



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Propiedades vibracionales en el sistema (In,Ga)As

Sergi Hernández Márquez



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 3.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 3.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0. Spain License.**

# Propiedades vibracionales de compuestos basados en (In,Ga)As

Sergi Hernández Márquez



INSTITUT JAUME ALMERA

(CSIC)

BARCELONA

Mayo 2003



# Propiedades vibracionales de compuestos Basados en (In,Ga)As

Sergi Hernández Márquez

Tesis presentada para optar al título de  
Doctor en Ciencias Físicas  
Programa: Física i Tecnologia de los Materiales  
Universidad de Barcelona  
Bienio: 1998/2000

Director: Lluís Artús i Surroca  
Institut Jaume Almera (CSIC)







# ÍNDICE GENERAL

<b>1. Introducción</b>	1
<b>2. Propiedades del <math>\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}</math></b>	7
2.1. Estructura cristalina	7
2.2. Propiedades electrónicas	14
2.3. Propiedades vibracionales	19
<b>3. Espectroscopia Raman y espectroscopia infrarroja</b>	25
3.1. Aproximación semiclásica de la interacción luz-materia	26
3.2. La dispersión Raman	28
3.2.1. Aproximación cuántica al efecto Raman	31
3.2.2. El tensor Raman	33
3.2.3. Mecanismos de dispersión electrón-fonón	34
3.3. Espectroscopia infrarroja	39
3.4. Descripción del Espectrómetro Raman	42
3.5. Descripción del espectrómetro de infrarrojo	45
<b>4. Estudio por medio de espectroscopia Raman de los efectos de la implantación iónica y del subsecuente recocido en <math>\text{Si}:\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}</math></b>	51
4.1. Modos vibracionales del $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ virgen	52
4.2. $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ implantado iónicamente con Si	53
4.2.1. Muestras y condiciones experimentales	54
4.2.2. Resultados y discusión	54
4.3. Recuperación del cristal de InGaAs después de la implantación	56
4.3.1. Muestras y condiciones experimentales	57
4.3.2. Resultados y discusión	58
4.4. Efectos anómalos del recocido en $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ crecido sobre InP	62
4.4.1. Muestras y condiciones experimentales	63
4.4.2. Resultados y discusión	63

<b>5. Acoplamiento fonón LO–plasmón</b>	75
5.1. Acoplamiento fonón LO–plasmón en compuestos binarios III-V	75
5.2. Acoplamiento fonón LO–plasmón en compuestos ternarios III-V	80
5.3. Acoplamiento fonón LO–plasmón en InGaAs tipo $n$	83
5.3.1. Resultados experimentales	84
5.3.2. Modelo teórico	88
5.3.3. Evolución de los modos acoplados LO–plasmón en función de la densidad de carga	92
5.3.4. Determinación de la densidad de carga a partir de las medidas de dispersión Raman	95
5.3.5. Dispersión de los modos acoplados con $q$	96
5.4. Acoplamiento fonón LO–plasmón en InGaAs tipo $p$	101
5.5. Estudio de los LOPCM por medio de transmisión IR	108
5.5.1. Modos acoplados en $n$ -GaAs	112
5.5.2. Modos acoplados en $n$ -In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.47</sub> As	114
<b>6. Fonones en SAQDs formados por InAs sobre GaAs</b>	123
6.1. Estructura y morfología de SAQDs formados por In <sub><math>x</math></sub> Ga <sub>1-<math>x</math></sub> As	125
6.1.1. Crecimiento en modo Stranski-Krastanov	125
6.1.2. La deformación en SAQDs formados por InAs/GaAs y In <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> As/GaAs	127
6.1.3. Morfología de <i>self-assembled quantum dots</i> formados por InAs/GaAs y In <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> As/GaAs	130
6.2. Niveles electrónicos en SAQDs de InAs y In <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> As	133
6.2.1. Estados electrónicos de SAQDs de InAs y In <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> As	135
6.2.2. Medidas de Fotoluminiscencia	138
6.3. Fonones en SAQDs de InAs/GaAs	142
6.3.1. Espectros Raman de GaAs y de InAs en <i>bulk</i>	144
6.3.2. Determinación de las condiciones experimentales óptimas para la observación de los fonones en sistemas SAQDs de InAs/GaAs	145
6.3.3. Resultados y discusión	147
6.4. Fonones en SAQDs formados por In <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> As sobre GaAs	152
6.4.1. Resultados y discusión	152
6.5. Fonones en multicapas apiladas de SAQDs de InAs/GaAs	154
6.5.1. Descripción de las muestras y condiciones experimentales	154
6.5.2. Resultados y discusión	155
<b>7. Conclusiones</b>	165





## 1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, los semiconductores binarios III-V han sido objeto de múltiples estudios debido a sus prometedoras aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. Con la mejora de las técnicas de ingeniería de materiales se comenzó la realización de aleaciones ternarias y cuaternarias para conseguir un mejor rendimiento de estos materiales respecto a sus compuestos binarios puros. Las aleaciones ternarias basadas en arseniuro de indio y galio,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , han generado un gran interés debido a sus aplicaciones en dispositivos de comunicaciones ópticas en el rango de 1.3–1.5  $\mu\text{m}$ , donde las fibras ópticas presentan una menor dispersión y absorción. La mayor movilidad electrónica que presentan estos compuestos respecto al arseniuro de galio, GaAs, hace que sean materiales adecuados para la fabricación de transistores de efecto de campo. En particular, la aleación  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  ha sido muy utilizada debido a que presenta el mismo parámetro de red que el fosfuro de indio, y esto hace que sea posible el crecimiento de la aleación sobre él sin que presente tensiones internas y puedan ser conjuntamente implementados en dispositivos y circuitos integrados optoelectrónicos.

Los dopantes en el interior de estos materiales juegan un papel importante en sus propiedades ópticas y electrónicas. Estas impurezas pueden ser introducidas en la estructura, bien mientras se realiza el crecimiento de la misma, bien una vez crecido el material. Mediante la introducción de los dopantes en el proceso de crecimiento del compuesto a través de métodos epitaxiales se consigue una elevada activación de las impurezas, una excelente estructura cristalina y gran homogeneidad en su volumen. Por otra parte, la introducción de los dopantes una vez crecida la estructura mediante implantación iónica permite un gran control de la región y de la dosis de iones implantadas, lo que hace posible una gran reproducibilidad y flexibilidad en el proceso. Debido a las altas dosis de implantación que se emplean, la implantación iónica produce la destrucción del cristal y son necesarios tratamientos térmicos posteriores para lograr activar las impurezas introducidas y recuperar la cristalinidad del mismo, ya que ello constituye un factor determinante en sus propiedades de transporte. La espectroscopia Raman es una de las técnicas que en los últimos años ha tenido un mayor impulso y está considerada como una técnica potente, no destructiva y adecuada para la valoración de la calidad cristalina.

