las concentraciones de In [29]. Sin embargo, dado que la concentración de este elemento (x) genera cambios en la energía del máximo de la banda de valencia del ternario, la Ecuación (2.12) incluye una dependencia con x que da cuenta de este hecho y que corrige el valor final del nivel E_N .

La Figura 2.5 muestra las bandas de conducción del GINA calculadas con el modelo BAC [33]. Se puede observar la banda del ternario y el nivel E_N del nitrógeno sin interactuar, y casi intuitivamente se podría predecir la aparición de las dos bandas por efecto de la repulsión entre ellas. La banda E_- se convierte en la nueva banda de conducción del material cuaternario, lo que explica el fuerte corrimiento hacia el rojo que sufre la energía del *gap* del material con la incorporación de cantidades muy pequeñas de N. No obstante, si bien este modelo reproduce con mucho acierto los resultados experimentales medidos para el GINA, aún no se tiene completa claridad sobre la dependencia de los valores de C_{NM} y E_N , con parámetros como la concentración de los elementos en la aleación y la temperatura, y se pueden encontrar en la literatura reciente, trabajos que describen comportamientos totalmente opuestos [29, 34, 35].

Algunos cálculos de la estructura de bandas del GINA se han realizado con los denominados métodos *ab-initio* [21, 22]. En estos, se parte de primeros principios y utilizando métodos computacionales se calculan las estructuras de bandas del material. Sin embargo, esta opción resulta muy compleja y demanda un elevado poder de cálculo y tiempos de simulación muy largos, por lo cual estos métodos son empleados en menor medida que el modelo BAC.

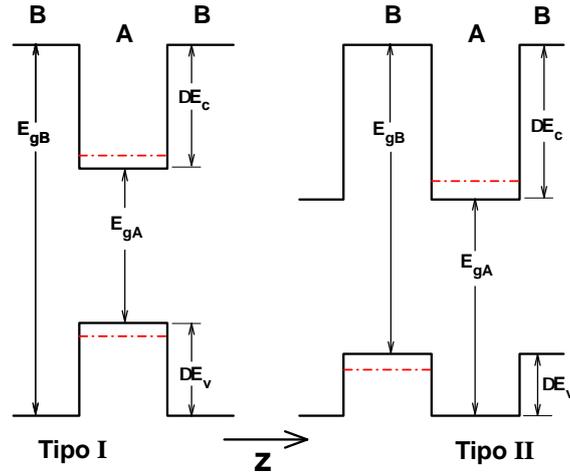


Figura 2.6: Representación esquemática de la estructura de bandas de los dos tipos de QW más comunes. En el pozo tipo I, tanto los electrones como los huecos están confinados en el mismo material, mientras que en el tipo II, los electrones y los huecos están confinados en materiales diferentes. Las líneas punteadas representan en cada caso, el primer nivel de energía de los huecos y electrones confinados.

2.3 Estructura de bandas de un pozo cuántico

Un pozo cuántico (QW) es una estructura funcional formada por una capa muy delgada de un material semiconductor A, en medio de dos capas de otro material semiconductor B con una energía del *gap* diferente a la del primer material (en nuestro caso, A y B son $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ y GaAs respectivamente). Por esta razón, los electrones y los huecos en dicha estructura experimentan un potencial uni-dimensional en la dirección del crecimiento de las capas, que corresponde a la discontinuidad en las bandas de valencia y de conducción en la interfase entre los dos tipos de materiales, mientras que en las direcciones paralelas a las capas no sufren ninguna perturbación.

Dependiendo de la posición de las bandas de un material con respecto al otro y del valor de su *gap*, podremos tener diferentes tipos de pozos cuánticos (Fig. 2.6). En nuestro caso, el *gap* del GINA es menor que el *gap* del GaAs, y la discontinuidad de las bandas en la interfase se distribuye entre la banda de valencia y la de conducción. De esta forma, tanto los electrones como los huecos se encuentran confinados en el GINA, por lo que nuestras muestras corresponden a un QW tipo I. En este tipo de QW, el material donde quedan confinados los portadores de carga se le denomina pozo, y al material de *gap* mayor se le denomina barrera. Cuando el espesor del pozo es lo suficientemente pequeño (unas decenas de nanómetros), se alcanza el régimen cuántico, y la energía de los portadores adquiere valores discretos. La existencia de estos niveles discretos de energía ha sido comprobada experimentalmente en múltiples ocasiones empleando diversas técnicas, como el efecto túnel resonante, experimentos de transporte y medidas ópticas [36, 37].

Para calcular los niveles de energía de un QW, generalmente se asume un pozo con geometría cuadrada, es decir, con una interfase abrupta entre los dos materiales que lo forman y con el mismo material para ambas barreras. De esta forma, el potencial que ven los portadores queda definido como:

$$V(z) = \begin{cases} 0 & \text{para } |z| < (L/2) \\ V_0 & \text{para } |z| > (L/2) \end{cases}, \quad (2.14)$$

donde L y V_0 son, respectivamente, el ancho y la altura del pozo, como se observa en la Figura 2.7. Puede considerarse también que el movimiento de electrones o huecos en la dirección de crecimiento del QW (z) está descrito por un Hamiltoniano efectivo de una sola banda, lo cual simplifica el problema enormemente. Con lo anterior, la función de onda de un electrón en el pozo estará dada por [39]:

$$\Psi(z) = \begin{cases} \alpha_1 e^{\tau z} & \text{para } z < (-L/2) \\ \alpha_2 e^{-\tau z} & \text{para } z > (L/2) \\ \beta_2 \sin(k_z z) & \text{para } |z| < (L/2) \end{cases}, \quad (2.15)$$

donde la función fuera del pozo corresponde a la de ondas que decaen exponencialmente a medida que se propagan en la dirección perpendicular a él, mientras que dentro del pozo, corresponde a ondas estacionarias (Fig. 2.7). Los coeficientes α_1 , α_2 , β_1 y β_2 de la expresión (2.15) están determinados por las condiciones de continuidad en la interfase para la función de onda y para su primera derivada. En general no hay una expresión analítica para los valores permitidos de energía (E_n) dentro del pozo, y éstos deben hallarse gráfica o numéricamente. Un caso especial en el cual se puede derivar una expresión analítica para estos valores se da cuando la altura de la barrera es infinita. En este caso los E_n vienen dados por:

$$E_\nu(k_x, k_y) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) \left[\left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 + k_x^2 + k_y^2 \right] \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.16)$$

Para casos como el nuestro, donde el interés se centra en las bandas justo en el punto Γ ($k_x = k_y = 0$), los niveles de energía serán:

$$E_\nu = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2. \quad (2.17)$$

Para desarrollar un modelo más ceñido a la realidad se puede hacer uso del Hamiltoniano de Kane [26], que tiene en cuenta la banda de conducción, la de huecos pesados y ligeros y la de *split-off*, además del acoplamiento entre éstas. Para el caso específico del punto Γ , este Hamiltoniano se puede separar en dos bloques de 4×4 independientes, y los niveles de energía y las funciones de onda de los portadores en el pozo se obtienen resolviendo el sistema de cuatro ecuaciones diferenciales, una para cada banda, que resulta de este Hamiltoniano (tres ecuaciones diferenciales están acopladas y una, la de huecos pesados, está desacoplada). Sin entrar en detalles, podemos decir que las expresiones que se obtiene con la solución de este sistema son ecuaciones trascendentes en función de las masas efectivas del electrón y del hueco, y de las energías de las bandas del material en volumen. Estas ecuaciones se deben resolver numéricamente para obtener los valores de las

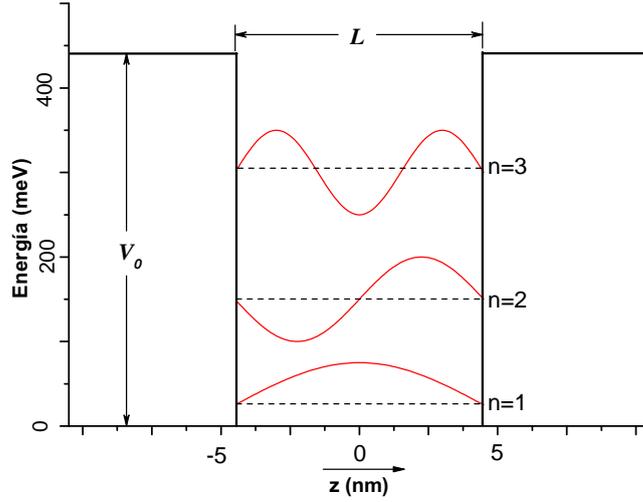


Figura 2.7: Representación esquemática de las funciones de onda de un electrón en un pozo, para sus tres primeros niveles de energía.

energías. El proceso detallado para este cálculo se puede encontrar en la Referencia [40].

2.3.1 Efecto de un campo magnético en los niveles de un QW

Para estudiar el efecto de un campo magnético externo en la estructura electrónica de un QW, vamos a analizar primero la solución propuesta por Landau para determinar el movimiento de un electrón libre en uno de estos campos. En presencia de un campo magnético, el Hamiltoniano de un electrón libre adquiere la forma:

$$H = \frac{1}{2m_0} (\mathbf{P} + e\mathbf{A})^2 + \frac{e}{m_0} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} , \quad (2.18)$$

donde \mathbf{A} es el potencial vector asociado al campo magnético ($\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$) considerando de paso que la carga del electrón es negativa, y $\mathbf{S} = \hbar\boldsymbol{\sigma}/2$ representa el spin del electrón con autovalores $\hbar m_s = \pm\hbar/2$. Si el campo se aplica en la dirección z ($\mathbf{B} = B \hat{u}_z$) y expresamos el potencial \mathbf{A} en el *gauge* de Landau, esto es:

$$\mathbf{A} = (0, Bx, 0) , \quad (2.19)$$

el Hamiltoniano del electrón se convierte en:

$$H = \frac{|\mathbf{P}|^2}{2m_0} + \frac{e^2 B^2}{2m_0} x^2 + \frac{eB}{m_0} x P_y + \frac{e}{m_0} S_z B . \quad (2.20)$$

Dado que el movimiento del electrón es libre en las direcciones y y z , la función de onda corresponderá a ondas planas en estas dos direcciones, mientras que en la

dirección x no ocurrirá lo mismo. Podemos entonces escribir la función de onda del electrón como:

$$\phi(\mathbf{r}) = e^{\frac{i}{\hbar}P_y y} e^{\frac{i}{\hbar}P_z z} f(x) \chi(m_s) , \quad (2.21)$$

donde $\chi(m_s)$ es un espinor de spin 1/2. Reemplazando esta función de onda en la ecuación de autovalores $H\phi = E\phi$, obtenemos:

$$\left[\frac{P_x^2}{2m_0} + \frac{1}{2}m_0\omega_c^2(x - x_0)^2 \right] f(x) = \left[E - \frac{P_z^2}{2m_0} - \frac{\hbar e}{m_0}m_s B \right] f(x) , \quad (2.22)$$

que corresponde a la ecuación de un oscilador armónico de frecuencia⁵ $\omega_c = e|B|/m_0$, centrado en el punto $x_0 = -p_y/eB$ y con una orbita de radio $\lambda = \sqrt{\hbar/e|B|}$. Con lo anterior, los estados de energía de un electrón en estas condiciones estarán dados por:

$$E_{N,P_z,m_s} = \hbar\omega_c(N + \frac{1}{2}) + \mu_B g_e m_s B + \frac{P_z^2}{2m_0} , \quad (2.23)$$

donde $N = 0, 1, 2, \dots$ es el número cuántico de Landau que caracteriza cada estado, $\mu_B = \hbar e/2m_0$ es el magnetón de Bohr y g_e es el factor de Landé, que para un electrón libre toma un valor de 2. Se observa pues que la energía del electrón queda cuantizada en bandas unidimensionales, denominadas niveles de Landau y separadas entre sí por una energía $\hbar\omega_c$ constante y proporcional al campo. Si mantenemos constante el spin (m_s) y el momento (P_z) del electrón, y graficamos las energía de los niveles en función del campo, obtendremos un conjunto de rectas de pendiente diferente y que convergen a un mismo punto cuando el campo es cero (Fig. 2.8).

Para estudiar el efecto del campo magnético en las bandas de energía de un sólido, debemos generalizar los resultados anteriores, incluyendo el efecto del potencial cristalino sobre los niveles de Landau del electrón. Este efecto se incluye, como se hace en el cálculo de la estructura de bandas, reemplazando la masa del electrón libre por la masa efectiva característica del electrón (m_e) en la banda. Si la dispersión de energía es anisotrópica, la frecuencia ciclotrónica estará dada por $\omega_{c_e} = e|B|/m_{xy_e}$, donde m_{xy_e} es la masa reducida en el plano perpendicular al campo magnético; y la masa en la dirección paralela al campo (m_{z_e}) interviene en el término de la energía cinética. El factor de Landé debe ser sustituido también por un factor efectivo g_e^* . Con lo anterior, la energía del electrón en el primer nivel de Landau tomará la forma:

$$E_{N=0,P_z,m_s} = \frac{e\hbar}{2m_{xy_e}}|B| + \mu_B g_e^* m_s B + \frac{P_z^2}{2m_{z_e}} , \quad (2.24)$$

donde el primer término de la derecha en esta ecuación, que varía linealmente $|B|$ corresponde al corrimiento diamagnético de la banda de conducción, mientras que el segundo término corresponde al desdoblamiento Zeeman y depende de spin del electrón.

⁵Conocida como frecuencia ciclotrónica

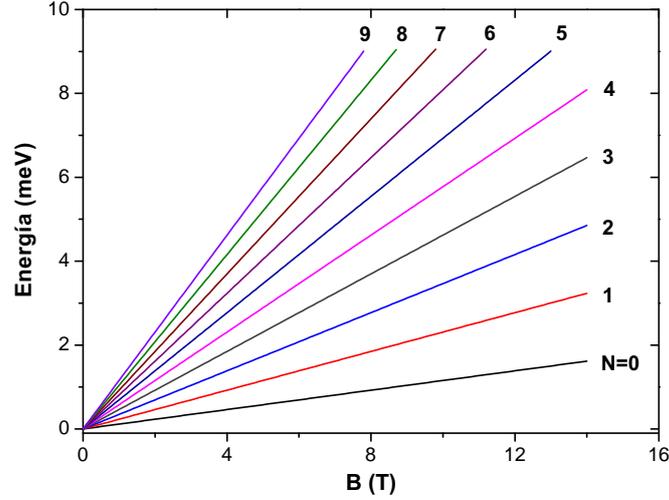


Figura 2.8: Niveles de Landau de un electrón libre en función de la intensidad del campo magnético en el que se encuentra, para un spin y un momento del electrón dados.

Considerando ahora el caso de un QW, si seleccionamos la dirección del campo paralela a la dirección de crecimiento del pozo (geometría de Faraday), logramos que la energía del electrón quede completamente cuantizada, debido al confinamiento que origina el campo en las direcciones x e y , y al que genera el pozo en la dirección z . Dado que el Hamiltoniano del electrón está desacoplado (modelo parabólico), basta sustituir en la ecuación (2.24) la energía cinética ($P_z^2/2m_{z_e}$) por el correspondiente nivel ν del pozo, E_ν . De esta forma, obtenemos que los niveles de Landau de un electrón en un pozo cuántico están dados por:

$$E_{N=0,\nu,m_s} = \frac{e\hbar}{2m_{xy_e}}|B| + \mu_B g_e^* m_s B + E_\nu \quad . \quad (2.25)$$

Si representamos los niveles de energía del pozo en función del campo magnético, obtendremos un conjunto de sub-niveles de Landau para cada uno de los niveles del pozo, tal y como se aprecia en la Figura 2.9. Si la masa efectiva es independiente de la energía, los niveles de Landau con igual índice pero de distintos niveles confinados del pozo, tendrán la misma pendiente.

Debido a la cuantización del movimiento del electrón en las tres dimensiones, originada por la acción conjunta del campo y del potencial del QW, la densidad de estados electrónicos se discretiza y es nula para todos los valores de energía distintos a los E_{N,ν,m_s} , de forma análoga al caso de un sistema cero-dimensional o punto cuántico.

Hasta ahora nos hemos ocupado solamente de la banda de conducción, pero debemos tener en cuenta que el campo también afecta los niveles confinados de las bandas de huecos pesados y ligeros y la banda *split-off*. Para resolver este problema que resulta ser mucho más complicado, se puede considerar que las bandas son

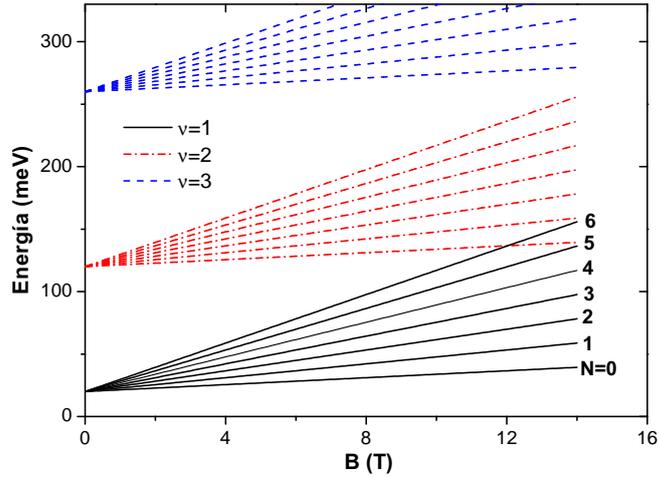


Figura 2.9: Niveles de Landau de los tres primeros niveles de electrones confinados de un QW, con una masa reducida de $0.08m_0$ e independiente de la energía. El campo está en la dirección de crecimiento del QW y se consideró el modelo de bandas parabólicas.

parabólicas y están desacopladas. Sin embargo, estas aproximaciones no son muy adecuadas, y en todo caso resulta mejor calcular los niveles confinados del pozo por uno de los métodos descritos en la Sección anterior, pero empleando para ello un Hamiltoniano que incluya el efecto del campo sobre las bandas de huecos. Una buena opción es usar un Hamiltoniano de Luttinger de 4×4^6 para este cálculo [40], el cual incluye en sus elementos diagonales, términos proporcionales al campo magnético.

2.3.2 Excitones en un pozo cuántico bajo la influencia de un campo magnético externo

Cuando dos partículas de carga opuesta (electrón y hueco) se encuentran en una misma región espacial de forma que sus funciones de onda estén superpuestas, aparece una interacción eléctrica entre ellas. Cuando esto ocurre, el par $e-h$ se denomina excitón y tiene propiedades de pseudopartícula, dado que el electrón y el hueco estarán correlacionados por la ligadura que existe entre ellos. El problema del excitón puede ser abordado desde la óptica del modelo del átomo de hidrógeno, donde el excitón es asimilado a este átomo y tendrá por lo tanto unos estados ligados con energía:

$$E_n = \frac{1}{n^2} \left(\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} \right) = \frac{Ry}{n^2} \quad , \quad (2.26)$$

donde Ry es el Rydberg del excitón, que da cuenta de la fuerza que tiene la interacción entre el electrón y el hueco, y que en el GINA se espera que esté alrededor de 10 meV [41]; n es el número cuántico del excitón, ϵ es la constante dieléctrica del material y

⁶No se considera el efecto sobre la banda *split-off*.

$$\mu = \frac{m_e^* m_{hh}^*}{m_e^* + m_{hh}^*} \quad (2.27)$$

es la masa reducida del excitón. Para el caso de un QW, m_e^* es la masa efectiva del electrón y m_{hh}^* la masa efectiva de los huecos pesados⁷. Cuando un QW está bajo el efecto de un campo magnético externo, los excitones tendrán dos energías distintas que pueden compararse. Una es la energía del Rydberg (Ry) y la otra es la energía del ciclotrón ($\hbar\omega_c$). En el régimen de campo alto:

$$Ry \ll \frac{e\hbar}{\mu} |B| \quad , \quad (2.28)$$

la energía ciclotrónica domina sobre la de ligadura del excitón, de forma que el sistema se puede resolver considerando el efecto del campo sobre los electrones y los huecos por separado, como vimos en la sección anterior, e incluyendo la interacción de Coulomb entre las dos partículas como una perturbación. En el régimen de campo bajo ($Ry \gg \hbar\omega_c$) la energía ciclotrónica es la que se considera como una perturbación. Así pues, cuando un excitón está en este régimen tendrá un momento angular proporcional al campo y orientado de acuerdo a la ley de Lenz, es decir, antiparalelo al campo. Además de esto, tendrá también una energía dipolar que aumenta linealmente con el campo, lo que da como resultado un corrimiento diamagnético de la energía del excitón dado por:

$$\Delta E_{diam} = \frac{e^2 \langle r_{ex}^2 \rangle}{8\mu} B^2 \quad , \quad (2.29)$$

donde r_{ex} es el radio de Bohr del excitón. Vemos así que en los excitones, el corrimiento diamagnético es cuadrático en el régimen de campo bajo y no lineal, como sí ocurre en el caso de huecos y electrones sin interacción que analizamos en la sección anterior. Para el caso intermedio en donde la energía de ligadura y la ciclotrónica son comparables, el problema es más complicado y no tiene una solución analítica.

2.4 Emisión de luz en un semiconductor

En la Figura 2.10 se pueden observar los procesos más relevantes que se desarrollan durante la emisión de luz en un semiconductor. Para que un material semiconductor emita luz, sus electrones deben ser llevados desde la banda de valencia a estados de mayor energía, mediante la excitación con una fuente de energía externa, bien sea en forma de corriente eléctrica, luz, calor, etc. Por cuanto las técnicas de caracterización que vamos a utilizar son fotoexcitadas, vamos a suponer en adelante que la fuente externa de energía será luz. Una vez se excita el material, se producen en él las transiciones que dan lugar a una distribución de pares electrón hueco ($e-h$) fuera del equilibrio, que en un tiempo muy corto (comparado con el tiempo de recombinación) alcanzan una condición de cuasi-equilibrio térmico en la

⁷En algunos materiales esta masa será la de los huecos ligeros, pero este no es el caso del GINA.

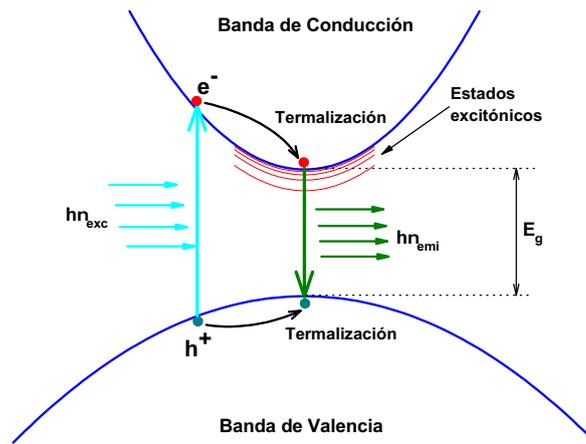


Figura 2.10: Representación esquemática de los procesos elementales que dan origen a la emisión de luz en un semiconductor.

que electrones y huecos ocupan los bordes de la banda de conducción y de valencia respectivamente. Dado que aún no están en equilibrio térmico, los electrones y los huecos tenderán a recombinarse para alcanzar esta condición, y pueden hacerlo emitiendo un fotón (recombinación radiativa) o cediendo su energía al material de forma no-radiativa.

En materiales de *gap* directo como el GaInNAs, la probabilidad de que los pares *e-h* se recombinen emitiendo un fotón es muy alta, por lo que este tipo de materiales se utilizan con mucha frecuencia en la fabricación de dispositivos emisores de luz. En un QW tipo I, la probabilidad de que los pares *e-h* se recombinen de forma radiativa se ve incrementada, dado que ambos portadores están confinados en una misma región espacial. Podemos entonces distinguir los siguientes procesos básicos en la emisión de luz en un semiconductor [42]:

- **Excitación:** Se generan pares *e-h* por la absorción de fotones que están incidiendo en el material. Tanto el estado inicial como el estado final del electrón y del hueco, dependen de la energía de excitación $\hbar\omega_{exc}$, dado que los electrones pueden ser extraídos desde distintas bandas de valencia (*split-off*, huecos ligeros o huecos pesados) y llegar a cualquiera de los valles de las bandas de conducción, siempre que se cumpla el principio de conservación de la energía.
- **Termalización:** Generalmente, la energía de excitación $\hbar\omega_{exc}$ es mayor que la energía del *gap* (E_g), por lo cual los pares *e-h* tienen una energía cinética mayor que la energía térmica promedio de la red. La mayor parte de esta energía la tienen los electrones, debido a que hay una menor densidad de estados en la banda de conducción. Los portadores tienden a buscar el equilibrio térmico con la red (termalización), y ceden su energía en exceso al material y se relajan a los estados del borde de la banda, alcanzando un estado de cuasi-equilibrio térmico. La relajación de los portadores se realiza en tres etapas. En la primera los portadores intercambian energía

entre ellos, alcanzando una cierta distribución térmica con una temperatura característica más alta que la del material. En la segunda, los portadores ceden una parte de su energía a la red en forma de fonones ópticos. Estas dos primeras etapas son muy rápidas y duran menos de 100 ps. En la última etapa, la energía remanente es cedida a la red en forma de fonones acústicos. Esta etapa es mucho más larga que las dos anteriores y su duración está en la escala de los nanosegundos, razón por la cual compite con la recombinación de los pares $e-h$ y es posible que algunos pares se recombinen sin haber termalizado completamente.

- **Difusión:** Durante el proceso de termalización, los portadores se mueven dentro del material una longitud media característica que depende de las propiedades del material. Esta longitud es importante en el proceso de emisión, por cuanto de ella depende en parte la eficiencia en la luminiscencia del material. Dado que nuestro estudio no está dirigido a este tipo de procesos, no hablaremos con detenimiento de esta etapa del proceso de emisión, pero se puede encontrar una discusión más detallada en la literatura [43, 44].
- **Recombinación:** Los pares $e-h$ se recombinan radiativamente emitiendo un fotón. Este proceso está caracterizado por el tiempo promedio de recombinación radiativa $\langle\tau_r\rangle$, de forma tal que la tasa de emisión de fotones debida a la recombinación de estos pares estaría dada por $n_e n_h / \langle\tau_r\rangle$; donde n_e y n_h son respectivamente, las concentraciones de electrones y huecos excitados. Dado que también existen procesos de recombinación no-radiativa caracterizados por un tiempo τ_{norad} , el tiempo total de decaimiento de la población de pares $e-h$ excitados será:

$$\left(\frac{1}{\tau_{tot}}\right) = \left(\frac{1}{\tau_{rad}}\right) + \left(\frac{1}{\tau_{norad}}\right) \quad (2.30)$$

Los estados de cuasi-equilibrio térmico que se alcanzan después de la termalización, pueden ser diferentes a los bordes de las bandas de valencia y de conducción, dado que en un semiconductor real existen otros estados permitidos para los huecos y electrones, diferentes a estas bandas. Estos nuevos estados y las interacción que aparecen entre los electrones y los huecos, dan origen a diversos tipos de recombinación, que se diferencian entre si por la energía del fotón emitido ($\hbar\omega$) y por otras características que veremos a continuación con más detalle, para los tipos de recombinación más frecuentes en los semiconductores [39].

2.4.1 Transición banda a banda

En un material semiconductor con una calidad cristalina ideal (un cristal perfecto), los electrones y los huecos tendrán como únicos estados permitidos la banda de conducción y de valencia respectivamente, desde donde ellos tenderán a recombinarse. La transición banda a banda involucra a un electrón libre en la banda de conducción y a un hueco libre en la banda de valencia, entendiendo por libre

que éstos no se encuentran ligados a ninguna impureza donadora o aceptora⁸. En este tipo de recombinación, la intensidad de de la emisión en función de la energía estará dada por:

$$I_{PL}(\hbar\omega) \propto \begin{cases} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \exp[-\hbar\omega/(k_B T)] & \text{para } \hbar\omega > E_g \\ 0 & \text{para } \hbar\omega \leq E_g \end{cases}, \quad (2.31)$$

mientras que la energía del pico ($\hbar\omega_p$) y su ancho a la altura media (FWHM) por:

$$\hbar\omega_p = E_g + \frac{1}{2}kT, \quad FWHM = 1.8kT \quad (2.32)$$

En un semiconductor real, la intensidad de la emisión no se hace cero de forma abrupta para energías menores a la del *gap*, debido a que existen otras contribuciones en el espectro de emisión del material y al ensanchamiento generado por el desorden, los defectos o la temperatura. Como veremos, la transición banda a banda es la de mayor energía, y por esta razón es dominante en el espectro de emisión a altas temperaturas.

2.4.2 Transición libre a ligado

A bajas temperaturas, muchas de las impurezas de un material semiconductor no están ionizadas y los portadores pueden ser atrapados por estas. Supongamos por ejemplo un material tipo *p* a baja temperatura, en el cual un electrón fotoexcitado se recombina con un hueco ligado a un aceptor. Este tipo de recombinación se conoce como transición libre a ligado y la energía del fotón emitido en ella será:

$$\hbar\omega_p = E_g - E_A, \quad (2.33)$$

donde E_A es la energía de ligadura de la impureza. La intensidad de la emisión en función de la temperatura para este tipo de transiciones tendrá la forma:

$$I_{PL} \propto 1 - \exp[-E_A/(k_B T)] , \quad (2.34)$$

por lo que la energía de ionización de la impureza puede calcularse mediante un gráfico de Arrhenius de la intensidad en función de la temperatura. Se sabe que la intensidad de la luminiscencia de un material semiconductor, en energías cercanas a las de su *gap*, depende de la potencia de excitación según:

$$I_{PL}(\hbar\omega) \propto J^k , \quad (2.35)$$

y que el parámetro k es independiente de la potencia de excitación J , cuando ésta no se varía en más de dos ordenes de magnitud. Según un estudio teórico realizado por Schmidt *et.al.* [45], donde determinan el valor del parámetro k para los distintos tipos de transiciones, en una de tipo libre a ligado, k debe ser menor que 1.

⁸Es un átomo distinto a los que forman originalmente el material, y que tiene un número de electrones de valencia mayor (donadora) o menor (aceptora) que el átomo original al que sustituye

2.4.3 Transición donador-aceptor

En algunos casos los materiales semiconductores están compensados; es decir, tienen tanto impurezas donadoras como aceptoras. En condiciones de equilibrio termodinámico (material no excitado), algunos electrones de las impurezas donadoras serán capturados por impurezas aceptoras y por lo tanto tendremos aceptores y donadores ionizados (A^- y D^+ respectivamente). Cuando el material es excitado y se generan los pares electrón hueco, estos pueden ser capturados por las impurezas ionizadas para formar donadores y aceptores neutros (D^0 y A^0), esto es:



Cuando el electrón capturado en D^0 se recombina radiativamente con el hueco en A^0 , el proceso recibe el nombre de transición donador-aceptor (DA) y la energía del fotón emitido está dada por:

$$D^0 + A^0 \longrightarrow D^+ + A^- + \hbar\omega_p$$

$$\hbar\omega_p = E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{\epsilon R} \quad , \quad (2.36)$$

donde E_g es la energía del *gap*, E_A y E_D son las energías de ligadura de las impurezas aceptora y donadora respectivamente, e la carga del electrón y ϵ la constante dieléctrica del material. El último término de (2.36), corresponde a la energía de Coulomb de las impurezas D^+ y A^- separadas entre si una distancia R . Esta interacción de Coulomb aparece una vez se recombina el par $e-h$ y disminuye la energía del estado final, lo cual se traduce en un aumento de la energía del fotón emitido, por simple conservación de la energía. Para este tipo de recombinación, el parámetro k para la dependencia de la intensidad con la potencia, también tiene un valor menor que uno [45].

2.4.4 Transición Excitónica

La ligadura entre el electrón y el hueco en un excitón hace que la energía del fotón emitido en su recombinación sea menor que la del *gap*, debido a la disminución en la energía de esta pseudopartícula frente a la del electrón y el hueco sin interactuar. Vamos a analizar ahora con más detalle los dos tipos esenciales de recombinación que existen para esta cuasi-partícula [42].

1. Excitón libre

La energía de un fotón generado por la recombinación de un excitón estará dada por:

$$\hbar\omega_X = E_g - \frac{Ry}{n^2} \quad , \quad (2.37)$$

de donde se observa que ésta será siempre menor que la energía del *gap*. Como la energía de ligadura que tiene el excitón es tan pequeña (*e.g.* ~ 10 meV para el

GaInNAs [41]), observar la recombinación de estados del excitón con $n > 1$ es muy difícil, puesto que su emisión es apantallada por las transiciones banda a banda, que se encuentran a una energía muy cercana.

2. Excitón ligado

Al igual que los portadores libres, los excitones libres también pueden estar localizados en una impureza donadora o aceptora, dando origen a un complejo excitón-impureza. Un excitón ligado a una impureza aceptora ionizada (A^-X), es un complejo formado por un ion aceptor, un electrón y un hueco, mientras que el excitón ligado a este mismo tipo de impureza pero neutra (A^0X), consiste en un ion aceptor, un electrón y dos huecos. Para el caso de los complejos formados con impurezas donadoras, ionizadas o neutras (D^-X y D^0X respectivamente), la descripción es análoga.

La energía emitida por un fotón en una recombinación de este tipo es:

$$\hbar\omega_{BX} = E_g - Ry - E_{BX} \quad , \quad (2.38)$$

donde E_{BX} es la energía de ligadura del excitón a la impureza. Se ha observado experimentalmente que este tipo de transiciones, son más angostas que las de excitones libres; así pues, los excitones localizados no se ven tan afectados por el ensanchamiento del espectro, originado por defectos estructurales y el desorden de la aleación.

Para los dos tipos de recombinación que involucran excitones (libres y localizados), el parámetro k para la dependencia de la intensidad con la potencia está entre 1 y 2, y es igual a 1 solo para el caso de una excitación resonante; es decir, cuando la energía de la luz de excitación coincide con la energía del *gap* del material [45]. Esto se debe a que este parámetro depende tanto de la densidad de huecos como de la de electrones.

Capítulo 3

Proceso experimental

3.1 Pozos cuánticos de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$

3.1.1 Crecimiento por epitaxia de haces moleculares (MBE)

La fabricación de materiales semiconductores sobre sustratos monocristalinos es un requisito indispensable para la mayoría de sus aplicaciones en la industria electrónica en general. Lo anterior se debe a la necesidad de fabricar heteroestructuras de una alta calidad cristalina o, en casos menos frecuentes, a la imposibilidad de fabricar algunos materiales en forma masiva, dado que resultan ser inestables en la fase estructural que nos interesa por lo que se requiere que los procesos de fabricación sean epitaxiales. El término epitaxial fue introducido por Royer en el año 1928 [46] y se define como la deposición lenta y controlada de una capa delgada monocristalina sobre un sustrato igualmente monocristalino, de forma tal que la estructura del nuevo material sea una prolongación de la del sustrato.

Como ya habíamos mencionado antes, el crecimiento epitaxial del GINA puede hacerse por distintas técnicas (MBE, MOCVD o CBE), sin embargo, la técnica que a la fecha permite un mejor control de las condiciones de fabricación y, por consiguiente, una mejor reproducibilidad de los resultados es la epitaxia de haces moleculares. A finales de la década de 1960 y principios de la década del 70, Cho y Arthur usaron exitosamente un sistema de haces moleculares para crecer capas de GaAs [47]. Éste fue el nacimiento de la técnica de epitaxia utilizada con más éxito hasta el momento.

En la técnica de crecimiento MBE convencional, las películas delgadas de diferentes compuestos se forman sobre el sustrato, por la deposición y posterior reacción sobre su superficie, de los constituyentes del compuesto que llegan en forma de haces moleculares o atómicos. El proceso se desarrolla en ultra alto vacío ($\simeq 1 \times 10^{-11}$ Torr) y manteniendo el sustrato a una temperatura elevada, la cual garantiza la energía suficiente a los adátomos¹, para que puedan difundirse sobre la superficie y encontrar posiciones de mínima energía. Para mantener el ambiente de

¹Átomos que están sobre la superficie, pero que no se han fijado en un sitio y mantienen libertad para moverse sobre ella.

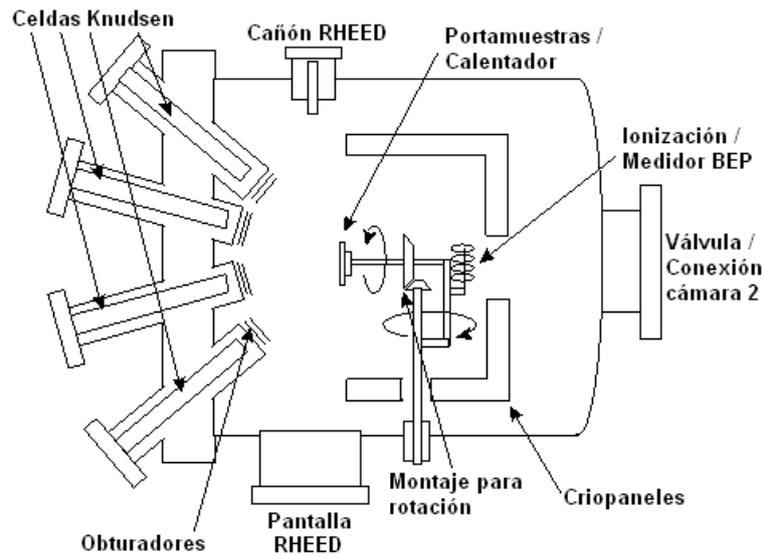


Figura 3.1: Esquema de la cámara de crecimiento de un sistema MBE con algunos de sus componentes típicos. El sistema RHEED no es esencial en el proceso de crecimiento, pero está incorporado en todos los sistemas para supervisar el desarrollo del mismo y/o caracterizar *in-situ* la muestra fabricada.

ultra alto vacío necesario para el proceso de crecimiento, los sistemas MBE constan de varias cámaras separadas por entradas tipo válvula. Todos los equipos MBE comerciales son construidos con al menos tres cámaras. La primera es usada para introducir y extraer las muestras del ambiente de vacío, aislando las otras cámaras y conservando así sus niveles de vacío, que siempre resultan ser mejores que el de la primera. La segunda es usada tanto para la preparación y almacenamiento de las muestras, como para la caracterización del material mediante equipos de análisis de superficies acoplados al sistema. La tercera cámara, la de crecimiento, se mantiene a un nivel de ultra alto vacío (presión inferior a 10^{-10} Torr) y su diseño depende en gran medida de la naturaleza de los materiales que vayan a ser depositados en ella. Una de estas cámaras en un sistema MBE típico, es la que se muestra en la Figura 3.1.