Independientemente del proceso utilizado para la introducción de dopantes, la pre-

sencia de carga libre en el material da lugar a modos de plasma con una frecuencia de oscilación que aumenta con la densidad de portadores. Estos modos se acoplan con el campo eléctrico producido por los modos longitudinales ópticos. En general, la frecuencia de estos modos acoplados es muy sensible a las variaciones de carga y dichas variaciones pueden ser detectadas a partir de medidas de dispersión Raman. Estudios en semiconductores binarios III-V dopados tipo  $n$  y tipo  $p$  han permitido determinar el comportamiento de los modos acoplados en estos sistemas. La utilización de la teoría clásica de fluctuación-disipación conjuntamente con una susceptibilidad adecuada del sistema ha permitido una correcta evaluación de la carga libre en sistemas binarios a partir de sus modos acoplados. El modelo de plasma que ha logrado explicar mejor los resultados experimentales obtenidos en sistemas binarios es el basado en la susceptibilidad de Lindhard-Mermin. En cuanto a los compuestos ternarios, tanto de tipo  $n$  como de tipo  $p$ , hasta la fecha se interpretaban sus modos acoplados en términos de los modos  $L_-$ ,  $L_0$  y  $L_+$  establecidos para el  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de tipo  $n$ . El modo  $L_-$  posee un comportamiento tipo plasmón para frecuencias de plasma mucho menores que la frecuencia de los modos longitudinales ópticos, mientras que el modo  $L_+$  presenta un comportamiento de tipo fonón, con una frecuencia cercana a la del modo longitudinal óptico de mayor frecuencia. En el límite opuesto, cuando la frecuencia de plasma es mucho mayor que la frecuencia de los modos longitudinales ópticos, los comportamientos y los caracteres son contrarios y el modo  $L_+$  presenta un comportamiento tipo plasmón, mientras que el modo  $L_-$  es de tipo fonón con una frecuencia que tiende asintóticamente a la frecuencia del modo transversal óptico de menor frecuencia. El modo  $L_0$  es un modo de tipo fonón para todo el rango de frecuencias de plasma, su frecuencia aumenta con la densidad electrónica y se aproxima asintóticamente a la frecuencia del modo longitudinal óptico de menor frecuencia para densidades bajas y a la frecuencia mayor de los modos transversales ópticos a densidades de carga altas.

En la última década ha habido un interés creciente sobre estructuras cuantizadas en una, dos o las tres dimensiones del espacio. Mediante la cuantización de las dimensiones espaciales, los electrones y huecos de la estructura están confinados en ciertas direcciones, por lo que la estructura de bandas presenta variaciones respecto a los compuestos en *bulk*. Una de las estructuras que ha presentado un mayor interés en los últimos años son los *quantum dots*. Estas estructuras presentan unas dimensiones de unos pocos nanómetros y los efectos del confinamiento electrónico son claramente observables, aumentando en gran medida la eficiencia de las transiciones electrónicas. Como una de las consecuencias del confinamiento, las eficiencias luminiscentes de estos sistemas son superiores a las encontradas en sistemas de *quantum wells*, lo que permite la fabricación de láseres de *quantum dots* de baja corriente umbral. Estos sistemas también son adecuados para aplicaciones

de transistores con un sólo electrón y estructuras de memorias ópticas. Es posible la creación de sistemas de *quantum dots* mediante métodos litográficos o incluidos en una matriz amorfa. Un método simple para obtenerlos es a partir del crecimiento bajo el modo Stranski-Krastanov. Este tipo de crecimiento ocurre cuando sobre ciertos semiconductores se deposita una capa de unos pocos nanómetros de otro semiconductor que presente un parámetro de red muy diferente al del sustrato. Entonces, la energía elástica acumulada produce la formación de islas de escala nanométrica sobre una estructura bidimensional del mismo material, denominada *wetting layer*. Dicho crecimiento está inducido por la deformación a la que está sometida la capa y depende de los materiales del sustrato y de la capa y de las condiciones de crecimiento. Los *quantum dots* formados por este método se les denomina *self-assembled quantum dots*. En ciertos sistemas y bajo condiciones de crecimiento adecuadas, se puede conseguir una formación de *quantum dots* de dimensiones de unos pocos nanómetros con una gran densidad superficial y una pequeña dispersión en tamaño. Consecuentemente, los efectos de confinamiento en cada *quantum dot* son similares y la emisión luminiscente del conjunto de ellos presenta una dispersión energética de tan sólo unas decenas de meV, que se refleja en la anchura del pico luminiscente. Las transiciones electrónicas radiativas dentro de los *quantum dots* están sujetas a reglas de selección y únicamente pueden ocurrir aquellas que presenten estados entre las bandas de valencia y de conducción con el mismo estado de excitación. Por otra parte, la relajación de los portadores de carga desde estados excitados sólo puede ocurrir cuando las distancias energéticas entre los niveles involucrados coincide con un múltiplo de la energía de un fonón del sistema. Mediante medidas de fotoluminiscencia ha sido posible el estudio de las transiciones radiativas de los *quantum dots* y se ha podido determinar la energía de fonones del sistema cuando participan en procesos con emisiones radiativas. No obstante, hasta la fecha existen pocos artículos dirigidos a la observación directa mediante espectroscopia Raman de los fonones en estas estructuras. Uno de los problemas que plantean estas estructuras es la pequeña sección eficaz que presentan, puesto que son estructuras de dimensiones de unos pocos nanómetros y, por lo tanto, la señal Raman procedente de ellos es escasa. Hay que tener en cuenta que mediante la dispersión Raman no es posible llevar a cabo un análisis selectivo de los *quantum dots* independizándolo del de la *wetting layer*, del sustrato o de la capa de protección, puesto que las dimensiones del haz que excita la muestra son muy superiores a las dimensiones de los *quantum dots*.

A pesar del gran número de estudios realizados y de las múltiples aplicaciones que presentan los sistemas basados en (In,Ga)As, existen diversos aspectos de este sistema que aún no son bien conocidos y, en particular, referentes a sus propiedades vibracionales. En parte esto puede ser debido a la escasa señal Raman que en general presentan los compuestos y estructuras de este sistema, lo que requiere a menudo la realización de

espectros con largos tiempos de adquisición y necesita la utilización de detectores muy sensibles. Desde hace años es bien conocido que el compuesto  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  presenta un comportamiento de dos modos para todo el rango de composición, en la que existen modos tipo InAs longitudinal y transversales ópticos y tipo GaAs longitudinal y transversales ópticos. Después de un proceso de implantación iónica, la cristalinidad del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  se ve afectada y esto repercute sobre sus propiedades vibracionales. Mediante procesos de recocidos, se puede llegar a recuperar la cristalinidad inicial del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  y activar las impurezas, lo que dará lugar a la presencia de un gas de portadores libres, cuya densidad influirá sobre las propiedades vibracionales del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .

Hasta la fecha, no se había realizado ningún estudio sistemático por medio de espectroscopia Raman acerca de la pérdida de la cristalinidad a causa de la implantación iónica en el  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ni tampoco de su posterior recuperación y activación de las impurezas. En primer lugar se presenta un estudio mediante espectroscopia Raman de los efectos producidos por la implantación iónica y su subsecuente recocido sobre la cristalinidad de la aleación  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Para las implantaciones se han utilizado iones de  $^{28}\text{Si}^+$ , porque estos son los iones más comúnmente utilizados en compuestos III-V para la creación de capas semiconductoras dopadas tipo  $n$ . Primeramente, se han estudiado por medio de espectroscopia Raman los efectos de la implantación iónica para una energía de implantación de 150 keV y distintas dosis comprendidas entre  $10^{12}$  y  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , hasta conseguir la total amorfización de la matriz de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . La progresiva destrucción de las muestras, conforme la dosis de implantación aumenta, conlleva una disminución en la intensidad Raman de los modos propios de la estructura y la relajación progresiva de las reglas de selección Raman. Seguidamente, se han estudiado los efectos de los recocidos térmicos rápidos en muestras totalmente amorfizadas por la implantación. Los recocidos que se han aplicado a las muestras se han realizado durante 10 s para diferentes temperaturas comprendidas entre 300 y 875 °C. A medida que las temperaturas de recocido aumentan, se recupera progresivamente la cristalinidad de las muestras. Para las temperaturas mayores de recocido se observa una excelente recuperación cristalina junto con la presencia de modos de plasma acoplados con los modos longitudinales ópticos del cristal, que son debidos de la activación de las impurezas de Si implantadas. Como resultado del estudio, se han podido establecer las condiciones óptimas de recocido con las que se obtienen una mejor activación eléctrica y recuperación cristalina. Después de los recocidos, se ha observado una degradación superficial en las muestras recocidas a mayor temperatura y también se ha observado la aparición de unos modos que no están asociados a modos propios de la estructura del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  ni a modos acoplados con los plasmones. Para determinar la naturaleza de los nuevos modos, se han estudiado por medio de microscopia electrónica y espectroscopia Raman una serie de muestras implantadas y/o recocidas a

temperaturas mayores que las anteriores para maximizar los efectos. Por las frecuencias de los modos adicionales al  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , se han podido asociar inequívocamente a modos de tipo fosforo de indio dentro del cristal. Se han descartado posibles contaminaciones superficiales durante el proceso de recocido debidas a una posible presencia de fósforo procedente del sustrato de fosforo de indio, hasta llegar a la conclusión de que los átomos de fósforo provienen de la difusión desde el sustrato de fosforo de indio a través de la capa de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ .

Los recocidos aplicados en las muestras implantadas consiguen, por una parte, recuperar la estructura cristalina y, por la otra, activar las impurezas de Si, creando una densidad de electrones libres en la banda de conducción. La presencia de esta carga libre da lugar a modos de plasma que se acoplan con los modos longitudinales ópticos del cristal. Para realizar una correcta interpretación del comportamiento de los modos acoplados en las muestras implantadas, hemos realizado un estudio mediante espectroscopia Raman en  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  dopado homogéneamente con Si para un amplio rango de concentraciones de carga comprendidas entre  $5 \times 10^{16}$  y  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Los espectros Raman han revelado un comportamiento de modos acoplados claramente diferenciado al del comportamiento bien conocido del  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . El modo de mayor frecuencia  $L_+$  presenta el mismo comportamiento que el modo  $L_+$  del  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . En cambio, el comportamiento establecido en el  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  para los modos  $L_-$  y  $L_0$  difiere totalmente del comportamiento de los modos acoplados de menor frecuencia que se observan en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , donde la frecuencia de estos modos decrece a medida que la densidad de portadores aumenta. Los resultados obtenidos se han discutido en base a la susceptibilidad electrónica de Lindhard-Mermin, y se ha podido justificar que el comportamiento observado de los modos acoplados está originado por el amortiguamiento de Landau al que están sometidos los modos acoplados de menor frecuencia. Mediante la realización de ajustes a los picos Raman correspondientes al modo  $L_+$ , utilizando la susceptibilidad de Lindhard-Mermin y la teoría de Hon y Faust para sección eficaz Raman, se han podido determinar las densidades de carga de las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  tipo  $n$  a partir de los espectros Raman de las mismas. En base al modelo utilizado, se ha estudiado la dispersión del modo acoplado  $L_+$  con la longitud de onda de excitación Raman. Debido a la dependencia del índice de refracción con la energía de la radiación incidente en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , para ciertas longitudes de onda se excitan modos de plasma con idénticos vectores de onda. Experimentalmente se ha observado que modos acoplado con igual vector de onda tienen distinta frecuencia, ya que la contribución de la absorción es diferente para cada longitud de onda de excitación. Seguidamente, se ha aplicado el mismo modelo a la aleación  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  dopada homogéneamente de tipo  $p$ . En el estudio que se ha llevado a cabo, se observa un comportamiento claramente diferenciado al de los modos del  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  tipo  $n$  y similar al que ya se había establecido para

el GaAs tipo  $p$ . En el  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  tipo  $p$  se observan dos modos acoplados que decrecen en frecuencia a medida que la densidad de huecos aumenta, desplazándose cada uno desde la frecuencia del modo longitudinal óptico a la frecuencia del modo transversal óptico de cada subred. Para completar el estudio de los modos acoplados, se presenta un trabajo por medio de espectroscopia infrarroja en muestras dopadas homogéneamente tipo  $n$  de GaAs y de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Los modos acoplados entre los fonones longitudinales ópticos y los plasmones tienen carácter longitudinal, por lo que es necesario la realización de las medidas de infrarrojo en incidencia oblicua para que se produzca interacción entre los modos acoplados y el campo eléctrico de la radiación incidente. En el presente trabajo, se ha realizado el primer estudio de modos acoplados utilizando transmisión infrarroja. Los espectros de transmisión han permitido determinar la densidad de carga presente en las muestras.

Finalmente, se presenta un estudio realizado mediante espectroscopia Raman sobre los modos vibracionales de *self-assembled quantum dots* de InAs sobre GaAs. Para poder estudiar la dependencia de la energía de los fonones en estas estructuras con la cantidad de InAs depositada, se han crecido muestras con espesores de la capa de InAs entre 1.4 y 1.9 monocapas, con incrementos de 0.1 monocapas. Las muestras han sido caracterizadas previamente mediante microscopia de fuerzas atómicas y fotoluminiscencia para corroborar la existencia de *quantum dots* en todas las muestras. Los espectros Raman presentan una variación creciente en la energía del fonón de las estructuras cuánticas con el espesor de InAs. A partir de argumentos sobre la distribución de la deformación en su interior se ha conseguido dilucidar inequívocamente que dichos modos están originados en los *quantum dots*. El estudio se ha extendido a los fonones de sistemas *self-assembled quantum dots* de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  sobre GaAs, en donde se ha podido observar el efecto de la reducción de la deformación sobre la energía de los fonones de este sistema. Para finalizar, se ha estudiado mediante PL y espectroscopia Raman la influencia de la deformación en un sistema de diez capas apiladas de QDs formados por InAs/GaAs con diferente espaciado entre capas.

Los resultados presentados a lo largo de esta memoria proporcionan, por una parte, una mejor comprensión de los procesos que tienen lugar en el dopaje del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  mediante implantación iónica y su posterior recocido y, por la otra, una descripción adecuada de los modos acoplados en el  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . También se ha demostrado que la espectroscopia infrarroja puede ser utilizada para la determinación de la carga libre en compuestos polares III-V. Mediante espectroscopia Raman se ha conseguido dilucidar la procedencia de los fonones en *self-assembled quantum dots* de InAs sobre GaAs y verificar la relajación de la deformación en sistemas de multicapas de *self-assembled quantum dots* cuando la distancia entre las capas se reduce. Los resultados aquí encontrados pueden extenderse a otros sistemas III-V de estructura zinc-blenda.