Entre las ventajas más importantes de esta técnica encontramos:

- El entorno de ultra alto vacío permite una disminución importante en la contaminación de los materiales de alta pureza usados en el crecimiento.
- Las bajas velocidades de crecimiento ($0.1-0.5 \mu\text{m/h}$), permiten controlar el grosor del material y posibilitan la fabricación de estructuras semiconductoras complicadas, con espesores muy precisos y con alta calidad cristalina.
- La posibilidad de realizar análisis *in-situ* durante el crecimiento, mediante técnicas de superficie tales como la espectroscopía Auger, de masas o RHEED (*reflection high energy electron diffraction*), que requieren de un alto vacío.
- Mejor control de la composición y del dopado de las muestras.

Mientras que entre sus desventajas podemos indicar las siguientes:

- La necesidad de un sustrato de muy alta calidad cristalina con una estructura como la del material a crecer y con un parámetro de red muy similar, de forma que se minimice el problema de las tensiones durante el crecimiento. Esta desventaja es común en todas las técnicas de crecimiento epitaxial.
- El complicado manejo del equipo, con el ánimo de evitar una posible contaminación cuando es utilizado para el crecimiento de diferentes materiales, conlleva a que generalmente un equipo se dedique a crecer sólo un tipo de materiales.
- Las bajas velocidades de crecimiento dan lugar a tiempos muy largos para obtener el material.

En esta técnica, los haces moleculares usados para depositar las capas epitaxiales, son obtenidos calentando fuentes puras de cada elemento colocadas dentro de sus correspondientes celdas, denominadas celdas de efusión o de Knudsen; las cuales son fabricadas de un material que no reacciona con los elementos precursores ni los contamina, como por ejemplo el nitruro de boro pirolítico.

Las celdas están rodeadas por filamentos resistivos que transforman la corriente que los cruza en calor. Este aporte energético hará que el material se sublime o se evapore y se dirija hacia el sustrato, situado en el foco de una parábola imaginaria descrita por la disposición de las celdas Knudsen en los reactores de MBE. En el caso de la fabricación de nitruros es necesario obtener nitrógeno atómico, dada la baja reactividad del nitrógeno molecular. Para conseguirlo se suelen utilizar dos métodos: el uso de amoníaco como precursor, que permite obtener nitrógeno atómico cuando su molécula se descompone en la superficie del sustrato mediante pirólisis; o bien, por la disociación del nitrógeno molecular en forma de plasma, mediante radiofrecuencia.

Cada celda posee un orificio muy pequeño, dotado de una válvula de aguja para controlar el flujo del material saliente, de manera que emerjan por allí haces muy bien colimados; los cuales, ayudados por la configuración parabólica de las celdas en la cámara y por el ambiente de ultra-alto vacío, le permiten a los átomos o moléculas llegar al sustrato de manera balística. Una vez están sobre la superficie del sustrato, estos átomos difunden y se van ubicando en posiciones de mínima energía, ayudados por la energía que les suministra el sustrato que tiene una temperatura elevada, gracias a que está colocado sobre un portasustratos, típicamente fabricado de molibdeno y provisto de un filamento calefactor.

Para obtener capas de alta pureza, es crítico que las fuentes elementales sean extremadamente puras, lo cual eleva los costos de fabricación. La composición y el nivel de dopado de las capas crecidas, dependen linealmente de las velocidades relativas de llegada al sustrato de cada uno de los elementos constituyentes y de los dopantes, que finalmente dependen de la temperatura de cada celda Knudsen en particular. Esta temperatura puede controlarse de forma muy precisa, permitiendo así un buen control de la composición de las capas epitaxiales. En la fabricación de nitruros, el flujo de nitrógeno se controla por medio de un dispositivo MFC (*Mass-flow controller*), que permite su control con muy buena precisión.

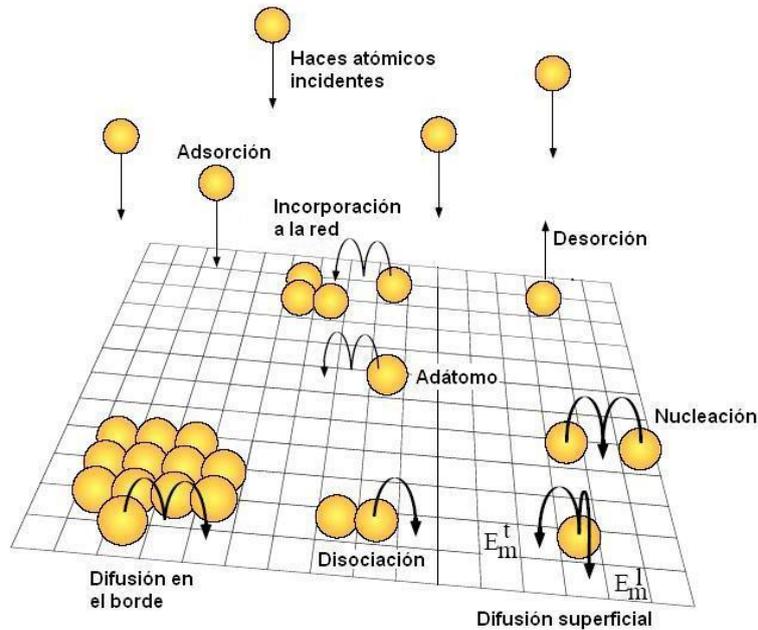


Figura 3.2: Representación de los procesos superficiales que generalmente ocurren durante el proceso de crecimiento por MBE.

Dependiendo de las condiciones de crecimiento empleadas, el material se puede formar capa por capa (crecimiento bidimensional) o formando estructuras tridimensionales de dimensiones nanométricas. Dadas las características de la técnica, el crecimiento por MBE tiene lugar lejos del equilibrio termodinámico, y es gobernado principalmente por la cinética de los procesos superficiales que ocurren cuando los haces atómicos llegan a la superficie del sustrato. En general, los procesos superficiales más importantes que están involucrados en el crecimiento por MBE son (ver Fig. 3.2):

- Adsorción de los átomos constituyentes que inciden sobre la superficie del sustrato (adátomos).
- Difusión de los adátomos sobre el sustrato.
- Incorporación de los adátomos en la red cristalina del sustrato o de la monocapa crecida con anterioridad. y
- Desorción térmica de las especies no incorporadas en la red cristalina.

3.1.2 Características de los pozos cuánticos estudiados

En este trabajo, estudiamos cuatro muestras que contienen pozos cuánticos de GINA con barreras de GaAs. Tres de las muestras pertenecen a una misma serie en la que QWs simples (un solo pozo) de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ fueron crecidos sobre sustratos de GaAs orientados en la dirección (100). La concentración de nitrógeno en los QWs (y) se mantuvo constante en un valor nominal de 0.015, mientras que la concentración de indio (x) se varió entre 0.2 y 0.3. El espesor de todos los pozos

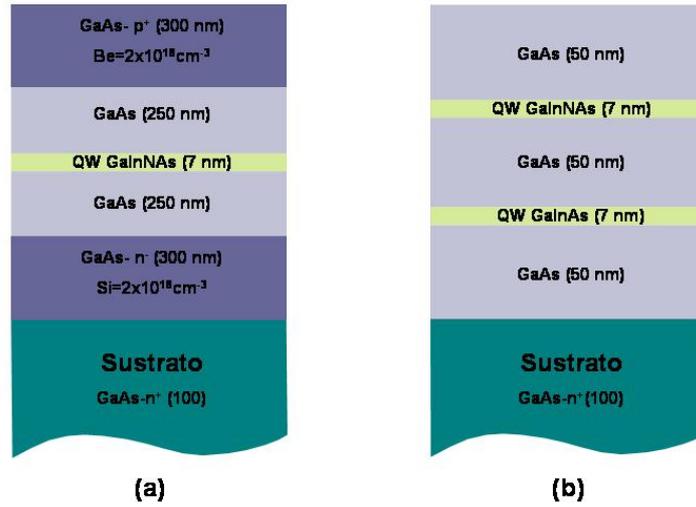


Figura 3.3: Esquema de los dos tipos de estructuras estudiados en este trabajo. a) QW en medio de una estructura tipo pin (serie S). b) Dos QW simples, uno de GaInAs (M21r) y otro de GaInNAs (M21).

estudiados es de 7 nm y en esta serie de muestras, que denominaremos S (S20, S25 y S30), están incorporados en una estructura tipo *pin*, tal y como se muestra en la Figura 3.3 (a). La cuarta muestra estudiada, que denominaremos M21, tiene la estructura mostrada en la Figura 3.3 (b). Ésta tiene una concentración de In de $x = 0.21$ e incorpora además otro pozo cuántico de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ con igual concentración de Indio e igual espesor, al que denominaremos M21r. Este QW sirve de referencia para observar el efecto que tiene la incorporación de nitrógeno en el material.

Los QWs fueron fabricados en el Instituto de Sistemas Optoelectrónicos y Microtecnología de la Universidad Politécnica de Madrid (ISOM-UPM), con un equipo de MBE Riber-32 (Fig. 3.4). El plasma de nitrógeno atómico utilizado en el proceso de crecimiento, se obtuvo a partir de N_2 con 8N de pureza y una fuente de radiofrecuencia de 13,56 MHz. El proceso de crecimiento se realizó con una presión de 4×10^{-8} Torr y a una velocidad de $0.4 \mu\text{m/h}$. La fabricación de los pozos, se hizo 60°C por debajo de la temperatura a la que se observa la transición de la reconstrucción superficial $(1 \times 1)\text{-LT}$, a la (2×2) ($\simeq 450^\circ\text{C}$); mientras que las barreras de GaAs fueron crecidas a 580°C , con excepción de los primeros 30'' de crecimiento de la barrera crecida sobre el pozo, los cuales se realizaron a la misma temperatura de crecimiento de este para evitar la segregación de In [48].

En todos los casos, estudiamos los pozos tal y como resultan del crecimiento (AG: *as-grown*) y tras ser sometidos a un tratamiento de recocido térmico rápido (Ann: *Annealing*). En este tratamiento, la muestra se mantiene a 850°C durante 15'', bajo una atmósfera de nitrógeno puro a una presión de 1,3 bar. Las muestras se cubrieron con dos trozos de GaAs durante el recocido, para inhibir el deterioro de las superficies ocasionado por la pérdida de arsénico. Otras características del equipo, del proceso de fabricación y del recocido de las muestras se describen con

| Muestra | $x(\text{In})$ | $y(\text{N})$ | Ancho QW (nm) |
|---------|----------------|---------------|---------------|
| M21r | 0.21 | 0 | 7 |
| M21 | 0.21 | 0.015 | 7 |
| S20 | 0.20 | 0.015 | 7 |
| S25 | 0.25 | 0.015 | 7 |
| S30 | 0.30 | 0.015 | 7 |

Tabla 3.1: Características de los pozos cuánticos estudiados. Las composiciones son nominales y han sido estimadas a partir de las condiciones de crecimiento empleadas en cada caso.

más detalle en la referencia [49].

Las características de las muestras se resumen en la Tabla 3.1. Las concentraciones de In incluidas en esta tabla son nominales y han sido estimadas a partir de las condiciones empleadas en el proceso de fabricación. Para este cálculo se aprovecha que el Ga y el In son los materiales que no están en exceso en la cámara del sistema MBE, de manera que la velocidad de crecimiento y la composición del material dependen de la relación de flujos de estos elementos. Así, la composición del Indio (x) se calcula como:

$$x = \frac{v_{In}}{v_{In} + v_{Ga}} \quad , \quad (3.1)$$

donde v_{In} y v_{Ga} son las velocidades de crecimiento del InAs y GaAs, determinadas previamente para cada uno de estos materiales binarios por separado, para las mismas condiciones de flujo de estos elementos [49]. Este método permite calcular la concentración de In del material con errores menores al 1%. El caso de la concentración de N es diferente, pues su incorporación depende fuertemente de la temperatura del sustrato empleada en el crecimiento. Dado que existen pequeños gradientes de temperatura a lo largo del sustrato, aparecen ligeros cambios en la concentración de N en los pozos [50]. Por lo anterior, es de esperar que la concentración de N varíe levemente alrededor de su valor nominal en los distintos puntos de la muestra, mientras que la concentración de In debe ser más homogénea y permanecer muy cercana a la nominal en toda la muestra.

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Espectroscopía de Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (PL: *photoluminescence*) es una técnica de caracterización no destructiva, en la que un material ópticamente activo se excita con radiación (generalmente proveniente de un láser) y se mide la emisión de éste debida a la recombinación radiativa de los pares $e-h$ foto-generados. A través del análisis de la luminiscencia del material en función de distintos parámetros (temperatura, intensidad de excitación, energía de excitación, etc.) puede obtenerse valiosa información sobre distintas características del material, como su calidad cristalina

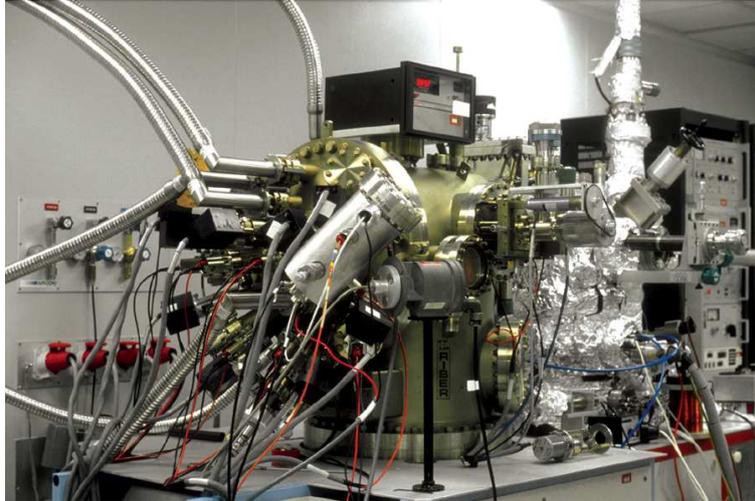


Figura 3.4: Equipo MBE Riber-32 para el crecimiento de arseniuros y nitruros diluidos del ISOM-UPM con el que se crecieron los QW estudiados en este trabajo [49].

y sus energías características. Algunas de las principales ventajas de esta técnica son:

- Es una técnica no-destruktiva y sólo se necesitan pequeñas cantidades del material a estudiar;
- es muy sencilla y no requiere un manejo especial de las muestras que se quieren estudiar; la complejidad del equipo básico es mínima, aunque aumenta en función de las necesidades;
- es muy sensible a la presencia de impurezas químicas, incluso en muy bajas concentraciones;
- es una técnica espectroscópica; es decir, da la información resuelta en energía.

Sin embargo, tiene también algunas desventajas dentro de las cuales podemos destacar las siguientes:

- No es una técnica de caracterización en volumen y sólo se puede estudiar con ella una zona de la muestra de un espesor muy reducido;
- es muy difícil obtener información cuantitativa sobre la densidad de portadores;
- sólo da información directa sobre los procesos radiativos. Los no-radiativos son muy complicados de estudiar con esta técnica.

En las mediciones de PL realizadas en este trabajo, empleamos el montaje experimental mostrado en la Figura 3.5. Las muestras fueron excitadas con la línea verde (514 nm) de un láser de argón, y su potencia fue controlada con el uso combinado del controlador de potencia del láser y de atenuadores de densidad neutra. Con el fin de realizar las medidas a baja temperatura, la muestra fue

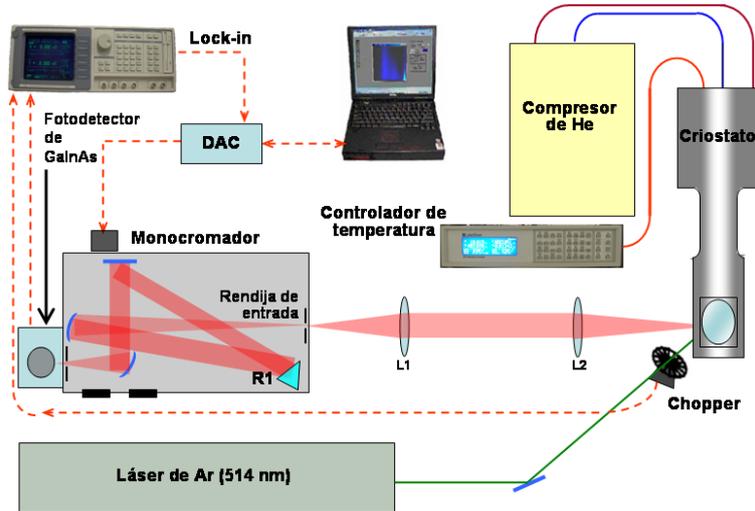


Figura 3.5: Esquema del sistema de fotoluminiscencia empleado en las medidas presentadas en este trabajo.

colocada dentro de un criostato de ciclo cerrado de He, con el cual se pueden alcanzar temperaturas hasta de 7K. Así mismo, el criostato está equipado con resistencias para calentar la muestra, las cuales fueron conectadas a la salida de potencia de un controlador Lake-Shore[®] que nos permitió variar la temperatura de la muestra de forma controlada.

La luminiscencia emitida por la muestra, fue recogida por un juego de lentes y llevada hasta un monocromador Triax con distancia focal de 18 cm, para descomponerla en frecuencia mediante una red de difracción de 900 líneas/mm. La intensidad de cada componente monocromática de la luminiscencia fue detectada con un fotodiodo tipo *pin* de GaInAs refrigerado con nitrógeno líquido. La señal de voltaje generada por el detector se midió y filtró con un lock-in, usando como referencia la señal proveniente de un chopper colocado en el camino óptico del láser de excitación. Tanto el lock-in como el monocromador están conectados al ordenador a través de un puerto GPIB; el control y la adquisición de los datos, se realizó con un programa de lab-view[®] creado específicamente para estas medidas.