## 2. PROPIEDADES DEL $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

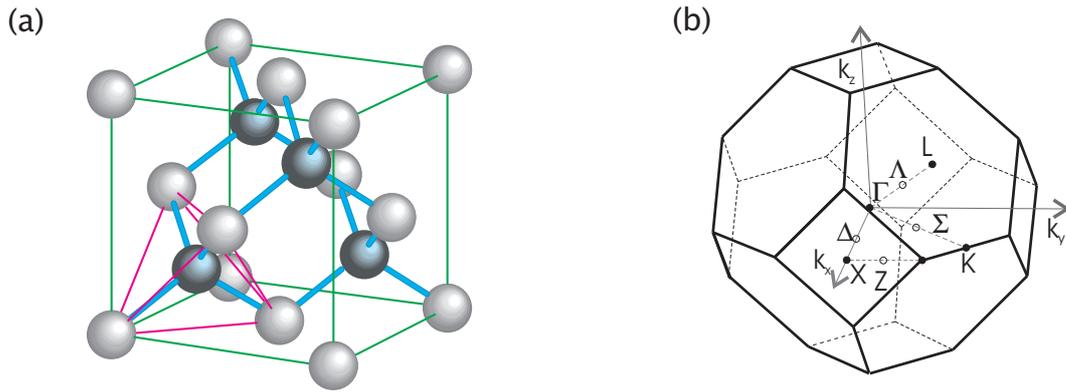
El arseniuro de indio y galio es una aleación ternaria semiconductor del grupo III-V de *gap* directo. Es un material que ha sido ampliamente estudiado en las últimas dos décadas por sus potenciales aplicaciones en optoelectrónica y dispositivos de alta frecuencia. Debido a su alta movilidad electrónica respecto al GaAs y a la baja velocidad de recombinación superficial de los compuestos basados en indio, el  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  es un material atractivo para aplicaciones en transistores bipolares, transistores de efecto de campo de alta velocidad [1, 2] y aplicaciones en dispositivos de tecnología de microondas [3]. El  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  es también un material básico en la realización de dispositivos por su baja corriente de fondo y su aplicación en circuitos optoelectrónicos integrados de alta eficiencia en el rango de 1.3–1.55  $\mu\text{m}$ . Mediante el control de las concentraciones relativas de los cationes, indio y galio, es posible sintonizar por completo el rango espectral en el que las fibras ópticas poseen menores pérdidas y dispersión.

Sin embargo, la variación de la composición relativa de sus especies catiónicas no sólo afecta a sus propiedades electrónicas, sino también a su estructura y sus propiedades vibracionales. Una de las composiciones más utilizadas es la de  $x = 0.53$ , ya que el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  posee el mismo parámetro de red que el InP, lo que hace posible el crecimiento de cristales de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  de gran calidad y libres de tensiones.

Para poder llegar a tener una correcta interpretación de los procesos que ocurren en el InGaAs es necesario poseer un buen conocimiento de sus propiedades fundamentales. Así pues, en las siguientes secciones se describirán las propiedades de este compuesto cuyo conocimiento sea necesario para abordar los estudios que se presentan en este trabajo.

### 2.1. Estructura cristalina

El  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  cristaliza en la estructura zinc-blenda. Pertenece al grupo espacial  $F\bar{4}3m$  ( $T_d^2$ ) y al grupo de simetría puntual  $\bar{4}3m$  ( $T_d$ ). La celda unidad de la zinc-blenda presenta una estructura de enlace tipo diamante, donde se encuentran entrelazadas dos subredes cúbicas centradas en las caras, *face-centered cubic* (*fcc*), desplazadas en la dirección  $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}] a$  según la diagonal principal del cubo, siendo  $a$  el parámetro de red que está definido como la arista del cubo de la celda unidad. Una de las dos subredes la for-



**Fig. 2.1:** (a) Estructura zinc-blenda. En la figura pueden ser observadas la simetría cúbica del cristal ideal y los enlaces tetraédricos entre cationes y aniones. (b) Primera zona de Brillouin de la estructura zinc-blenda. Se han señalado los puntos y líneas de alta simetría.

man los aniones (As) y la otra los cationes (In, Ga). La estructura ideal presenta una coordinación tetraédrica entre sus cationes y aniones, situándose cada anión (catión) en el centro de un tetraedro con cuatro cationes (aniones) equidistantes a los vértices del tetraedro (ver figura 2.1a). Los vectores que definen la celda primitiva de un cristal tipo zinc-blenda vienen dados por  $\mathbf{a}_1 = a/2(011)$ ,  $\mathbf{a}_2 = a/2(101)$  y  $\mathbf{a}_3 = a/2(110)$ .

Tanto las propiedades electrónicas como las vibracionales dependen de la estructura cristalina y, por tanto, de la simetría que presenta la correspondiente celda unidad. La teoría de grupos es una herramienta útil para estudiar y clasificar las simetrías, tanto de los estados electrónicos como de los modos vibracionales. Para la descripción de la propagación de los fonones y las ondas de Bloch se utiliza el espacio recíproco, que es el espacio de todos los vectores de onda que dan lugar a ondas planas con la misma periodicidad que el espacio real. Cualquier vector del espacio recíproco  $\mathbf{G}$  se puede expresar como combinación lineal de los vectores primitivos  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  y  $\mathbf{b}_3$ , definidos por

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k)} \quad i, j, k = 1, 2, 3 \quad . \quad (2.1)$$

En particular, para la estructura zinc-blenda, los vectores primitivos de la red recíproca vienen dados por  $\mathbf{b}_1 = a/2(11\bar{1})$ ,  $\mathbf{b}_2 = a/2(1\bar{1}1)$  y  $\mathbf{b}_3 = a/2(\bar{1}11)$ . Cualquier vector  $\mathbf{k}$  del espacio recíproco se puede reducir a otro vector  $\mathbf{k}'$  equivalente que pertenezca a la primera zona de Brillouin, definida como el volumen limitado por la intersección de los planos bisectores de los vectores que definen la red recíproca. Ambos vectores están relacionados por un vector de la red recíproca,  $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{G}$ . En la figura 2.1b se muestra la primera zona de Brillouin para la estructura zinc-blenda. Los puntos y líneas de alta simetría también se indican en la figura. El punto  $\Gamma$ , que corresponde a  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ , es el punto de mayor simetría

de la estructura y representa a las ondas planas de Bloch o a las vibraciones de longitud de onda infinita. Este punto tiene asociado veinticuatro operaciones de simetría que coinciden con las simetrías del espacio directo, puesto que cuando  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  el pequeño grupo de  $\mathbf{k}$  coincide con el grupo de simetría puntual del cristal. De esta forma, las operaciones de simetría para el punto  $\Gamma$  o la red directa son las siguientes:

- La identidad,  $\{E | 0\}$
- Tres ejes binarios que coinciden con los ejes de las tres direcciones del espacio y que pasan por el centro de las caras del cubo,  $\{C_{2i} | 0\}$ .
- Tres ejes cuaternarios de inversión coincidentes en dirección con los anteriores y que tiene dos posibles sentidos de giro,  $\{S_{4i} | 0\}$  y  $\{S_{4i}^{-1} | 0\}$
- Seis planos de simetría que siguen las dos diagonales de cada cara de la celda cúbica fundamental,  $\{\sigma_{ij} | 0\}$  y  $\{\sigma_{i\bar{j}} | 0\}$
- Cuatro ejes ternarios de simetría que coinciden con las diagonales del cubo de la celda fundamental,  $\{C_{3ijk} | 0\}$  y  $\{C_{3ijk}^{-1} | 0\}$

Los veinticuatro elementos de simetría se agrupan en cinco clases distintas teniendo en cuenta que los elementos  $\mathcal{R}_i$  y  $\mathcal{R}_j$  pertenecen a una misma clase si se cumple

$$\mathcal{R}_i = \chi^{-1} \mathcal{R}_j \chi, \quad (2.2)$$

donde  $\chi$  es un elemento del grupo. Esto implica la existencia de 5 representaciones irreducibles, 2 triplemente degeneradas, una doblemente degenerada y 2 no degeneradas. En la tabla 2.1 se muestra la tabla de caracteres del grupo puntual  $T_d$ . Mediante los operadores de proyección hemos obtenido las bases de las respectivas representaciones que se muestran en la columna de la derecha. Desde el punto de vista de las propiedades vibracionales, las bases nos indican que sólo los modos pertenecientes a las representaciones  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_{12}$  y  $\Gamma_{15}$  son modos activos en Raman mientras que únicamente los modos pertenecientes a  $\Gamma_{15}$  son activos en infrarrojo. Por tanto, los modos  $\Gamma_2$  y  $\Gamma_{25}$  son modos silenciosos desde el punto de vista de las propiedades vibracionales ópticas.

Tal como se verá más adelante, en procesos Raman de primer orden están involucrados modos vibracionales con  $k \approx 0$ . La simetría de los fonones con  $k \approx 0$  puede obtenerse descomponiendo la representación reducible total del cristal  $\Gamma_T$  en sus representaciones irreducibles. El número de veces  $n_\alpha$  que aparece la representación irreducible  $\alpha$  se obtiene a partir de la suma para todas las clases de equivalencia del producto de la traza de la representación irreducible  $\chi^{(\alpha)}(\mathcal{R})$  y la traza de la representación reducible  $\chi(\mathcal{R})$  que

**Tabla 2.1:** Tabla de caracteres del grupo  $T_d$ . La última columna muestra las bases de cada representación irreducible.

	$\{E   0\}$	$3\{C_{2i}   0\}$	$3\{S_{4i}   0\}$	$3\{\sigma_{ij}   0\}$	$4\{C_{3ijk}   0\}$	Bases
			$3\{S_{4i}^{-1}   0\}$	$3\{\sigma_{ij}   0\}$	$4\{C_{3ijk}^{-1}   0\}$	
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$\Gamma_2$	1	1	-1	-1	1	$x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)$
$\Gamma_{12}$	2	2	0	0	-1	$\{x^2 - y^2, z^2\frac{1}{2}(x^2 + y^2)\}$
$\Gamma_{15}$	3	-1	-1	1	0	$\{x, y, z\}, \{xy, xz, yz\}$
$\Gamma_{25}$	3	-1	1	-1	0	$\{x(y^2 - z^2), y(z^2 - x^2), z(x^2 - y^2)\}$

corresponde a la operación de simetría  $\mathcal{R}$ , es decir, [4]

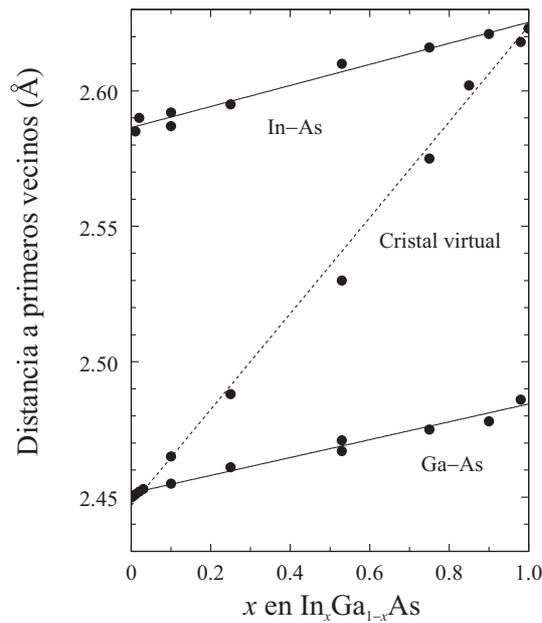
$$n_\alpha = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(\alpha)}(\mathcal{R})^* \chi(R) \quad , \quad (2.3)$$

siendo  $h$  el número de elementos del grupo. Para la estructura zinc-blenda, la representación reducible total del punto  $\Gamma$  expresada en sus representaciones irreducibles es simplemente

$$\Gamma = 2\Gamma_{15}^{(3)} \quad . \quad (2.4)$$

Por lo tanto, la representación total  $\Gamma_T$  a primer orden está constituida por dos representaciones  $\Gamma_{15}$  de dimensión 3, correspondientes a los modos acústicos y ópticos del cristal. Cada una de estas representaciones tiene asociados modos transversales doblemente degenerados y un modo longitudinal. En centro de zona, los modos acústicos corresponden a vibraciones en fase de todos los átomos del cristal por lo que su frecuencia es aproximadamente nula y, por tanto, no pueden observarse por medio de espectroscopia Raman.

Las consideraciones anteriores corresponden a una estructura zinc-blenda ideal, pero el  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  es una aleación ternaria con dos cationes distintos. Ello da lugar a distorsiones en los enlaces tetraédricos dependientes del entono de cationes, ya que tanto las distancias de enlace y las constantes de fuerza de los enlaces In-As y Ga-As, como las masas y radios atómicos del In y Ga son diferentes. Los enlaces en el  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  presentan una estructura, en primera aproximación, tetraédrica, donde los aniones son átomos de As y los cationes se alternan aleatoriamente entre In y Ga. Cada catión (ya sea In o Ga) está envuelto por cuatro átomos de As, formando el enlace tetraédrico propio de la estructura zinc-blenda. Para los aniones, la situación es diferente, sus primeros vecinos son cationes, pero no todos de la misma especie, ya que se alternan entre átomos de In y Ga. Consecuentemente, la estructura de enlace tetraédrico alrededor de los átomos de As está distorsionada. El entorno de segundos vecinos presenta una problemática similar. Los segundos vecinos de los átomos de As son todos átomos de As, pero el catión que comparten se alterna aleatoriamente entre In y Ga, por lo que las distancias de enlace



**Fig. 2.2:** Distancias entre primeros vecinos, Ga-As y In-As en función de la composición de la aleación. La curva intermedia procede del cálculo de la longitud de enlace catión-anión en la aproximación de cristal virtual tomando las constantes de red de los compuestos binarios puros medidas por rayos X. El promedio de las dos distancias de vecinos cercanos concuerda con los cálculos de VCA [6].

entre aniones compartiendo un átomo de In o Ga serán diferentes. Los segundos vecinos de cada catión comparten siempre un mismo tipo de anión (As), de forma que pueden presentarse tres agrupaciones diferentes: In-As-In, In-As-Ga y Ga-As-Ga. Esto conlleva la existencia de diferentes constantes de fuerza dependiendo del entorno de cada uno de los aniones.

Mediante difracción de rayos X, se comprobó experimentalmente que la constante de red de muchas aleaciones variaba linealmente con la composición entre sus compuestos extremos [5], obteniendo un comportamiento promedio de la aleación tal y como describe la aproximación de cristal virtual (VCA). Este modelo considera un único tipo de catión que presenta las propiedades físicas y químicas de un catión virtual promedio de los dos reales.