3.2.2 Espectroscopía de Magneto-fotoluminiscencia

Una variante de la técnica de fotoluminiscencia consiste en medir el espectro sometiendo la muestra a un campo magnético intenso. La aplicación de este campo magnético, como ya habíamos visto en la Sección 2.3.1, altera la estructura de bandas del material, y dado que estamos estudiando QWs, hemos elegido la dirección de crecimiento del pozo para aplicar el campo (geometría de Faraday). Así se logra un confinamiento de los electrones y los huecos en las tres direcciones: en la dirección de crecimiento por el potencial del QW, y en el plano paralelo a las interfaces del pozo por efecto del campo magnético.

El sistema óptico para las medidas de magnetofotoluminiscencia (MPL: *magnetophotoluminescence*) es idéntico al utilizado en fotoluminiscencia, la única dife-

rencia radica en que para realizar estas medidas, en lugar de colocar la muestra en un criostato normal, ésta se coloca en el interior de un sistema de imán superconductor refrigerado por helio líquido, y provisto de ventanas de cuarzo para realizar medidas ópticas. La Figura 3.6 muestra un diagrama del interior de este sistema y la dirección que tiene el campo magnético en su interior, el cual puede alcanzar una intensidad de 14 teslas positivos o negativos, con lo cual tenemos un amplio rango de medida y la posibilidad de cambiar el sentido del campo en la muestra sin tener que cambiar su posición.

El sistema completo del imán superconductor es enfriado hasta $\sim 2.5\text{K}$ por un compresor de helio de dos etapas; sin embargo, la muestra que se encuentra dentro de un VTI (*variable temperature insert*), alcanza sólo una temperatura de $\sim 100\text{K}$, por cuanto se encuentra aislada térmicamente del resto del sistema. Para bajar la temperatura de la muestra, el sistema incorpora un novedoso diseño de recirculación de He, rebajando los costos de operación del equipo notablemente en comparación con otros sistemas similares, dado que estos desechan el He líquido a medida que es evaporado al enfriar la muestra.

En nuestro sistema, un contenedor de He está incorporado al imán y es enfriado también hasta una temperatura por debajo de 3K , por lo cual pasa a su estado líquido. Este He es recirculado a través del VTI con una bomba de espiral y su flujo se controla con una válvula de aguja que comunica el contenedor con el VTI; de esta forma se pueden enfriar las muestras hasta temperaturas de $\sim 4\text{K}$ o incluso menores. El control de la temperatura del VTI se realiza con el mismo controlador Lake-Shore[®] usado en el criostato de fotoluminiscencia. La fuente de alimentación del imán es la encargada de suministrar los voltajes adecuados para variar la intensidad del campo, con velocidades controladas dentro de los rangos establecidos para evitar daños en el imán; y para mantener el campo en un valor estable. El manejo del controlador de temperatura y de la fuente de alimentación del imán, se realiza desde el ordenador via GPIB con un programa de lab-view[®] diseñado y suministrado por el fabricante del imán.

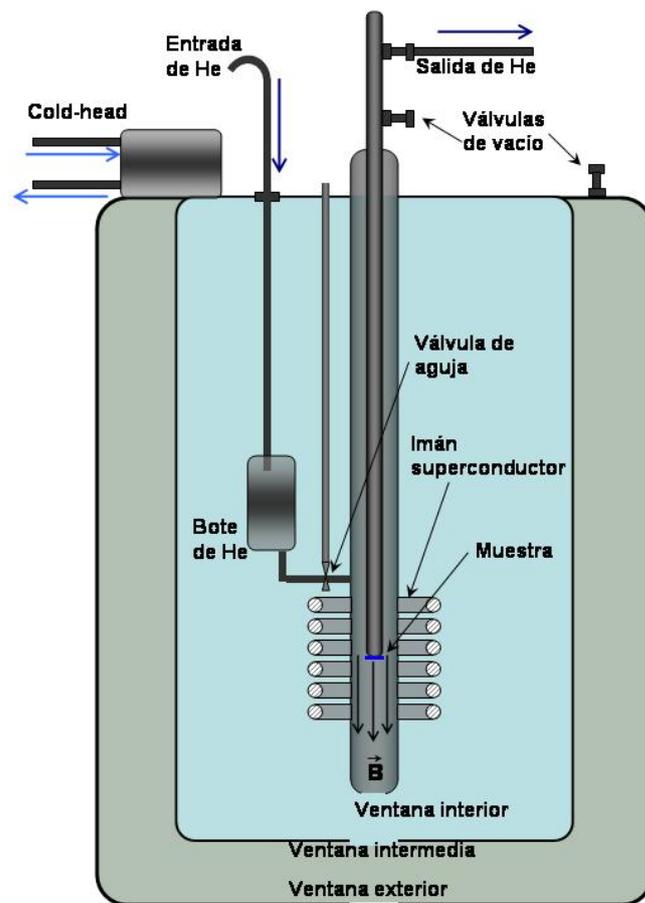


Figura 3.6: Diagrama esquemático que representa el interior del sistema de imán superconductor, en el que se realizaron las medidas de magnetofotoluminiscencia.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se estudia la emisión de los pozos cuánticos de GINA descritos en el Capítulo 3. Concretamente, estudiaremos cómo afecta el recocido a la luminiscencia de los QWs y las características generales que presenta la PL de éstos en función de la temperatura. Así mismo, analizaremos los resultados experimentales con la ayuda del modelo BAC. Luego centraremos nuestro interés en estudiar el origen de la localización de los portadores a baja temperatura en el GINA, y el efecto que tiene sobre ella el recocido y la concentración de In del material. Por último, ayudándonos de los resultados de las medidas de fotoluminiscencia bajo campo magnético, estudiaremos el tipo de recombinación que tiene lugar en el material a baja temperatura.

4.1 Efecto del recocido térmico en la luminiscencia de los pozos cuánticos de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$

El proceso de recocido al que han sido sometidos los QWs de GINA de este estudio genera varias modificaciones en su PL, que van más allá de la mejora de la intensidad. En esta sección, vamos a mostrar de forma general las características que presentan los espectros de PL de los QWs estudiados en este trabajo, así como los cambios que sufren con el tratamiento de recocido al que son sometidos. La Figura 4.1 muestra los espectros de todos los QWs antes (AG) y después (Ann) del proceso de recocido descrito en la Sección 3.1.2. Las medidas fueron hechas con la misma densidad de excitación ($\sim 30 \text{ W/cm}^2$) y a una temperatura de 7K. Los tres cambios fundamentales que se observan en los espectros de PL son: (i) Aumento de la intensidad. (ii) Corrimiento hacia energías mayores. (iii) Disminución del ancho de los picos a la altura media (FWHM¹).

Los factores multiplicativos que se muestran en la Figura 4.1, nos indican que la luminiscencia en todos los casos, tal y como se esperaba, mejora después del proceso de recocido. Esto se debe esencialmente a una mejoría en la homogeneidad de la aleación y a una disminución de la densidad de defectos. La mejora de la

¹Sigla del nombre en inglés: *Full width height maximum*

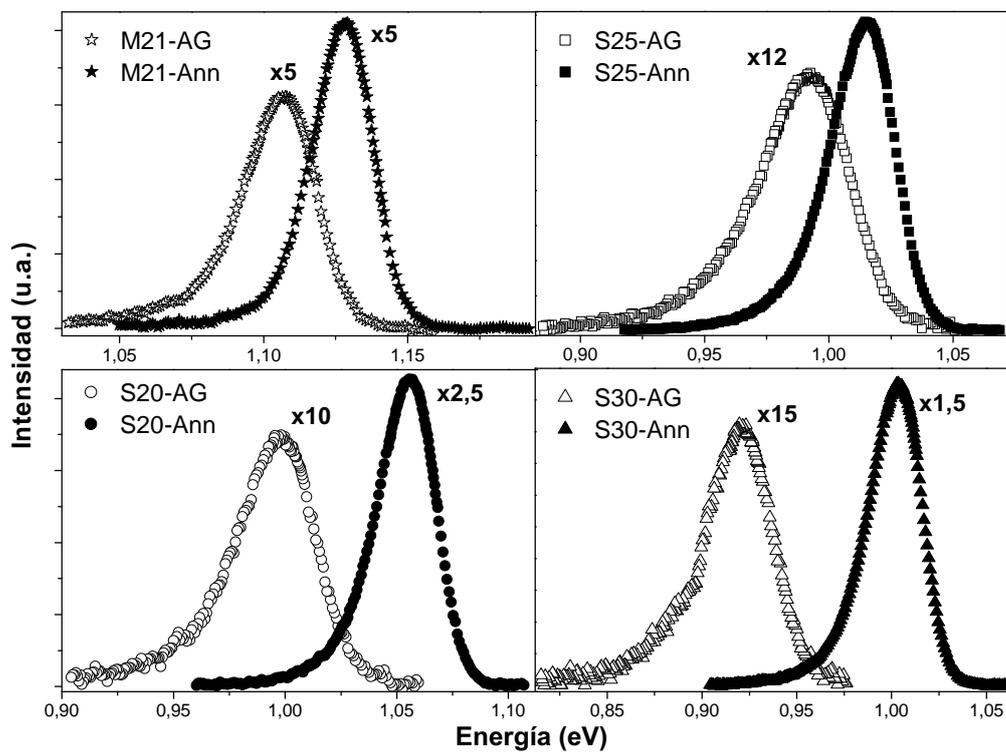


Figura 4.1: Espectros de todas las muestras estudiadas, antes (AG) y después (Ann) del recocido térmico. Las medidas fueron hechas a una temperatura de 7K y bajo la misma densidad de excitación ($\sim 30 \text{ W/cm}^2$). En los casos que corresponde, el factor multiplicativo de la intensidad aparece al lado del espectro

| Muestra | FWHM (meV) | E_{max} (eV) | Corrimiento (meV) |
|---------|------------|----------------|-------------------|
| M21-AG | 30.5 | 1.107 | |
| M21-Ann | 25.6 | 1.128 | 21 |
| S20-AG | 43.1 | 0.998 | |
| S20-Ann | 30.4 | 1.056 | 58 |
| S25-AG | 43.4 | 0.992 | |
| S25-Ann | 30.6 | 1.015 | 23 |
| S30-AG | 40.2 | 0.922 | |
| S30-Ann | 33.1 | 1.004 | 82 |

Tabla 4.1: Valores de la energía del máximo (E_0) y del FWHM de los espectros de PL de los QWs sin recocido (AG) y recocidas (Ann); y el corrimiento que sufre el máximo de la PL debido a este tratamiento térmico.

homogeneidad en la composición de los pozos, se refleja en la reducción del FWHM de los espectros de PL, tal y como se aprecia en la Tabla 4.1.

Por otra parte, vemos que la mejora en la luminiscencia está ligada a una mejora de la homogeneidad de las muestras, puesto que la disminución del FWHM y el incremento en la luminiscencia de éstas son proporcionales. Así por ejemplo, la muestra M21 que antes del recocido era la más homogénea y tenía la mejor emisión, después de éste proceso aumenta su luminiscencia en un factor muy pequeño en comparación con las otras muestras, dado que su homogeneidad era relativamente buena antes del recocido. La mejor calidad del pozo M21, se debe a que este corresponde a una serie de crecimientos posteriores a los de la serie S (S20, S25 y S30), razón por la cual los crecedores tenían un mejor control del proceso de crecimiento que les permitió reducir los defectos en el material.

El recocido genera también un corrimiento hacia altas energías de la luminiscencia de todos los QWs estudiados, el cual ha sido reportado tiempo atrás y es repetitivo en todas las muestras de GINA que son sometidas a dicho proceso. La Tabla 4.1 resume los valores de la posición del máximo de la luminiscencia (E_{max}), para cada una de las muestras a baja temperatura (7K), así como el corrimiento que sufre ésta con el recocido. Se observa que existen diferencias hasta de 60 meV, entre los valores del corrimiento que sufren los distintos QW. Esto resulta llamativo, si se tiene en cuenta que el proceso de recocido es igual para todos los QWs y que, exceptuando el M21, todos tienen una homogeneidad composicional comparable; lo que se deduce de los valores del FWHM de sus espectros.

El marcado corrimiento de la PL hacia mayores energías generado por el recocido, ha sido explicado como un cambio en la configuración de los enlaces del N, que pasa de un entorno rico en Ga a uno rico en In. Se puede descartar la difusión de elementos desde y hacia el pozo, dados los cortos tiempos de recocido empleados en nuestros QWs [51]. Este cambio de entorno del N, ha sido corroborado experimentalmente en otros trabajos con diversas técnicas de caracterización, como espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier [52], electrorreflectancia y PL [53], microscopía de efecto túnel [54], absorción de rayos X [55] y Espectroscopía Raman [56] entre otras.

Consideramos que es importante conocer con mayor detalle la teoría en la que

se enmarca la explicación de este proceso, dado que ella será la que nos ayude a explicar los resultados experimentales que hemos obtenido. Ésta base teórica puede encontrarse en el trabajo de Kim *et.al.*[21] y es ampliada en el trabajo de Klar *et.al* [22].

En el trabajo de Kim se emplea el método de Monte Carlo (MC) para simular una función empírica, que describe la suma de la energía elástica y química del GINA para una configuración de enlaces cualquiera, y encontrar así una configuración que minimice la energía libre de la aleación. La energía elástica está determinada por la coincidencia de red de la aleación con el sustrato, en este caso GaAs; de manera que la configuración Ga-As + In-N es más favorable, dado que una configuración “átomo pequeño - átomo grande”, se ajusta mejor a la red que una configuración “átomo grande - átomo grande” más “átomo pequeño - átomo pequeño”. Por otra parte, la energía química estará determinada por la energía de enlace de los cuatro binarios posibles en la aleación, a saber: GaN=2.24 eV, InN=1.93 eV, GaAs=1.63 eV y InAs=1.55eV. Por esta razón, desde el punto de vista de la energía de enlace, la configuración de enlaces más adecuada es Ga-N + InAs, que por otro lado, es la que peor se ajusta al sustrato, generando una mayor deformación en el material. Mediante la simulación con el método MC, se encuentra que en el GINA la probabilidad de aparición de la configuración N-In₃Ga₁, se ve incrementada con respecto al caso aleatorio², mientras que la configuración N-In₀Ga₄ se ve reducida. Una vez determinada la existencia de este ordenamiento de corto rango (SRO: “*Short range order*”), realizan un cálculo de los niveles de energía del material mediante el método empírico del pseudopotencial, y encuentran que este SRO incrementa el valor de energía del nivel localizado del N (E_N), en más de 14 meV con respecto al caso aleatorio, en el cual los enlaces N-In₀Ga₄ son más probables. Lo anterior aleja a E_N del borde de la banda de conducción del GaInAs (E_M) y reduce por tanto la repulsión entre estas dos bandas, tal y como se muestra en la Figura 4.2. Todo lo anterior, finalmente se refleja en un aumento de ~ 200 meV en la energía de la banda E_- calculada para la aleación con SRO, con respecto a la de la aleación aleatoria. Finalmente, predicen la aparición de estados localizados con energías menores a las del borde de la banda de conducción, ocasionados también por los distintos grados de repulsión existentes entre E_M y los cinco niveles E_N correspondientes a cada configuración.

En el trabajo de Klar *et.al* [22], se desarrolla con más detalle el cálculo de la estructura de bandas del GINA mediante el método del *tight-binding* sp^3s^* , para cada una de las 5 posibles configuraciones de enlace que tiene el N y usando distintas concentraciones de In y de N. Con todo lo anterior, llegan a las mismas conclusiones del primer trabajo, aunque los resultados numéricos difieren considerablemente. Así pues, encontraron que cada configuración N-Ga_{4-m}In_m ($m=1,\dots,4$) tiene un cierto valor del nivel E_N , que aumenta en 220 meV cuando se pasa de N-Ga₄In₀ a N-Ga₀In₄, es decir, ~ 200 meV más que el calculado por Kim. Por otro lado, cuando calculan la energía del borde de la banda de conducción del GINA (E_-), encuentran una diferencia de energía entre estas mismas dos configuraciones, siendo nuevamente la del N-Ga₄In₀ la más baja, y la más alta la del N-Ga₀In₄, con una diferencia entre ambas alrededor de los 80 meV, es decir, mucho menor a

²La probabilidad depende únicamente de la concentración de cada elemento

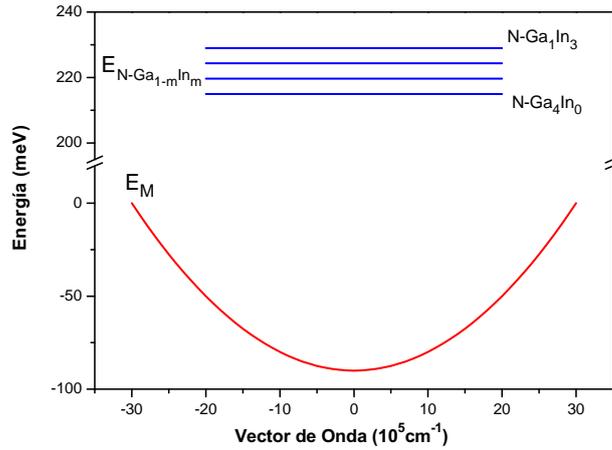


Figura 4.2: Diagrama de energía de los distintos niveles que aparecen como consecuencia de las distintas configuraciones de enlaces que puede tener el N en el GINA.

la calculada por Kim. Klar *et.al.* también relacionan el SRO con el corrimiento que sufre la PL del material con el recocido. Para ello, argumentan que durante el proceso de crecimiento, la energía de enlace químico domina los procesos en la superficie, por lo cual los enlaces Ga-N se ven favorecidos con respecto a los enlaces In-N. Una vez terminado el crecimiento, esta configuración deja de ser favorable para el material, puesto que genera una mayor deformación. Gracias a lo anterior, la primera configuración puede transformarse por medio del recocido en otra más favorable, que minimice la energía elástica del material. La transformación, según resultados experimentales mostrados en este trabajo, se logra por saltos de corta longitud de los átomos de N, hacia zonas de mayor concentración de In, ayudándose para ello de las vacancias de As.

Retomando los resultados mostrados en la Tabla 4.1, vemos que los valores de E_{max} que presenta la PL de las muestras, no se ajustan al comportamiento que deberían tener muestras con esas concentraciones de N y de In. Así por ejemplo, la muestra M21-AG tiene una energía mucho mayor que la S20-AG (~ 110 meV), cuando debería darse lo contrario, dado que la primera tiene una concentración de In levemente mayor, y como bien sabemos, un incremento en la concentración de este elemento en el GINA reduce la energía de su *gap* [34, 57, 58]. El valor de esta energía en la muestra S20-AG, se aproxima incluso a la energía de la muestra S25-AG, aunque esta última debería tener una energía notoriamente menor, por tener un 5% más de In. Esto nos revela que las concentraciones nominales de las muestras, no corresponden exactamente con los valores reales, tal y como advertimos que podía suceder, en la Sección 3.1.2. Haciendo una revisión detallada de los valores de E_{max} reportados para QWs con características similares a los nuestros [31, 34, 59, 60], creemos que el QW M21 tiene una concentración de N igual o muy cercana al valor nominal reportado ($y \simeq 0.015$), mientras que los QWs de la serie S (S20, S25 y S30) tienen una concentración un poco mayor de N que la nominal ($y > 0.015$) en el punto donde medimos su luminiscencia. Esto estaría relacionado también con la mejor homogeneidad composicional que presenta el QW M21, en

comparación con los de la serie S.

Para estimar el cambio en el valor de E_{max} que genera la diferencia de In en las muestras S20, S25 y S30, vamos a usar el modelo BAC:

$$E_{\pm}(x) = \frac{E_N(x) + E_M(x) \pm \sqrt{(E_N(x) - E_M(x))^2 + 4V_{NM}^2}}{2}, \quad (4.1)$$

utilizando un valor de 3.0 para el parámetro C_{NM} de la Ecuación (2.12), promediado a partir de los valores que aparecen en la literatura. Los valores de E_M para las tres concentraciones de In, las calculamos usando la expresión que establece la dependencia de la energía del *gap* del ternario con la concentración de In [61]:

$$E_g(Ga_{1-x}In_xAs) = 1.512 - 1.337x + 0.27x^2 \quad (eV) \quad . \quad (4.2)$$

Con lo anterior, encontramos que cuando se pasa de $x = 0.2$ a $x = 0.25$ o de $x = 0.25$ a $x = 0.3$, la energía E_{max} cambia ~ 45 meV en ambos casos. Esto quiere decir que las diferencias entre las energías de nuestros QW deberían estar alrededor de este valor, y sobre todo, igualmente espaciadas en energía, pero vemos que estas diferencias son de 6 meV entre la S20 y la S25, y de 70 meV entre la S25 y la S30. Por lo anterior, creemos que los QWs S20 y S30 tienen una concentración de N un poco mayor que el S25 en el punto de medición. Estas pequeñas variaciones en la concentración de N con respecto a sus valores nominales, se deben a la fuerte dependencia que tiene la incorporación de este elemento, con la temperatura del sustrato durante el crecimiento. A su vez, debido a la gran influencia que tiene la concentración de N sobre la banda E_- del GINA, estas pequeñas variaciones se traducen en cambios significativos de la energía de emisión del material.

Una prueba de los cambios de la energía de la banda E_- de GINA, debidos a la inhomogeneidad en la concentración de N, puede observarse en la Figura 4.3, en la que aparecen los espectros tomados a los QWs S20-Ann y S25-Ann, en dos posiciones distintas y bajo las mismas condiciones de temperatura y excitación. Vemos que el máximo de la PL se desplaza en energía de un punto al otro, debido a pequeñas variaciones en la concentración de N del material. Este hecho debe ser tenido en cuenta a la hora de analizar los resultados de la energía de la PL de cada QW, dado que por esta razón, pueden no coincidir exactamente con lo esperado para sus concentraciones nominales.

Otro aspecto que resulta llamativo de los espectros de PL de los QWs (Fig. 4.1 y 4.3), es la asimetría presente en la zona de bajas energías. Así pues, mientras que el espectro presenta una caída rápida de su intensidad en la zona de altas energías, la zona de bajas energías presenta una caída mucho más lenta. Este comportamiento en la luminiscencia de un material se atribuye generalmente a la localización de los portadores, en estados dentro de la brecha que tienen como origen más común, defectos cristalinos en el material, campos eléctricos, inhomogeneidades en la composición o variaciones en el espesor de los QWs. En la siguiente sección, veremos si los espectros en función de la temperatura, presentan otras características que apunten a que la PL de los QWs estudiados, efectivamente proviene de estados localizados.

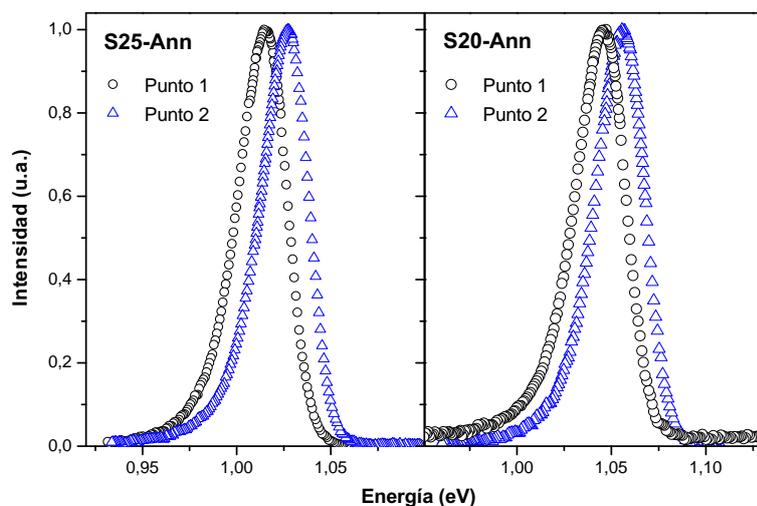


Figura 4.3: Espectros de las muestras S20 y S25 con recocido, tomados en dos puntos diferentes de la muestra, con las mismas condiciones de temperatura y de excitación. Se observa que la forma del espectro se mantiene, pero la posición del máximo varía (~ 12 meV).

4.2 Estudio de la fotoluminiscencia en función de la temperatura

La dependencia con la temperatura de la señal de PL de nuestros QWs de GINA, contiene mucha información sobre sus propiedades físicas. Por esta razón, en esta sección vamos a mostrar y a analizar, cómo es el comportamiento de la PL en función de la temperatura de cada uno de los QWs estudiados, y buscaremos con ello corroborar o desvirtuar algunas de las hipótesis que hemos formulado en la sección anterior.

En la Figura 4.4 se observan las intensidades normalizadas de la luminiscencia en función de la temperatura, de uno de los QWs representativos de la serie S y del QW M21, con y sin recocido. Podemos observar la rápida caída que sufre la emisión de las muestras conforme aumenta la temperatura. Hemos comprobado que esta disminución no corresponde a un comportamiento de Arrhenius, que generalmente es el que exhiben los semiconductores, y en su lugar se aprecia un decaimiento mucho más pronunciado. La PL del QW M21 es la que tiene el decaimiento más lento, lo que permite medirla hasta temperaturas mayores que las de los QWs de la serie S, aunque a baja temperatura, la intensidad de su PL no sea la mejor. Esto coincide muy bien con los resultados que hemos visto hasta ahora, donde la muestra M21 ha mostrado las mejores características en cuanto a homogeneidad. El rápido decaimiento de la luminiscencia con el aumento de la temperatura es una clara señal de que el material tiene un gran número de centros de recombinación no radiativos, que cobran importancia a medida que la temperatura sube y los portadores ganan movilidad en el material. Por esta razón es muy complicado

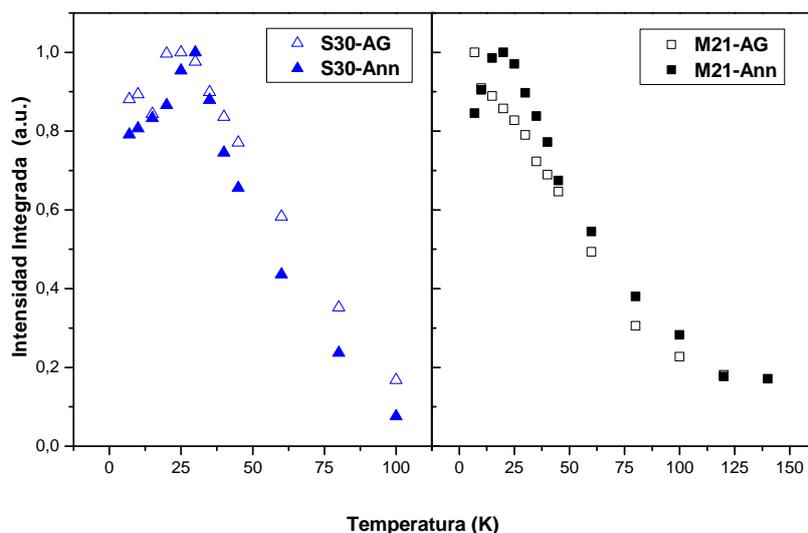


Figura 4.4: Intensidades normalizadas en función de la temperatura, de las muestras S30 y M21 con y sin recocido térmico. La escala de temperatura es menor para el QW S30 y la escala de intensidades es igual, lo que verifica que la luminiscencia decae más lentamente en el QW M21.

medir la señal de PL a temperaturas mayores a 150K en la mayoría de las muestras.

Otra característica que llama la atención en esta gráfica, se observa en el rango de bajas temperaturas, donde se aprecia un aumento de la intensidad hasta una temperatura alrededor de los 30K, para luego continuar con la rápida caída que mencionamos antes. Creemos que esta anomalía en el comportamiento de la intensidad puede deberse a un aumento en la probabilidad de las recombinaciones radiativas, debido a la posible localización que se presenta a bajas temperaturas. Vemos que el comportamiento irregular de la intensidad con la temperatura, es más marcado en unas muestras que en otras y que el QW M21-AG no lo presenta. Durante las mediciones se observó también que este aumento es más pronunciado en unas posiciones de la muestra que en otras, e incluso deja de observarse en algunos puntos. Lo anterior nos indica que el mecanismo que genera dicho comportamiento debe tener características muy puntuales, que no dependen de las diferencias generales que presentan las muestras. Una posible explicación es que se esté presentando una localización de huecos y electrones en las mismas zonas espaciales, lo cual aumentaría la probabilidad de las recombinaciones radiativas frente a las no-radiativas. Solo con los resultados de PL no es posible tener claridad de las causas ni de la naturaleza de este comportamiento y serán necesarias nuevas mediciones con técnicas más específicas, para tratar de responder estos interrogantes.

El aumento de la temperatura también afecta a la energía de la emisión de los QWs. En un material ternario, la energía disminuye monótonamente. Véase en la Figura 4.5, la variación de la energía del máximo de la PL del QW M21r en función de la temperatura, y el ajuste realizado con las conocidas expresiones

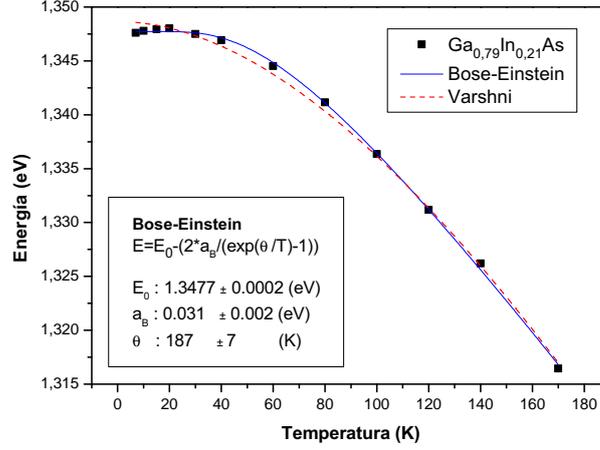


Figura 4.5: Resultados experimentales de la PL del QW M21r ($\text{Ga}_{0.79}\text{In}_{0.21}\text{As}$) y los correspondientes ajustes con las expresiones de Varshni y de Bose-Einstein. Se observa que el ajuste con la expresión de Bose-Einstein, reproduce un poco mejor los resultados experimentales. El inset muestra los valores de los parámetros de dicho modelo, obtenidos para este ajuste.

semi-empíricas de Varshni [62] y Bose-Einstein [63], dadas por las Ecuaciones (4.3) y (4.4) respectivamente:

$$E_{Varshni}(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (4.3)$$

$$E_{B-E}(T) = E_0 - \frac{2a_B}{\exp(\theta/T) - 1} \quad (4.4)$$

donde E_0 es la energía de emisión a 0K y α , β ; a_B y θ son parámetros de ajuste. Ambas expresiones ajustan bien los resultados experimentales, tal y como se observa en la Figura 4.5, pero es claro también que la expresión de Bose-Einstein reproduce con mayor exactitud los datos experimentales. De este ajuste obtuvimos los siguientes resultados: $E_0 = 1.3477$ eV, $a_B = 0.031$ eV y $\theta = 187$ K.

Por otra parte, la Figura 4.6 presenta la energía del máximo de la PL en función de la temperatura para la muestra M21 con y sin recocido. En esta muestra, la energía aumenta levemente hasta un cierto valor de temperatura ($\sim 60\text{K}$) y luego disminuye para temperaturas mayores como lo hacen generalmente los semiconductores. Este comportamiento es muy similar al denominado comportamiento “forma de S” descrito en varios trabajos sobre este material [58, 64]. En las muestras que exhiben este comportamiento, a bajas temperaturas la energía de la PL disminuye rápidamente y después aumenta hasta que se alcanza un valor de temperatura crítica. A partir de la temperatura crítica, la energía adquiere el comportamiento normal del *gap* de un semiconductor, es decir, disminuye a medida que la temperatura aumenta. De esta manera, la forma que describe la energía de la PL en función de la temperatura se asemeja a la de una S. Este comportamiento

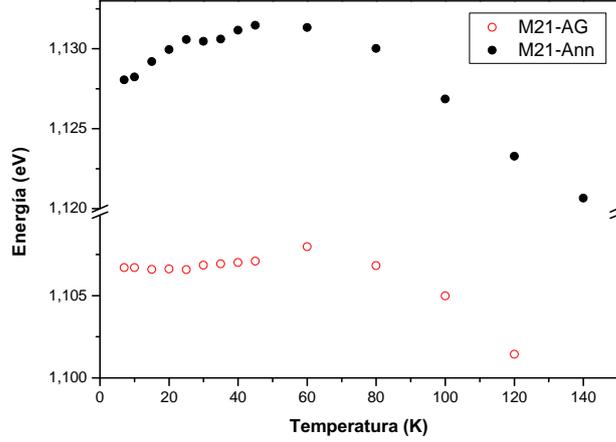


Figura 4.6: Energía del máximo de la PL de la muestra M21 (AG y Ann) en función de la temperatura. Se observa que hasta $\sim 60\text{K}$, la energía sufre un pequeño incremento en su valor, que es más pronunciado para la muestra con recocido (Ann) que para la que no tiene este tratamiento (AG).

de la energía en función de la temperatura se asocia a la localización y deslocalización progresiva que sufren los electrones y los huecos a medida que aumenta la temperatura. En el GINA en particular, este proceso se puede explicar de la siguiente forma [59]: los electrones a baja temperatura se encuentran localizados en fluctuaciones de energía que tiene la banda E_- , generadas por las variaciones en la composición del material o en el espesor del QW. Cuando la temperatura empieza a aumentar, los electrones ganan movilidad pero no la suficiente energía como para escapar de estos potenciales, por lo cual llenan los estados de menor energía y la PL se corre rápidamente hacia el rojo (menor energía). Cuando la temperatura es lo suficientemente alta para que los electrones puedan ir escapando de estas fluctuaciones en la banda E_- , la PL empieza a desplazarse hacia mayores energías, y lo hace hasta una temperatura a partir de la cual un alto porcentaje de los electrones pueden escapar, y entonces empieza a predominar el efecto de la disminución del *gap* del material con la temperatura. Vemos que el fenómeno de deslocalización observado en el QW M21 no es tan marcado como en el caso de algunos reportes que aparecen en la literatura, donde se observan diferencias entre el mínimo y el máximo de energía de la “forma de S” de la PL que llegan hasta los 30 meV [64].

La Figura 4.7 muestra la evolución del máximo de la PL con la temperatura de todos los QW de la serie S. En éstos no aparece la “forma de S” ni tampoco la anomalía que se observa en el QW M21, lo que deja ver que existen diferencias entre esta muestra y las de la serie S, que van más allá de la concentración de In. Además de lo anterior, el corrimiento hacia el rojo que presenta la PL de todos los QWs de la serie, cuando la temperatura pasa de 7K a 100K, es mayor que el del M21 e incluso mayor que el del QW ternario (M21r). Un ejemplo de este comportamiento, puede observarse de forma representativa con la muestra S30 en la Figura 4.8.

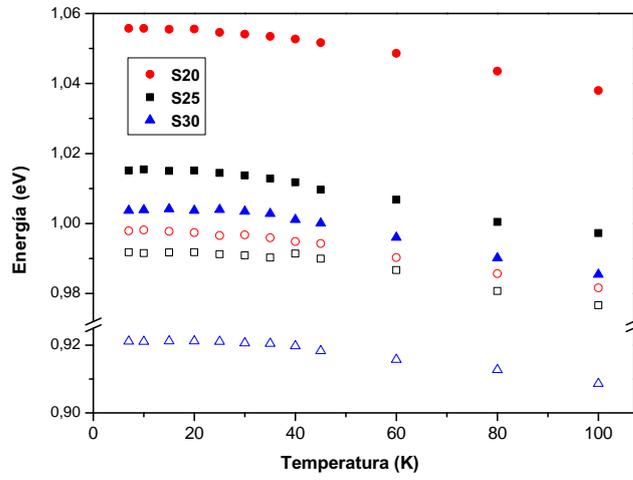


Figura 4.7: Energía del máximo de la PL de la serie de muestras S20, 25 y 30 en función de la temperatura. Los símbolos vacíos corresponden a las muestras sin recocido (AG) y los llenos a las muestras con recocido (Ann).

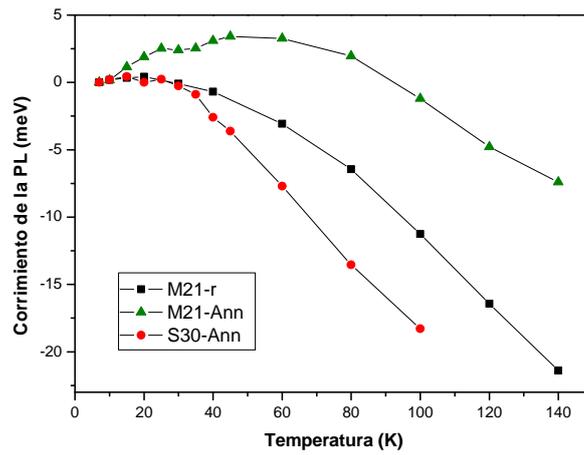


Figura 4.8: Corrimiento del máximo de la PL en función de la temperatura, para los QW M21r, M21-Ann y S30-Ann.

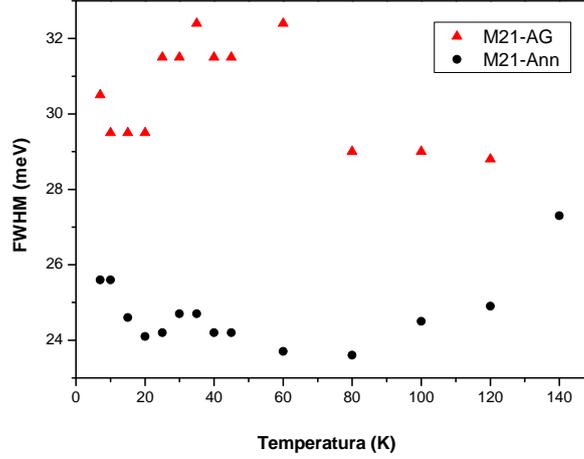


Figura 4.9: FWHMs de los picos de emisión en función de la temperatura del pozo M21-AG y M21-Ann. No se observa en el rango de temperaturas estudiado, el esperado incremento que generalmente sufre este parámetro con el aumento de la temperatura.