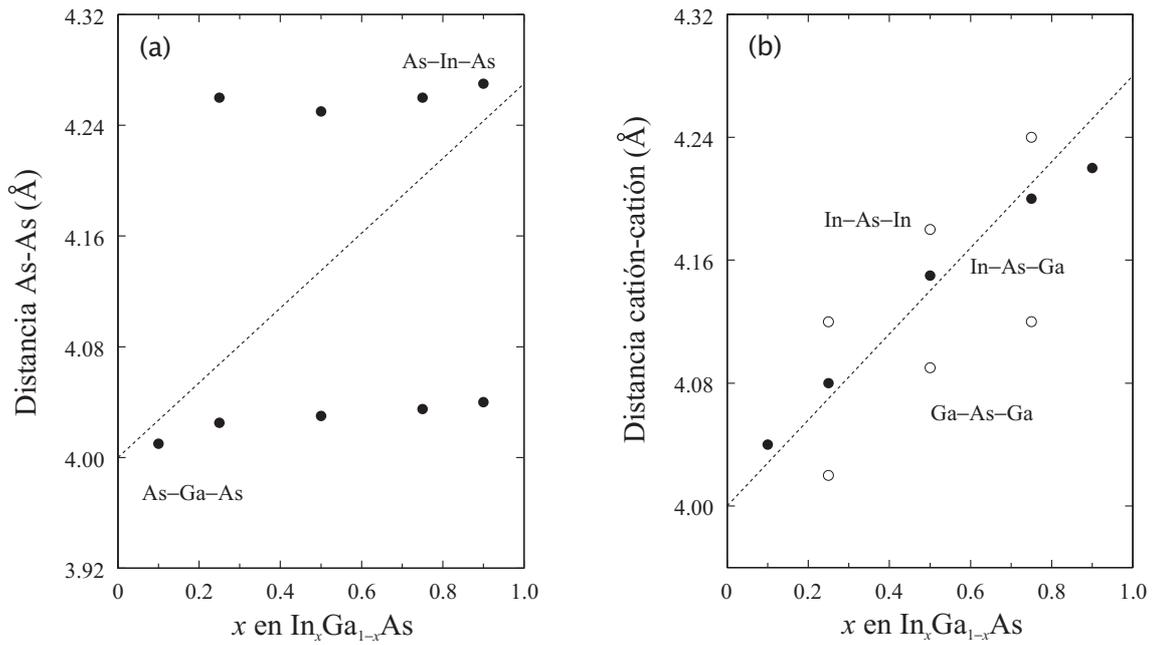
Puesto que la difracción de rayos X no puede dar información local de los sistemas, Mikkelsen y Boyce [6] estudiaron, para todo el rango de composición del In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, las distancias interatómicas hasta segundos vecinos mediante absorción de rayos X, *Extended X-rays Absorption Fine Structure* (EXAFS). La evolución de la longitud de enlace asociada a las distancias de primeros vecinos en función de la composición del In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As se presenta en la figura 2.2. Las longitudes de enlace tipo InAs y GaAs evolucionan para-

lamente entre las composiciones extremas de la aleación pero de forma independiente, dando como resultado dos ramas diferentes. Junto a los resultados experimentales se han representado los valores promedio de los enlaces InAs y GaAs y el resultado de realizar una interpolación lineal entre los compuestos extremos (VCA). Las distancias de enlace entre In–As y Ga–As varían alrededor del 2% en todo el rango de composición, lo que corresponde a una variación de 0.04 Å para ambos tipos de enlace. Dicha variación corresponde a un 25% de la variación media que presenta el parámetro de red en la aproximación de cristal virtual. Tal y como muestra la figura 2.2, los resultados obtenidos mediante la VCA concuerdan con la longitud de enlace promedio catión–anión experimentales.

En contraste con el entorno de primeros vecinos, los 12 segundos vecinos de los aniones de As son todos átomos de As, tal y como ocurre en los compuestos binarios extremos GaAs y InAs. Las distancias entre As–As obtenidas mediante EXAFS se han representado en la figura 2.3a. Se observa un comportamiento bimodal entre sus distancias. La longitud mayor corresponde a enlaces tipo As–In–As, mientras que los de menor longitud corresponden a los enlaces tipo As–Ga–As. Si tenemos en cuenta el error experimental, la dispersión de longitudes existente dentro de cada rama es inapreciable, incluso menor que las asociadas a la distancia entre primeros vecinos de un mismo tipo de enlace. El comportamiento bimodal refleja la distorsión de la red, de forma que la estructura asociada a los átomos de As en el  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  no puede ser considerada como una *fcc* ideal.

Para un análisis global de las distancias entre segundos vecinos se ha de considerar también el comportamiento de las distancias de enlace en relación a los cationes. Cada catión, a segundos vecinos, está rodeado de otros doce cationes que se van alternando aleatoriamente entre In y Ga. En la figura 2.3b se representan las distancias entre cationes, donde pueden ser observadas tres ramas diferentes, según correspondan a cada tipo de enlace: la distancia menor corresponde a enlaces tipo Ga–As–Ga; la distancia mayor, a enlaces tipo In–As–In, y, por último, la distancia intermedia corresponde a enlaces mixtos tipo Ga–As–In. En la figura 2.3b también se ha representado la interpolación lineal entre los compuestos extremos de la distancia entre cationes de segundos vecinos. La distancia promedio concuerda con la longitud de enlace mixta entre Ga–As–In, así como con el valor promedio de las distancias de los enlaces puros.

A partir de las amplitudes en el espacio real de los espectros de EXAFS [6], para composiciones cercanas al 50% (como puede ser el InGaAs *lattice matched* con el InP), se comprobó que existían cantidades similares de regiones tipo  $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{As}_4$ ,  $\text{In}_1\text{Ga}_3\text{As}_4$  y  $\text{In}_3\text{Ga}_1\text{As}_4$ , reflejando la distribución totalmente aleatoria de sus cationes. Mediante reflectividad infrarroja, se han podido calcular los parámetros de formación de *clusters* [7], encontrando una distribución aleatoria de los cationes dentro de la solución ternaria de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , lo que corrobora el resultado anterior. Para composiciones cercanas a  $x = 0.5$ ,



**Fig. 2.3:** Distancias de segundos vecinos en el  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . La curva discontinua intermedia ha sido calculada calculada mediante VCA. (a) Distancia entre aniones, As-As. (b) Distancia entre cationes; los círculos blancos corresponden a distancias entre una misma especie, Ga-Ga, In-In, y negros, a distancias Ga-In. Los resultados se han extraído de la referencia 6.

los enlaces locales que se observan mediante EXAFS [6] son similares a los encontrados en cristales de calcopirita, en donde las posiciones de los diferentes constituyentes no se corresponden con las posiciones de una estructura de calcopirita ideal debido a las distorsiones que presenta el cristal real.

Resumiendo, el  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  presenta una estructura de enlace con una pequeña dispersión al variar la composición, obteniendo diferentes longitudes de enlaces, tanto a primeros como a segundos vecinos. Como resultado, las constantes de fuerza entre aniones y cationes dependen de su entorno de átomos. Los cationes de In y Ga se distribuyen aleatoriamente en el cristal, y han podido ser observadas regiones en las que predominan los cationes de Ga, regiones en las que predominan los cationes de In y otras regiones en las que existe una proporción similar de ellos. El  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , en promedio, dispone de un parámetro de red que varía linealmente con la composición entre los compuestos extremos, lo que sugiere que el volumen molar permanece constante y, por tanto, la estructura de enlace tetraédrico además de estar modificada en sus longitudes, también tiene modificados sus ángulos.

## 2.2. Propiedades electrónicas

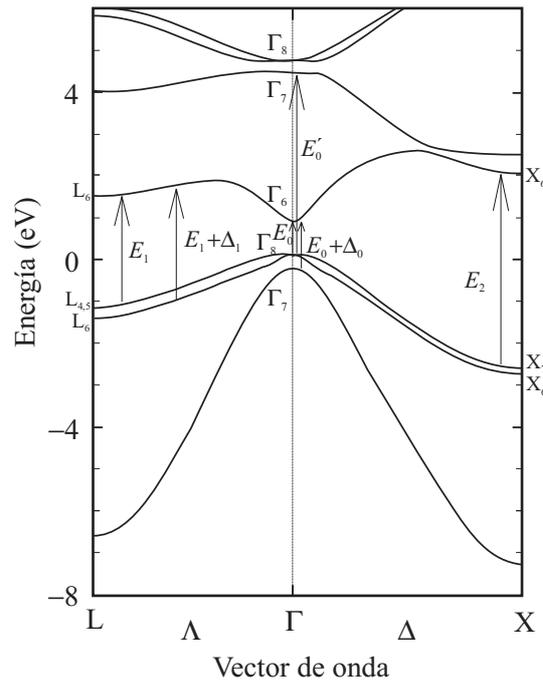
La estructura de bandas de un cristal semiconductor está determinada por el solapamiento de los orbitales atómicos de sus constituyentes y, en consecuencia, depende de su estructura cristalina. Las funciones de onda de los electrones de cada átomo interactúan entre ellas, dando lugar a un cuasi continuo de estados electrónicos que se distribuyen en forma de bandas. En los cristales semiconductores, la mínima distancia energética entre la banda de valencia, con carácter enlazante, y la de conducción, con carácter antienlazante, se denomina *gap* fundamental.