En diversos trabajos experimentales realizados sobre el comportamiento con la temperatura de las transiciones electrónicas del GINA, se ha demostrado que su estabilidad térmica es mayor que la del GaInAs. En la Figura 4.8 se observa que el QW M21, en efecto, presenta una mayor estabilidad que el GaInAs (M21r). Pero observamos justamente lo contrario con la muestra S30 y en general con todas las muestras de la serie. Creemos que este comportamiento se debe a que en los QWs de la serie S que, según lo que hemos visto, tienen una menor homogeneidad, el grado de localización es mayor que en el QW M21. Por tanto, el proceso de deslocalización de los electrones en los pozos de esta serie se desarrolla en un rango de temperaturas mayor al del QW M21. Así pues, a medida que los electrones se van deslocalizando, son atrapados rápidamente por centros de recombinación no radiativos, de forma que las recombinaciones que contribuyen a la PL a medida que la temperatura aumenta son de electrones cada vez más localizados, es decir, aquellos con menor energía. Esta suposición sobre el grado de localización que tiene cada QW, será corroborada en la siguiente sección, en el marco del análisis de la localización de los portadores en el GINA.

El FWHM del pico de la PL en función de la temperatura del pozo M21 con y sin recocido, se puede observar en la Figura 4.9. Vemos que los valores varían muy poco en todo el rango de temperatura. Este comportamiento es similar al descrito para las muestras que presentan el denominado comportamiento “forma de S” en su energía, pero tal y como lo resaltamos en ese caso, es mucho menos pronunciado en esta muestra. Por su parte, la Figura 4.10 muestra el comportamiento del FWHM con la temperatura de uno de los QWs representativos de la serie de muestras S20, 25 y 30, dado que todos presentan las mismas características. Se observa que el valor de este parámetro oscila muy levemente para valores bajos de la temperatura y empieza a aumentar cuando ésta sobrepasa un determinado valor por efecto de la dispersión homogénea de los electrones y los huecos [58], definida en la Ecuación (2.32).

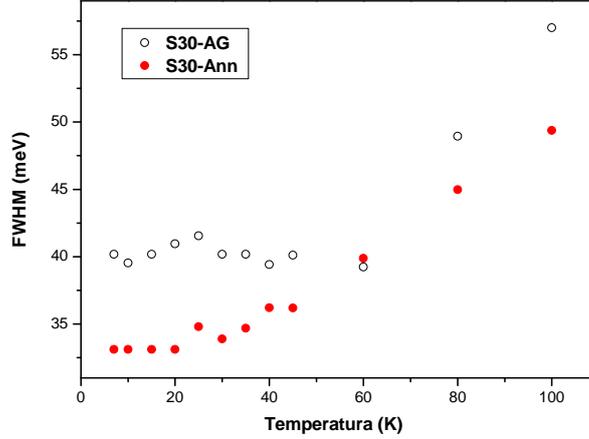


Figura 4.10: FWHMs de los picos de emisión en función de la temperatura, de una muestra representativa de la serie S.

En general, las características que presenta la luminiscencia de los pozos de GINA en función de la temperatura corresponden muy bien con las de muestras con un alto grado de localización y con una alta densidad de defectos, es decir, con un gran número de canales de recombinación no-radiativos para los pares electrón-hueco ($e-h$). Así pues, a medida que los portadores ganan energía térmica, tienen una mayor movilidad a través del material y por ende, la probabilidad de encontrarse con centros de recombinación no radiativos aumenta, disminuyendo así la intensidad de la PL dramáticamente. Esto explica por qué la intensidad de la muestra M21, que es la más homogénea según hemos visto, pese a no ser la más intensa de todas, sí es la que decae con menor rapidez, tanto antes como después del recocido. Por lo anterior, resulta complicado obtener señal de PL de las muestras a temperaturas mayores a los 150K, y es necesario la utilización de densidades de excitación muy altas para conseguirlo, lo cual impide ver efectos como la localización, por efecto del llenado de estos estados. No obstante, a baja temperatura los pozos presentan una luminiscencia muy alta, debida muy posiblemente a la localización que sufren los portadores. En la Sección 4.4, analizaremos en detalle el origen y el grado de localización de los distintos QWs y la forma en que influyen sobre él las características de cada QW y el proceso de recocido.

4.3 Análisis de las energías de emisión mediante el modelo de anticruce de bandas

En esta sección queremos hacer el estudio teórico de los resultados experimentales expuestos en las Secciones 4.1 y 4.2, mediante el modelo BAC descrito en la Sección 2.2.1. En concreto analizaremos la dependencia del parámetro C_{NM} con la concentración de In del material cuaternario. En la literatura reciente aparecen reportes contradictorios de esta dependencia, tal y como mencionamos en la Sección 2.2.1:

Algunos autores consideran que C_{NM} es constante [65–67], y otros aseguran que aumenta [31, 34] o disminuye [35] con un incremento de la concentración de In en el GINA. Queremos analizar el efecto del recocido sobre el valor de este parámetro, y tratar con esto de dar un poco más de luz al significado físico del valor de C_{NM} , aprovechando que conocemos con cierto detalle los procesos microscópicos que se desarrollan durante dicho recocido [21, 22]. Hay que tener en cuenta que el modelo BAC, aunque describe acertadamente las propiedades ópticas del GINA, es solo un modelo fenomenológico, que no incluye explícitamente los fenómenos microscópicos de los que dependen dichas propiedades y los resume todos dentro del parámetro C_{NM} .

Para estudiar el efecto que tienen sobre el parámetro C_{NM} tanto la composición como el recocido de las muestras, vamos a ajustar con el modelo BAC los resultados experimentales de la energía de la PL en función de la temperatura, que mostramos en las Figuras 4.6 y 4.7 de la Sección 4.2, dejando como único parámetro de ajuste el valor de C_{NM} . En el caso de la variación con la temperatura, la Ecuación (2.11) se convierte en:

$$E_{\pm}(T) = \frac{E_N + E_M(T) \pm \sqrt{(E_N - E_M(T))^2 + 4V_{NM}^2}}{2} , \quad (4.5)$$

haciendo la consideración de que el nivel E_N y el parámetro V_{MN} son independientes de la temperatura, tal y como lo hacen la mayoría de los autores [31, 34, 65–67], exceptuando algunas nuevas propuestas que sugieren que existe una dependencia de la energía del nivel E_N con la temperatura [35].

Como ya vimos en la Sección 2.2.1, el modelo BAC requiere el conocimiento *a priori* de la energía ($E_M(T)$) del GaInAs, con la misma concentración de In que tiene el GINA que queremos modelar. El ajuste que realizamos en la Sección anterior de los resultados del QW M21r con la Ecuación (4.4), lo utilizaremos como $E_M(T)$ para la concentración de $x = 0.21$; pero aún nos falta hallar la variación con la temperatura de esta energía, para otros valores de la concentración de In en el rango entre $x = 0.2$ y $x = 0.3$. Para ello, vamos a suponer que los valores de a_B y θ del modelo de Bose-Einstein, hallados para la concentración de $x = 0.21$, no cambian dentro del rango de concentraciones de In contemplado. Consideramos que ésta es una buena aproximación, dado que el cambio en la concentración de este elemento no es muy grande, y en todo caso resulta mucho más aproximada que usar la misma dependencia con la temperatura que tiene el GaAs, como lo hacen algunos autores [66]. De esta forma, el valor de $E_M(T)$ tendrá los mismos valores de a_B y θ para todas estas concentraciones, mientras que el valor de E_0 , asumiremos que cambiará de la misma forma que lo hace el *gap* del material ternario (Ecuación (4.2)). De esta forma, la Ecuación para el valor de E_0 vendrá dada por:

$$E_0(x) = 1.3477 - 1.337(x - 0.21) + 0.27(x^2 - 0.0441) \text{ (eV)} , \quad (4.6)$$

expresión que junto a los valores de los parámetros a_B y θ del modelo de Bose-Einstein, nos permitirá tener una expresión para $E_M(T)$ en todo el rango de concentraciones y temperatura que nos interesa. Este procedimiento tiene la ventaja

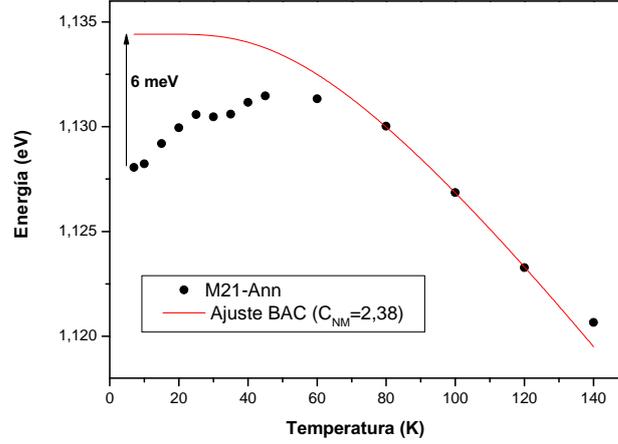


Figura 4.11: Variación con la temperatura de la energía de emisión del pozo M21 con recocido. La línea continua es el ajuste con el modelo BAC, manteniendo como único parámetro de ajuste el valor de C_{NM} .

de que trabaja con resultados experimentales para los valores de las transiciones en el pozo de $Ga_{1-x}In_xAs$.

La Figura 4.11 muestra de forma representativa, el ajuste con el modelo BAC de los datos experimentales de la energía de emisión del QW M21 en función de la temperatura. Vemos que a temperaturas bajas ($<80K$) y a causa de la localización, el modelo no reproduce los datos experimentales. Sin embargo, por arriba de este valor de temperatura, los datos obtenidos nos permiten realizar el ajuste con la Ecuación (4.5), manteniendo como único parámetro de ajuste el valor de C_{NM} . De cualquier forma, hemos comprobado que al ajustar incluyendo los valores a baja temperatura, el parámetro C_{NM} no cambia su valor en más de 0.05, por lo cual creemos que esto no introduce un gran error. Con las muestras de la serie S ocurre lo contrario, tal y como se aprecia en la Figura 4.12, pues el ajuste se debe realizar a temperaturas bajas, antes de que la energía presente el comportamiento anómalo que reportamos en la Sección 4.2, por efecto de la localización.

La Tabla 4.2 presenta los resultados obtenidos del ajuste. En primer lugar, debemos resaltar que los valores encontrados se mantienen dentro del rango que aparece en la literatura [27, 31, 33–35, 65–67]. En los resultados obtenidos, no se observa una relación clara entre el valor de C_{NM} y la concentración de In en el GINA. Creemos que esto puede deberse al aumento en su concentración de N con respecto al valor nominal, tal y como lo advertimos en la Sección 4.1. Estos cambios en la concentración de N, son ocasionados esencialmente por la fuerte dependencia que tiene la incorporación de este elemento con la temperatura del sustrato. Dado que dichos cambios generan grandes variaciones en la energía de emisión de los QWs, representan un grave problema para hacer el estudio comparativo del parámetro C_{NM} y del efecto del recocido sobre él, entre las muestras con distinta concentración de In. De igual forma, debemos recordar que el máximo de la luminiscencia de un material puede estar desplazado a baja energía con respecto

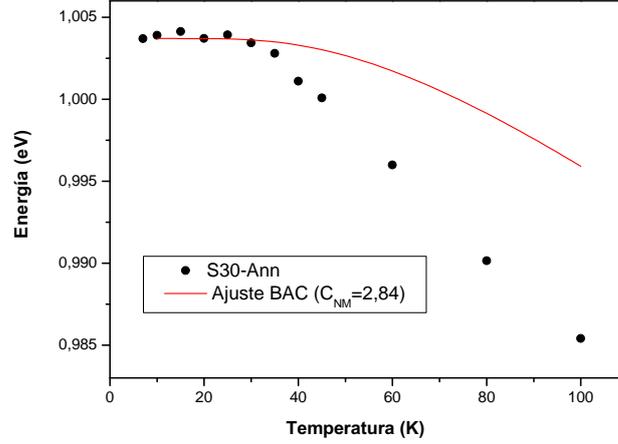


Figura 4.12: Variación con la temperatura de la energía de emisión del pozo S30 con recocido. La línea continua es el ajuste con el modelo BAC. Se observa que a temperaturas altas, el modelo no reproduce el comportamiento de la energía, por lo cual el ajuste se realizó sólo con los datos de baja temperatura (<30K).

| Muestra | C_{NM} AG | C_{NM} Ann | C_{NM} AG-Ann |
|---------|-------------|--------------|-----------------|
| S20 | 3,60 | 3,12 | 0,48 |
| M21 | 2,57 | 2,38 | 0,19 |
| S25 | 3,31 | 3,11 | 0,20 |
| S30 | 3,55 | 2,84 | 0,71 |

Tabla 4.2: Valores del parámetro C_{NM} calculado a partir de los ajustes con el modelo BAC, y la diferencia entre el valor antes y después del recocido térmico. Las muestras están ordenadas de menor a mayor concentración de In.

del máximo de la absorción que da el valor real de la energía de la transición. Para el caso del GINA hay valores reportados del llamado corrimiento Stokes hasta de 31 meV [59], que impiden conocer con certeza el valor real de la energía e introducen un error extra en el estudio.

Finalmente queremos verificar que la inconsistencia de los valores de C_{NM} hallados con los ajustes no sea ocasionada por el estrecho rango de temperatura en el disponemos de datos experimentales de la energía. Para realizar dicha verificación, vamos a simular con la expresión del modelo BAC que usamos en nuestros ajustes, la energía en función de la temperatura de una muestra de GINA con $x = 0.2$ y $y = 0.015$. Emplearemos tres valores distintos del parámetro C_{NM} , que abarcan casi por completo el rango de valores que se reporta para dicho parámetro en materiales con concentraciones de In similares a las nuestras de este estudio [33]. La Figura 4.13 muestra el desplazamiento que predice el modelo para la energía de la emisión del QW con la temperatura, para los tres valores distintos del parámetro de acoplamiento C_{NM} (\square : $C_{NM} = 2.5$; \circ : $C_{NM} = 3.0$; ∇ : $C_{NM} = 3.5$). Igualmente se observa en la figura, el desplazamiento de la energía del QW M21r³.

³Calculado hasta 300K, a partir de los resultados del ajuste con la expresión de Bose-Einstein

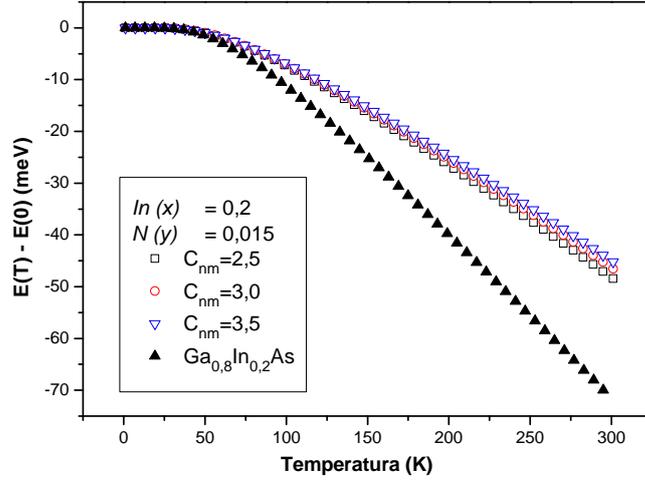


Figura 4.13: Variación que sufre con la temperatura, la emisión de los QWs de $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{As}$ y de $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{N}_{0,015}\text{As}_{0,985}$ simulado para los tres distintos valores de C_{NM} .

Lo primero que se debe destacar en esta figura, es la mayor estabilidad térmica que presenta la emisión predicha para el QW de GINA con respecto al QW de GaInAs, tal y como lo mencionamos en su momento en la Sección 4.2. Esto se mantiene para los tres valores de C_{NM} contemplados en la simulación. En el caso de menor estabilidad térmica ($C_{NM} = 2,5$), el corrimiento hacia menores energías del QW de GINA es solo un 68% del valor que tiene el del GaInAs, lo cual es muy favorable para un material con miras a la elaboración de láseres. En segundo lugar, esta figura nos permite ver la influencia del parámetro C_{NM} , en el comportamiento térmico de la PL que predice el modelo BAC. Vemos que la variación con la temperatura predicha por el modelo, no se modifica drásticamente con el cambio del valor de este parámetro, y que el resultado final cambia en menos de 2 meV de un valor a otro de C_{NM} , que resultan insignificantes comparados con el cambio de ~ 60 meV que ocasiona esta misma variación, en el valor absoluto de la emisión. Por esta razón, consideramos que la inconsistencia de los valores hallados para C_{NM} , no se deben a la falta de datos en un rango más amplio de temperaturas, sino a la incertidumbre en la concentración de N debida a la inhomogeneidad del material, y al corrimiento Stokes que presenta la señal de PL con respecto a la energía de la transición; tal y como habíamos sugerido inicialmente.

Aunque no obtuvimos el resultado esperado de este estudio, creemos que la propuesta sigue siendo válida e interesante por los argumentos propuestos al inicio de esta sección, pero debemos complementar el estudio con un análisis composicional de las muestras, y emplear otra técnica de caracterización que esté basada en la absorción del material, como la fotorreflectancia o la PL excitada, y no en la emisión como la PL para poder tener las energías reales sin el error implícito que imprime el corrimiento Stokes.

de los datos experimentales

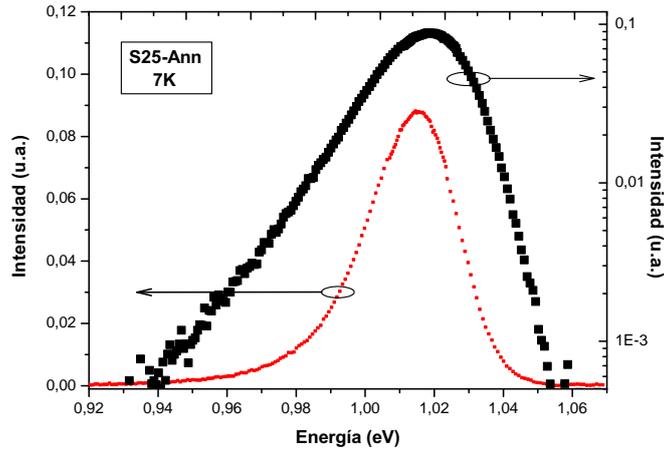


Figura 4.14: Espectro típico de las muestras de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ estudiadas, tomado a 7K. La intensidad del mismo espectro se presenta en una escala normal (eje izquierdo) y en una escala logarítmica (eje derecho) para resaltar la asimetría que presenta.