Uno de los modelos más utilizados para describir la estructura de bandas de los semiconductores con estructura diamante y zincblenda es el *tight-binding* [8–10], que se basa en considerar la hibridación de los orbitales  $sp^3$  a primeros vecinos. Debido a que la solución proporcionada para la banda de conducción de menor energía no es precisa, este modelo no puede reproducir *gaps* fundamentales indirectos en este tipo de materiales. Vogl *et al.* [9] extendieron el modelo añadiendo un término adicional para incluir un estado excitado de tipo  $s^*$  en cada uno de los átomos de la estructura. A pesar de que solamente se toman elementos de matriz procedentes de primeros vecinos, este modelo proporciona un tratamiento simple para las aleaciones ternarias y consigue reproducir las bandas de valencia y las de conducción de menor energía [9]. Hemos utilizado este modelo para calcular la estructura de bandas de la aleación  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Los solapamientos entre los diferentes orbitales para este sistema se han calculado a partir de ajustes a las medidas experimentales de las transiciones interbanda de diferentes puntos de alta simetría. Los valores utilizados para el cálculo se han tomado como medias ponderadas en composición de los compuestos extremos ( $\text{InAs}$  y  $\text{GaAs}$ ) [9].

En la figura 2.4 se ha representado la estructura de bandas del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  teniendo en cuenta la interacción *spin*-órbita. Esta interacción afecta a los estados con simetría  $\Gamma_{15}$  (la banda de valencia y las más altas de la banda de conducción) transformando estas bandas en estados  $\Gamma_7$  y  $\Gamma_8$  separadas en la banda de valencia en el punto  $\Gamma$  por la distancia

**Tabla 2.2:** Valores de los principales *gaps* del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Los valores de las transiciones se han determinado mediante medidas de elipsometría [11], excepto el *gap* directo, que se ha determinado a partir de medidas de fotoluminiscencia [12]. Todos los valores son a temperatura ambiente.

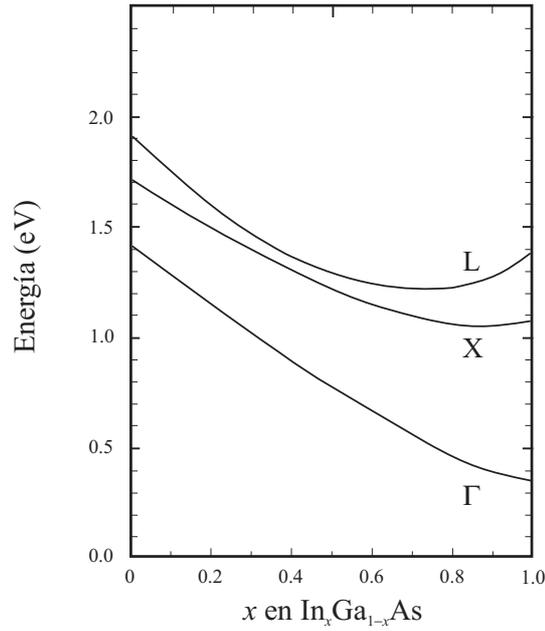
Tipo de <i>gap</i>	$E_0$	$E_0 + \Delta_0$	$E_1$	$E_1 + \Delta_1$	$E_2$
Energía (eV)	0.75	1.25	2.6	2.85	4.5



**Fig. 2.4:** Estructura de bandas del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  en función en la dirección L- $\Gamma$ -X, determinada a partir del modelo de *tight-binding* [9].

energética  $\Delta_0$ . La banda de menor energía de la banda de conducción presenta estados  $\Gamma_6$ , que es un estado perturbado por la interacción *spin*-órbita. El *gap* fundamental de este compuesto se sitúa en el punto  $\Gamma$  entre las bandas  $\Gamma_8$  de la banda de valencia y  $\Gamma_6$  de la banda de conducción. Por lo tanto, el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  es un semiconductor de *gap* directo que, como expondremos más adelante, lo es también para todo el rango de composiciones. El *gap* directo  $E'_0$  en el punto  $\Gamma$  entre la banda de valencia de mayor energía y la de conducción  $\Gamma_7$ , el *gap* directo  $E_1$  a lo largo de la dirección  $\Lambda$  y el *gap* directo  $E_2$  en el punto X, juntamente con la transición  $E_0$ , se señalan en la figura 2.4. La banda de valencia de mayor energía, que en el punto  $\Gamma$  está doblemente degenerada, se separa en dos a lo largo de las direcciones  $\Lambda$  y  $\Delta$ , denominadas banda de huecos pesados, correspondiente a la banda de mayor energía, y de huecos ligeros, que corresponde a la de menor energía. La distancia energética entre estas dos bandas a lo largo de la dirección  $\Lambda$  corresponde a  $\Delta_1$ . Las transiciones  $E_1$  y  $E_1 + \Delta_1$ , a pesar de no ser de centro de zona, son muy eficientes por su elevada densidad conjunta de estados, ya que la diferencia de gradientes entre las bandas de mayor energía y de menor de las bandas de valencia y conducción, respectivamente, es muy pequeña a lo largo de la línea  $\Lambda$ . En la tabla 2.2 se presentan los valores experimentales de las transiciones antes descritas.

Para todo el rango de composición del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  han sido modelizados los *gaps*



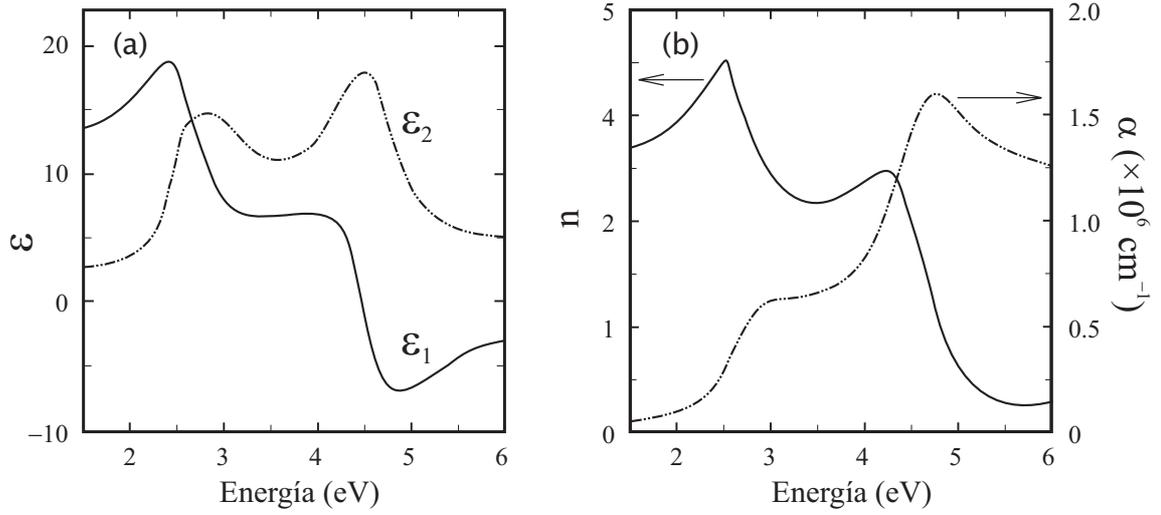
**Fig. 2.5:** Dependencia con la composición de los gaps  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $L$ . Posiciones energéticas relativas desde el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción correspondientes [10].

de los puntos de alta simetría  $\Gamma$ ,  $L$  y  $X$ . Porod *et al.* [10] extendieron el método de *tight-binding* a segundos vecinos añadiendo dicha interacción a través del potencial de interacción promedio a segundos vecinos. En la figura 2.5 se presentan los *gaps* de los puntos de alta simetría en función de la composición molar del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [10]. En todo el rango de composiciones, no se observan cruces en los *gaps* de los puntos  $\Gamma$ ,  $L$ ,  $X$ . De hecho, el  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  es un compuesto de *gap* directo en el punto  $\Gamma$  para todo el rango de composiciones.