4.4 Estudio de la localización en los pozos cuánticos de GaInNAs

Como hemos mencionado en las secciones anteriores, las características que presentan la forma de los espectros de PL y su comportamiento con la temperatura sugieren que los QWs estudiados en este trabajo presentan un alto grado de localización. Ello ha sido sugerido para otros QWs fabricados con nitruros diluidos, como GaNAs [68], GaInNAsSb [69] y GINA [33, 59, 64]. Por esta razón, en esta sección vamos a realizar un estudio más detallado de dicha localización en nuestras muestras, para determinar cuál es su origen y el grado en el que aparece en cada uno de los QWs estudiados.

La forma que exhiben los espectros de PL tomados a baja temperatura en todas las muestras estudiadas es como el que se observa en la Figura 4.14. En esta figura presentamos el espectro de la muestra S25-Ann tomado a 7K, tanto en escala normal como en una escala semilogarítmica que resalta su asimetría. Se observa una caída rápida de la intensidad de tipo gaussiano en la zona de altas energías, y una caída lenta con forma de línea exponencial para la cola de bajas energías. La característica que exhibe el espectro a altas energías se debe al desorden del material, generado en la distribución de las cuatro elementos; mientras que la caída exponencial de la zona de bajas energías se asocia con la localización de los portadores que se están recombinando. Esta localización se atribuye con frecuencia, a pequeños cambios en el espesor de los pozos y a variaciones locales de la concentración y de la configuración de enlaces del nitrógeno, que originan fluctuaciones en el borde de la banda de conducción. Veremos entonces a cuál de estas causas se debe la localización en nuestras muestras.

Un resultado experimental que hemos obtenido, y que respalda la hipótesis que

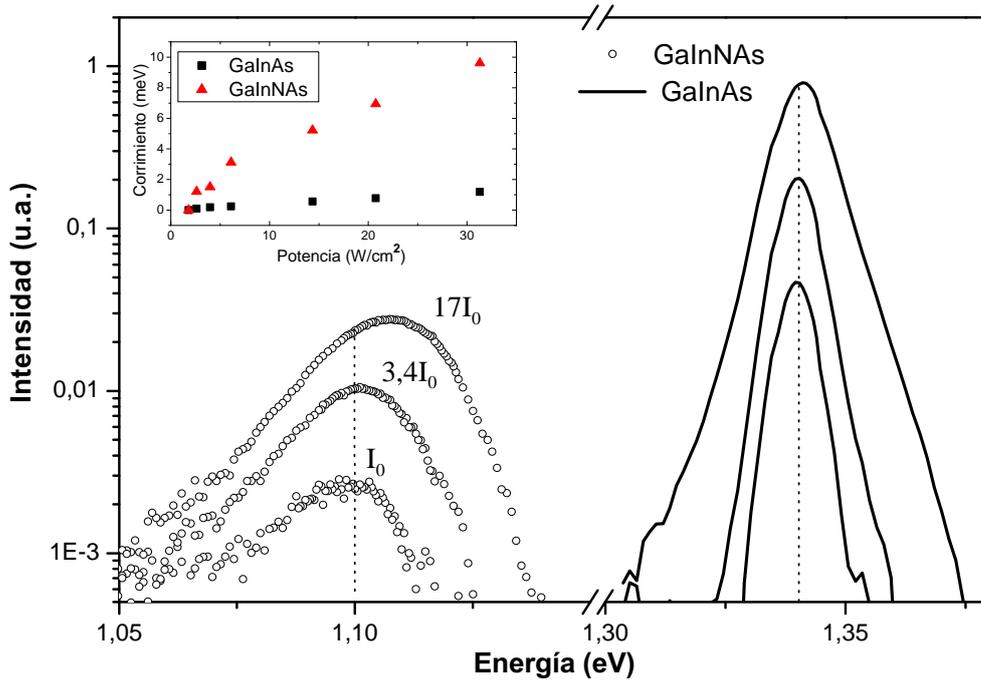


Figura 4.15: Espectros de los QW M21r y M21 tomados a 7K. La potencia I_0 equivale a 1.8 W/cm^2 . El inset muestra el corrimiento en meV que sufre el máximo de la PL con el aumento de la potencia de excitación.

atribuye al nitrógeno la localización de los portadores, se puede ver en la Figura 4.15. En ésta se observan los espectros de PL de los pozos cuánticos S21r-AG y S21-AG respectivamente, tomados con tres potencias distintas: I_0 , $3.7I_0$ y $17I_0$; donde I_0 equivale a 1.8 W/cm^2 . Se observa en primer lugar que la emisión del QW ternario que empleamos como referencia, tiene una forma de línea simétrica que ajusta perfectamente a una forma de línea gaussiana, tal y como se espera para un QW de una aleación de este tipo. Por otra parte y más concluyente aún, resulta el hecho de que la emisión del QW de GINA se desplace hacia mayores energías con el aumento de la potencia, mientras que la emisión del pozo cuántico del ternario permanece constante. Este corrimiento se puede atribuir al llenado de los estados localizados a medida que se aumenta la densidad de excitación, descartando la contribución debida a campos piezoeléctricos, dado que la densidad de excitación se mantiene siempre en valores bajos [59]. Lo anterior nos lleva a afirmar que la localización de los electrones está asociada esencialmente a la presencia de nitrógeno en el material, como ya ha sido sugerido previamente por otros autores [57, 59], y no a las variaciones en el espesor de los pozos.

Para la determinación del grado de localización de los electrones en cada una de las distintas muestras hemos utilizado un modelo descrito en la Referencia [70], que ya ha sido usado con anterioridad para este fin en el GINA y en otros nitruros diluidos [33, 68, 69]. En este modelo, se considera que la forma exponencial de la

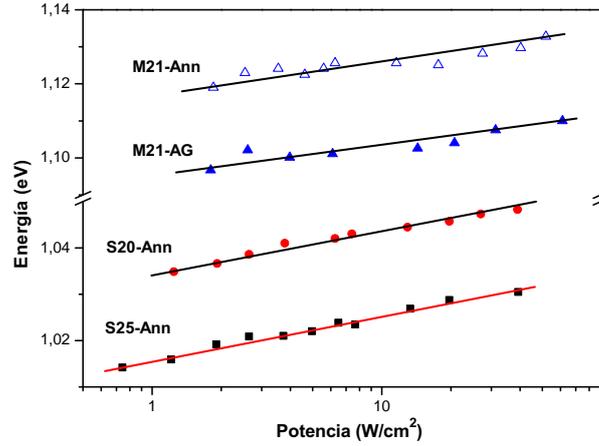


Figura 4.16: Energía de la PL a 7K en función de la densidad de excitación, en las muestras S20-Ann, S25-Ann y M21-AG y Ann. Las líneas continuas sirven de guía para el ojo.

zona de bajas energías del espectro refleja la densidad de estados en esta región generada por las fluctuaciones en la banda de conducción del material, esto es:

$$\rho(E) \propto \exp\left(\frac{E}{E_p}\right) . \quad (4.7)$$

de forma que un ajuste exponencial de la caída de la emisión deberá darnos el valor característico de energía del parámetro E_p , denominado potencial de localización. Al emplear este modelo para la determinación del potencial, implícitamente estamos considerando que toda la emisión proviene de estados localizados [70]. Esta hipótesis puede respaldarse con los resultados mostrados en la Figura 4.16. En ésta, se observa el corrimiento del máximo de la PL de tres muestras con el aumento de la densidad de excitación, en un rango que incluye, y sobrepasa, la densidad que fue usada en las medidas mostradas hasta ahora, y en las que serán analizadas para determinar los potenciales. Vemos que en todo el rango la energía continúa aumentando a medida que aumenta la potencia, con lo cual se confirma que no se ha dado un efecto de saturación de los estados localizados en este rango de densidades de excitación y que, por lo tanto, la PL de los QWs que medimos proviene de dichos estados. Esta hipótesis también se refuerza con los resultados en función de la temperatura mostrados en la sección anterior, donde pudimos ver comportamientos que se relacionan generalmente con muestras que presentan un alto grado de localización. Un ejemplo de esto es el rápido corrimiento hacia el rojo que sufren la emisión de algunas muestras con el aumento de la temperatura (Fig. 4.8).

En la Figura 4.17 se muestra de forma representativa uno de los espectros de PL tomados a 7K, y el ajuste realizado con el modelo descrito anteriormente. La Tabla 4.3 resume los resultados obtenidos, y presenta algunos datos publicados en la literatura para el GINA y para otros materiales afines a él, calculados usando este mismo método. De los valores obtenidos, vemos que las muestras con recocido

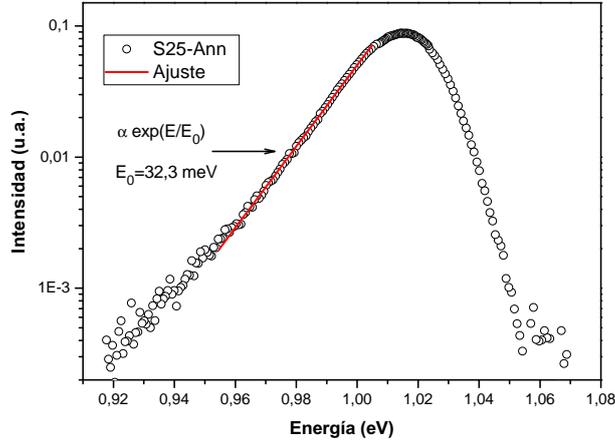


Figura 4.17: Espectro de PL tomado a 7K y el ajuste exponencial realizado para determinar el valor del potencial de localización.

térmico tienen un valor del potencial muy similar entre sí, con excepción de la muestra M21 que tiene un valor mucho menor que las demás. Lo mismo ocurre para las muestras sin recocido. En todos los casos vemos que el recocido térmico reduce los potenciales de localización entre 10 y 16 meV aproximadamente, es decir, una reducción que en porcentaje es igual para todas las muestras ($\sim 30\%$). Los resultados numéricos obtenidos para los potenciales son consistentes con el comportamiento de la energía de la PL en función de la temperatura (Figura 4.8), pues tal y como habíamos sugerido en ese momento, las muestras de la serie S presentan un potencial de localización mayor que la muestra M21. Así mismo, los resultados son consistentes con los valores del FWHM de las muestras (Tabla 4.1), pues la muestra más homogénea (M21), es decir, la que tiene un valor de su FWHM más bajo, es la que presenta un menor potencial de localización, mientras que las muestras de la serie S que tienen unos FWHMs mayores que la M21 y muy similares entre sí, exhiben unos mayores potenciales de localización, con valores muy cercanos entre ellas.

Concluimos de los valores obtenidos para los potenciales de localización y de su disminución con el proceso de recocido, que no existen cambios significativos entre las distintas muestras de la serie S, pero sí con respecto a la muestra M21. Este hecho nos reafirma que la localización de las muestras no se debe a la presencia de In en el material. Por otra parte, el hecho de que no exista ninguna relación entre la disminución del potencial y el corrimiento hacia mayores energías de la PL generado por el recocido (Tabla 4.1), que sabemos se debe al cambio en la configuración de enlaces del N, nos lleva a concluir que la localización no se debe a diferencias en la configuración de enlaces de este elemento como fue propuesto por Kim *et.al.* [21].

Descartada la hipótesis de la configuración de enlaces, consideramos que la localización debe tener su origen en pequeños gradientes locales de la concentración del N, que se pueden minimizar por un mejor control del proceso de crecimiento,

| Muestra | E_p AG | E_p Ann | disminución (%) | Ref. |
|--|----------|-----------|-----------------|------|
| M21 | 31.1±0.4 | 20.7±0.2 | 33.4 | |
| S20 | 49.1±1.1 | 32.6±0.3 | 33.6 | |
| S25 | 46.0±0.5 | 32.3±0.2 | 29.8 | |
| S30 | 48.5±1.5 | 33.8±0.1 | 30.3 | |
| GaIn _{0.2} N _{0.018} As | 39.5 | | | [33] |
| GaIn _{0.25} N _{0.018} As | 39.5 | | | [33] |
| GaIn _{0.3} N _{0.01} As | 49 | | | [33] |
| GaIn _{0.3} N _{0.018} As | 45.4 | | | [33] |
| GaN _{0.015} As | 60 | | | [68] |
| GaIn _{0.41} N _{0.028} AsSb _{0.03} | | 17 | | [69] |

Tabla 4.3: Potenciales de localización en meV obtenidos con el procedimiento descrito previamente [70]. Se muestran también algunos valores de potenciales reportados para este material y para otros afines, usando este mismo procedimiento.

y/o por el proceso de recocido térmico. La primera forma de reducir los potenciales explica las diferencias entre los valores de E_p obtenidos para las muestras de la serie S y la muestra M21, mientras que la segunda forma explica la disminución de este potencial con el recocido. Así pues, una mayor homogeneidad de las muestras, que se evidencia en la disminución de los valores del FWHM, se traduce en una reducción de los gradientes de composición, lo que a su vez disminuye el valor de E_p .

Finalmente, podemos concluir que la localización en el GINA, se debe a pequeñas variaciones en la concentración de nitrógeno, que generan fluctuaciones en la banda de conducción del material, debido a la fuerte influencia que ejerce este elemento sobre ella [21, 22]. Se puede descartar que la localización se esté dando en la banda de valencia, dado que el nitrógeno no afecta significativamente esta banda [30]. Cabe esperar que la dinámica de la recombinación que da lugar a la PL en nuestros QWs se vea alterada por esta localización de los electrones, y cambie con respecto a la del QW M21, que tal y como vimos en la Figura 4.15, presenta indicios de tener una localización significativamente menor.

4.5 Estudio de la magnetofotoluminiscencia

En esta sección, vamos a analizar los resultados obtenidos de las medidas de MPL hechas a los QWs M21r y M21, con el ánimo de aclarar si la localización que presentan los QWs de GINA, originada por la presencia de N, modifica de alguna manera la naturaleza de la recombinación que da lugar a la PL que hemos medido. Por conveniencia, el campo magnético en estas medidas ha sido aplicado en la geometría de Faraday, logrando así un confinamiento total de los electrones y de los huecos como se explicó en la Sección 2.3.1.

Las Figuras 4.18(a) y 4.18(b) muestran, para algunos valores representativos del campo, los espectros de MPL tomados a los QW M21-Ann y M21r, a una

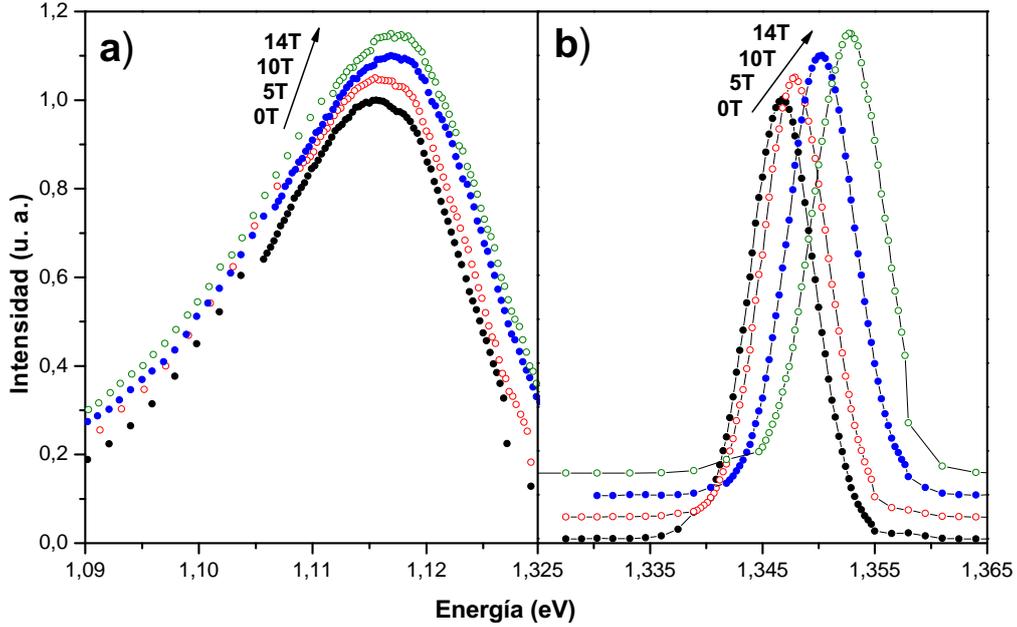


Figura 4.18: Espectros de MPL de los QWs a) M21 y b) M21r, tomados con distintos valores del campo magnético (0T, 5T, 10T y 14T). Dado que la escala de energía para ambas figuras es la misma, el mayor corrimiento observado en el pico del QW M21r es real.

temperatura de 15K. En la Figura 4.18(a), sólo se muestra una parte de los espectros, para hacer más fácilmente visible el efecto del campo sobre ellos. Es evidente que la PL de ambos pozos se desplazan hacia mayores energías a medida que la intensidad del campo aumenta, pero dado que la escala de energía es igual para ambas figuras, el corrimiento más pronunciado se observa en la emisión del QW ternario.

En la Figura 4.19 se resumen los resultados del corrimiento que sufre el máximo de la PL de ambos pozos. Se observa que este corrimiento en el QW del ternario no es lineal, lo cual se asocia a la naturaleza excitónica de la emisión; que tiene esta forma por la competencia entre la energía de ligadura del excitón, y su energía ciclotrónica dentro del campo. Por otra parte, el corrimiento de la PL del QW de GINA es lineal y mucho menor que el anterior, lo que nos indicaría que la PL del GINA a baja temperatura, no se origina por una recombinación excitónica como en el ternario y como afirman algunos autores [57, 67, 71, 72]. Esta PL debe provenir de la recombinación de electrones y huecos libres o con uno de los dos portadores localizados, tal y como lo indicaban los resultados de PL en función de la temperatura y de la densidad de excitación mostrados en las secciones anteriores, y como ha sido sugerido anteriormente para QWs de GaNAs [73] y también de GINA [74].

Hemos visto que las muestras presentan un alto grado de localización de los electrones en la banda de conducción, generado por el N; y por otra parte, se sabe que la incorporación de N en el GaInAs y más específicamente la deformación

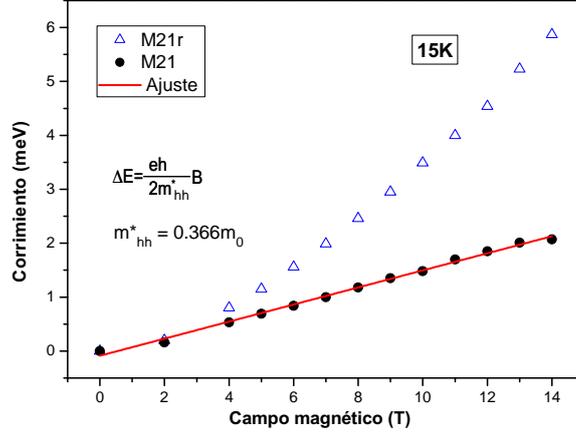


Figura 4.19: Corrimiento del máximo de la PL en función de la intensidad de campo magnético, de los pozos M21r y M21.

compresiva de la red que origina, recupera en parte la parabolicidad de la banda de valencia del ternario [33]. Por lo anterior, podemos considerar que el electrón está completamente localizado (su masa efectiva es infinita), y que la banda de huecos es parabólica. Así, a partir de la Ecuación (2.25) mostrada en la Sección 2.3.1, podemos obtener la siguiente expresión para el corrimiento diamagnético, que nos permitirá ajustar los resultados experimentales:

$$\Delta E = (e\hbar/2m_{hh}^*) B \quad , \quad (4.8)$$

donde e es la carga del electrón, B es la intensidad del campo en teslas y m_{hh}^* es la masa efectiva del hueco pesado en el plano perpendicular a la dirección del campo magnético.

Así pues, del ajuste de nuestros resultados de corrimiento en el QW M21, mostrado en la Figura 4.19, obtuvimos un valor de $m_{hh}^* = 0.366m_0$, donde m_0 es la masa del electrón en el vacío. Este valor es mucho mayor al reportado en la Referencia [74], que es de $\simeq 0.1m_0$ para la misma concentración de In de la muestra M21. Para verificar los resultados, calculamos el valor de m_{hh}^* usando el procedimiento habitual de interpolación lineal entre la masa de los cuatro binarios conexos, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} m_{hh}^*(Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y}) &= xym_{hh}^*(InN) + x(1-y)m_{hh}^*(InAs) \\ &+ (1-x)ym_{hh}^*(GaN) \\ &+ (1-x)(1-y)m_{hh}^*(GaAs) \quad , \end{aligned} \quad (4.9)$$

y usamos los valores reportados en la literatura para las masas de los binarios [75, 76], que se muestran en la Tabla 4.4. Con este cálculo, obtuvimos un valor de $0.354m_0$ para m_{hh}^* , es decir, una desviación de sólo 3.4% con respecto al que encontramos con el ajuste. Este hecho nos lleva pensar, que considerar que el

| Parámetro | GaAs | InAs | GaN | InN |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| m_{hh}^* | 0.350 | 0.333 | 0.855 | 0.833 |

Tabla 4.4: Valores de la masa de los huecos pesados en la dirección [001] de los binarios GaAs, InAs, InN y GaN. Esta dirección es perpendicular al campo magnético, que fue aplicado en la dirección de crecimiento [100].

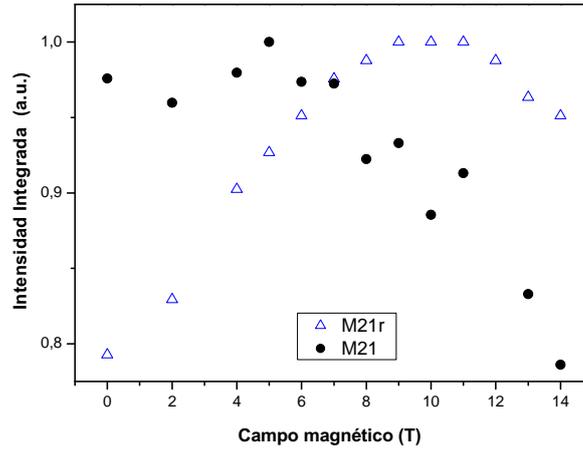


Figura 4.20: Intensidad integrada de la PL en función del campo magnético aplicado. Para facilitar la comparación, las intensidades han sido normalizadas, lo que equivale a multiplicar por 1.5 la intensidad del QW M21

electrón está completamente localizado en la banda de conducción, es una buena aproximación a lo que sucede realmente en el material a baja temperatura.

Para tratar de dar más luz sobre este hecho, vamos a analizar la intensidad integrada de la señal de PL de los dos QWs, en función de la intensidad del campo, que se muestra en la Figura 4.20. Podemos ver que la intensidad del QW M21r, aumenta a medida que lo hace el campo magnético, hasta un valor cercano a los 10T. Este fenómeno se debe a la compresión de la función de onda del excitón generada por el campo, la cual aumenta la eficiencia en la recombinación, tal y como ha sido reportado previamente [41]. Por otro lado vemos que la intensidad de la PL del QW M21 no aumenta, lo que reafirma la idea de que la transición no es excitónica, puesto que de ser así, deberíamos haber visto un aumento en la intensidad. Ambos pozos muestran un decaimiento de la intensidad, cuando el campo supera un determinado valor (12T para el M21r y 7T para el M21). Hasta ahora, no tenemos claridad de que pueda estar originando este comportamiento, pero dado que los espectros fueron tomados al mismo tiempo, el hecho de que la disminución aparezca para intensidades de campo distintas descarta la posibilidad de que se deba a condiciones experimentales.

Así pues, consideramos que los resultados mostrados aportan la información suficiente para concluir que la recombinación que da origen a la PL de los QWs de GINA estudiados, es de tipo libre a ligado y no de carácter excitónica. Por otra

parte, el valor de la masa m_{hh}^* obtenido del ajuste con la Ecuación (4.8), sumado a los reportes sobre la escasa influencia del N en la banda de valencia del ternario GaInAs, nos lleva a afirmar que en nuestros QWs de GINA, la recombinación ocurre entre huecos libres y electrones localizados en fluctuaciones de la banda de conducción, generadas por inhomogeneidades en la concentración de N de las muestras.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo hemos presentado y analizado las medidas de PL realizadas a QWs de GaInNAs/GaAs, variando su temperatura y la densidad de excitación, así como aplicando un campo magnético intenso paralelo a la dirección de crecimiento. Después de estos estudios, hemos llegado a las siguientes conclusiones:

- Los QWs de GINA estudiados presentan una alta densidad de centros de recombinación no-radiativos, que hace imposible medir su PL a altas temperaturas bajo condiciones de baja excitación. Estos centros están relacionados con la incorporación de N en el material y su densidad se reduce mediante el tratamiento de recocido térmico. Este tratamiento genera en nuestros QWs además de una mejora en la intensidad y una reducción del valor del FWHM de los picos de PL, un marcado corrimiento de ésta hacia energías más altas, al igual que ocurre en otros QWs fabricados con este mismo material. Observamos que este corrimiento es distinto para cada muestra, pese a que el proceso de recocido es igual para todas y que no guarda relación con el contenido de In.
- Los espectros de todos los QWs estudiados presentan, tanto en su forma de línea como en su dependencia con la temperatura y con la densidad de excitación, características que indican que existe un alto grado de localización. Según nuestros resultados, esta localización se debe a inhomogeneidades en la concentración de N en el material, y no a las distintas configuraciones en los enlaces del N, ni a variaciones en el espesor de los pozos como ha sido sugerido en otros trabajos. Los valores calculados a partir de la caída de la luminiscencia en la zona de baja energía, revelan que el recocido disminuye en un 30% los potenciales de localización y que estos no dependen de la concentración de In del material en el rango empleado en este estudio ($0.2 \leq x \leq 0.3$).
- Las mediciones realizadas en este trabajo a los pozos cuánticos, no nos dan la suficiente información para relacionar los parámetros del modelo fenomenológico BAC con los procesos microscópicos que tienen lugar en el interior del material y que le dan sus particulares propiedades ópticas. No obstante, es interesante desarrollar este estudio dada la poca información y

a las contradicciones que hemos visto en la literatura sobre este parámetro. Para esto es necesario utilizar técnicas complementarias a las utilizadas en este trabajo, que nos permitan conocer con certeza la composición y la energía real de la transición en el punto de medida.

- Finalmente, analizando las medidas de magneto-fotoluminiscencia realizadas a un QW de GINA y otro de GaInAs, ambos con la misma concentración de In, hemos observado que la transición que da origen a la emisión en los QWs de GINA a baja temperatura no es de naturaleza excitónica, a diferencia del caso del QW de GaInAs, si no que proviene de la recombinación de electrones localizados en las fluctuaciones de la banda de conducción con huecos libres en la banda de valencia. La masa efectiva de los huecos pesados del QW de GINA, calculada a partir del ajuste de los resultados del corrimiento de la luminiscencia en función del campo magnético empleando modelo simplificado que considera al electrón completamente localizado, coincide bastante bien con la masa calculada a partir de la interpolación lineal de los valores de esta masa en los binarios. Ello sugiere que considerar al electrón completamente localizado en las fluctuaciones de la banda de conducción, es una buena aproximación.

Este trabajo fue presentado en la XVIII International conference on physics of semiconductors (ICPS) en Viena, en el mes de Julio of 2006. El trabajo fue publicado en las memorias de dicho evento:

- J. Segura, N. Garro, A. Cantarero, J. Miguel-Sánchez, A. Guzmán, and A. Hierro. Photoluminescence and Magnetophotoluminescence Studies in GaInNAs/GaAs Quantum Wells. AIP Conf. Proc. 893, 425 (2007).

<http://link.aip.org/link/?APCPCS/893/425/1>

Bibliografía

- [1] S. Nakamura, T. Mukai y M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687 (1994).
- [2] S. Nakamura, S. Pearton y G. Fasol, *The blue laser diode* (Springer, Berlin Heidelberg, 2000).
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku y Y. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74 (1996).
- [4] Markus Weyersa y Michio Sato, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1396 (1994).
- [5] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa y S. Nagahama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L797 (1995).
- [6] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada y T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L1332 (1995).
- [7] S. Francoeur, G. Sivaraman, Y. Qiu, S. Nikishin y H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1857 (1998).
- [8] E. V. K. Rao, A. Ougazzaden, Y. Le Bellego y M. Juhel, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1409 (1998).
- [9] I. A. Buyanova, G. Pozina, P. N. Hai, N. Q. Thinh, J. P. Bergman, M. Chen, H. P. Xin y C. W. Tu, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2325 (2000).
- [10] W. G. Bi y C. W. Tu, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1608 (1997).
- [11] L. H. Li, Z. Pan, W. Zhang, Y. W. Lin, Z. Q. Zhou y R. H. Wu, *J. Appl. Phys.* **87**, 245 (2000).
- [12] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki y Y. Yazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1273 (1996).
- [13] H. P. Xin y C. W. Tu, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2442 (1998).
- [14] L. H. Li, Z. Pan, W. Zhang, Y. W. Lin, X. Y. Wang, R. H. Wu, *J. Crys. Growth* **227**, 527 (2001).
- [15] Z. Pan, T. Miyamoto, D. Schlenker, F. Koyama y K. Iga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1012 (1999).
- [16] T. Miyamoto, K. Takeuchi, T. Kageyama, F. Koyama y K. Iga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 90 (1998).

- [17] N. Tansu, A. Quandt, M. Kanskar, W. Mulhearn y L. J. Mawst, *J. Appl. Phys.* **83**, 18 (2003).
- [18] A. Dussaigne, B. Damilano, N. Grandjean y J. Massies, *J. Crys. Growth.* **251**, 471 (2003).
- [19] C. Renard, X. Marcadet, J. Massies, I. Prévot, R. Bisaro y P. Galtier, *J. Crys. Growth.* **259**, 69 (2003).
- [20] B. Damilano, J. Barjon, J.-Y. Duboz, J. Massies, A. Hierro, J.-M. Ulloa y E. Calleja, *J. Appl. Phys.* **86**, 071105 (2003).
- [21] K. Kim y A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2609 (2001).
- [22] P. J. Klar, H. Grüning, J. Koch, S. Schäfer, K. Volz, W. Stolz, W. Heimbrod, A. M. Kamal Saadi, A. Lindsay, and E. P. O'Reilly, *Phys. Rev. B* **64**, 121203 (2001).
- [23] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory, Vol. 2 de Springer series in Solid State Sciences* (Springer, Berlin Heidelberg, 1978).
- [24] M. Cardona, *Modulation Spectroscopy, supl. 11 de Solid State Physics* (Academic Press, New York, 1969).
- [25] O. Kane, *J. Phys. Solids* **1**, 82 (1957).
- [26] O. Kane, *Semiconductors and Semimetals, Vol 1* (Academic Press, New York, 1966).
- [27] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson y S.R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1221 (1999).
- [28] P. Perlin, P. Wisniewski, C. Skierbiszewski, T. Suski, E. Kaminska, S.G. Subramanya, E.R. Weber, D.E. Mars y W. Walukiewicz, *J. Appl. Phys.* **76**, 1279 (2000).
- [29] W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, H.P. Shin y C.W. Tu, *Phys. Status solidi (b)* **223**, 75 (2001).
- [30] E.P. O'reilly y A. Lindsay, *Phys. Status solidi (b)* **216**, 131 (1999).
- [31] R.J. Potter, N. Balkan, X. Marie, H. Carrère, E. Bedel y G. Lacoste, *Phys. Status solidi (a)* **187**, 623 (2001).
- [32] A. Lindsay y E.P. O'Reilly, *Solid State Commun.* **112**, 443 (1999).
- [33] R.J. Potter y N. Balkan, *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, 3387 (2004).
- [34] H. Carrère, X. Marie, J. Barrau, T. Armand, S. Ben Bouzid, V. Sallet y J.C. Harmand, *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, 3215 (2004).

- [35] M. Hetterich, A. Grau, A. Yu Egorov y H. Riechert, *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, 3151 (2004).
- [36] R. Dingle, W. Wiegmann y C.H. Henri, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 827 (1974).
- [37] L.L. Chang, L. Esaki y R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 494 (1973).
- [38] G. Bastard, *Phys. Rev. B* **24**, 5693 (2001).
- [39] P.Y. Yu y M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1996).
- [40] A. Cross, *Tesis de Doctoral* (Universidad de Valencia, 1994).
- [41] G. Baldassarri, A. Polimeni, F. Masia, M. Capizzi, D. Gollub, M. Fisher y A. Forchel, *Phys. Rev. B* **67**, 233304 (2003).
- [42] L. Pavesi y M. Guzzi, *J. Appl. Phys.* **75**, 4779 (1994).
- [43] J.W. Orton y P. Blood, *The Electrical Characterization of Semiconductors: Measurement of Minority Carrier Properties* (Academic, London, 1990).
- [44] A.S. Grove, *Physics and Technology of Semiconductors Devices* (Wiley, New York, 1967).
- [45] T. Schmidt, K. Lischka y W. Zulehner, *Phys. Rev. B* **45**, 8989 (1992).
- [46] L. Royer. *Bull Soc. Fr. Miner*, **51**, 7 (1928).
- [47] A. Cho, J. Arthur, *Prog. Solid State Chem.* **10**, 157 (1975).
- [48] J. Hernando, *Tesis Doctoral* (Universidad Politécnica de Madrid, 2002).
- [49] J. Miguel-Sánchez, *Tesis Doctoral* (Universidad Politécnica de Madrid, 2006).
- [50] J. Miguel-Sánchez, A. Guzmán, J.M. Ulloa, A. Hierro y E. Muñoz, *Phys. E* **23**, 356 (2004).
- [51] C.S. Peng, H.F. Liu, J. Konttinen y M. Pessa, *J. Crys. Growth.* **278**, 259 (2005).
- [52] Sarah Kurtz, J. Webb, L. Gedvilas, D. Friedman, J. Geisz, J. Olson, R. King, D. Joslin, y N. Karam, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 748 (2001).
- [53] V. Lordi, H.B. Yuen, S.R. Bank, M.A. Wistey, J.S. Harris y S. Friedrich, *Phys. Rev. B* **71**, 125309 (2005).
- [54] R. Duca, G. Ceballos, C. Nacci, D. Furlanetto, P. Finetti, S. Modesti, A. Cristofoli, G. Bais, M. Piccin, S. Rubini, F. Martelli, y A. Franciosi, *Phys. Rev. B* **72**, 075311 (2005).
- [55] K. Unoa, M. Yamadaa, I. Tanakaa, O. Ohtsukia, T. Takizawa, *J. Crys. Growth.* **278**, 214 (2005).

- [56] J. Wagner, K. Köhler, P. Ganser y M. Maier, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 748 (2001).
- [57] Q.X. Zhao, S.M. Wang, Y.Q. Wei, M. Sadeghi, A. Larsson y M. Willander, *Phys. Lett. A* **341**, 297 (2005).
- [58] M.A. Pinault y E. Tournié, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1562 (2001).
- [59] H.D. Sun, M. Hetterich, M.D. Dawson, A. Yu Egorov, D. Bernklau y H. Riechert, *J. Appl. Phys.* **92**, 1380 (2002).
- [60] T.H. Chen, Y.S. Huang, D.Y. Lin y K.K. Tiong, *J. Appl. Phys.* **96**, 6298 (2004).
- [61] T. Takagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **17**, 1813 (1978).
- [62] Y.P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
- [63] L. Viña, S. Logothtidis y M. Cardona, *Phys. Rev. B* **45**, 1979 (1984).
- [64] A. Hierro, J.M. Ulloa, J.M. Chauveau, A. Trampert, M.A. Pinault, E. Tournié, A. Guzmán, J.L. Sánchez-Rojas y E. Calleja, *J. Appl. Phys.* **94**, 2319 (2003).
- [65] Y.N. Qiu y J.M. Rorison, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 081111 (2005).
- [66] I. Suemune, K. Uesugi y W. Walukiewicz, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3021 (2000).
- [67] A. Polimeni, M. Capizzi, M. Geddo, M. Fisher, M. Reinhardt y A. Forchel, *Phys. Rev. B* **63**, 195320 (2001).
- [68] I.A. Buyanova, W.M. Chen, G. Pozina, J.P. Bergman, B. Monemar, H.P. Xin y C.W. Tu, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 501 (1999).
- [69] S.R. Bank, H.B. Yuen, M.A. Wistey, V. Lordi, H.P. Bae y J.S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 021908 (2005).
- [70] M. Oueslati, M. Zouaghi, M.E. Pistol, L. Samuelson, H.G. Grimmeiss y M. Balkanski, *Phys. Rev. B* **32**, 8220 (1985).
- [71] A. Hoffmann, R. Heitz, A. Kaschner, T. Lüttgert, H. Born, A.Y. Egorov y H. Riechert, *Mat. Science Engineering. B* **93**, 55 (2002).
- [72] A. Vinattieri, D. Alderighi, M. Zamfirescu, M. Colocci, A. Polimeni, M. Capizzi, D. Gollub, M. Fischer, y A. Forchel, *Phys. Stat. Sol. A* **195**, 558 (2003).
- [73] B. Q. Sun, M. Gal, Q. Gao, H. H. Tan y C. Jagadish, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4368 (2002).
- [74] A. Polimeni, F. Masia, A. Vinattieri, G. Baldassarri y M. Capizzi, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2295 (2004).
- [75] K. Ryczko y G.S. Misiewicz, *Solid State Commun.* **122**, 323 (2002).
- [76] I. Vurgaftman, J.R. Meyer y L.R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).