Experimentalmente, los valores de las transiciones electrónicas pueden ser obtenidos a partir de medidas ópticas como pueden ser absorción, reflectancia, elipsometría o fotoluminiscencia. Mediante el uso de elipsometría, pueden medirse directamente las componentes real e imaginaria de la función dieléctrica, lo que permite obtener información sobre las posibles transiciones electrónicas. La probabilidad de las transiciones por unidad de tiempo y volumen entre los estados de la banda de valencia y de conducción,  $W_{vc}$ , está directamente relacionada con la función dieléctrica a través de la relación [13]

$$W_{vc}\hbar\omega = \frac{1}{8\pi}\varepsilon_2\omega E_0^2 \quad , \quad (2.5)$$

donde  $E_0$  es la amplitud de la onda electromagnética incidente y  $\hbar\omega$  es la energía de la transición que se produce. La parte real de la función dieléctrica puede ser determinada mediante de la relación de Kramers-Kroning.



**Fig. 2.6:** (a) Partes real e imaginaria de la función dieléctrica, e (b) índice de refracción y el coeficiente de absorción (b) en función de la energía de la luz incidente para el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  [11].

A partir del tratamiento cuántico del sistema y teniendo en cuenta la expresión anterior, la parte imaginaria de la función dieléctrica puede ser expresada como [13]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\hbar e^2}{\pi m^2 \omega^2} \int d\mathbf{k} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{vc}|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad , \quad (2.6)$$

siendo

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{vc} = \int_v e^{-i(\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v)\mathbf{r}} u_c^* \mathbf{e} \nabla e^{i\mathbf{k}_v \mathbf{r}} u_v d\mathbf{r} \quad . \quad (2.7)$$

Esta magnitud se anula a menos que se cumpla la relación  $\mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v = \mathbf{k}_v - \mathbf{K}$ , siendo  $\mathbf{K}$  un vector de la red recíproca y  $\mathbf{k}_c$ ,  $\mathbf{k}_v$  y  $\mathbf{k}_v$ , los vectores de onda de los estados de la banda de conducción y valencia, y el momento asociado a la radiación incidente, respectivamente. Puesto que los vectores de onda asociados a la luz pueden ser despreciados frente a los valores de los vectores del borde de la primera zona de Brillouin, la relación se transforma en  $\mathbf{k}_c \approx \mathbf{k}_v$ , lo que indica que la contribución mayoritaria vendrá dada por transiciones electrónicas directas. Así pues, la parte imaginaria de la función dieléctrica viene determinada por todas las posibles transiciones interbanda entre estados separados energéticamente  $\hbar\omega$  y por los elementos de matriz  $\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{vc}$ , que dependen de las funciones de onda de los estados inicial y final. Las transiciones con mayor contribución son aquellas que presentan una densidad de estados mayor que, en general, tienen lugar en los puntos y líneas de mayor simetría.

A partir de las expresiones de la función dieléctrica, es posible calcular la susceptibilidad eléctrica,  $\chi$ , simplemente mediante

$$\varepsilon_{ij} = 1 + 4\pi\chi_{ij}(\mathbf{q}, \omega) \quad . \quad (2.8)$$

Tanto la función dieléctrica como la susceptibilidad son, en general, magnitudes tensoriales. La función dieléctrica, a su vez, también está relacionada con el índice de refracción mediante la relación

$$\mathbf{n} = n + ik = \varepsilon^2 \quad , \quad (2.9)$$

donde el coeficiente de extinción  $k$  está relacionado con el coeficiente de absorción del material a través de

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad , \quad (2.10)$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la luz incidente.

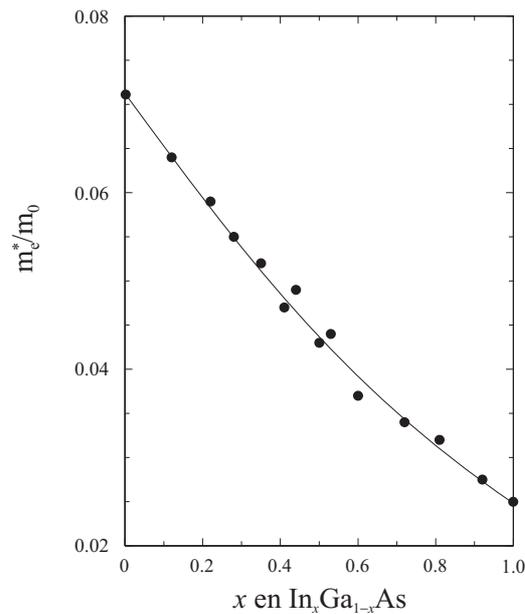
En la figura 2.6 están representadas las partes real e imaginaria de la función dieléctrica, e índice de refracción y coeficiente de absorción en función de la energía de la luz incidente al  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Las estructuras presentes en la función dieléctrica, tanto en la parte real como imaginaria, a energías de alrededor de 3 eV provienen de las transiciones  $E_1$  y  $E_1 + \Delta_1$ , mientras que las situadas alrededor de 4.5 eV se deben a transiciones de energía  $E'_0$  y  $E_2$ .

Por otra parte, la curvatura de las bandas juega un papel importante en las propiedades de transporte del cristal. En el fondo de las bandas, la curvatura viene dada por la masa efectiva  $m^*$ , que se define como

$$\frac{1}{m^*} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}^2} \quad (2.11)$$

En la figura 2.7 se ha representado la dependencia de la masa efectiva alrededor del mínimo de la banda de conducción en el punto  $\Gamma$  en función de la composición del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Su determinación fue realizada por medio de medidas de reflexión del plasma [14]. Se observa una tendencia decreciente de la masa efectiva electrónica prácticamente lineal desde la masa efectiva en el GaAs hasta la masa efectiva en el InAs. Particularizando para una de las composición más comúnmente utilizadas en aplicaciones optoelectrónicas ( $x = 0.53$ ), se ha obtenido un valor de  $m_e^* = 0.041m_0$ , medido más recientemente mediante resonancia de ciclotrón y extrapolando a temperatura  $T = 0$  K [15].

Si se observa detenidamente la estructura de bandas del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  de la figura 2.4, la energía del estado  $L_6$  se sitúa a unos 500 meV del mínimo  $\Gamma_6$ . Como consecuencia, no es posible conseguir poblar la banda de conducción alrededor del punto  $\Gamma$  para energías de Fermi mayores a 500 meV. A pesar de que la banda de conducción puede admitir más carga, para las aplicaciones habituales no es de gran utilidad, puesto que las masas efectivas de los electrones situados en puntos extremos de la primera zona de Brillouin son mucho mayores que las de los electrones en centro de zona y, por tanto, los electrones de borde de zona no contribuirán de forma efectiva a la movilidad electrónica del material.

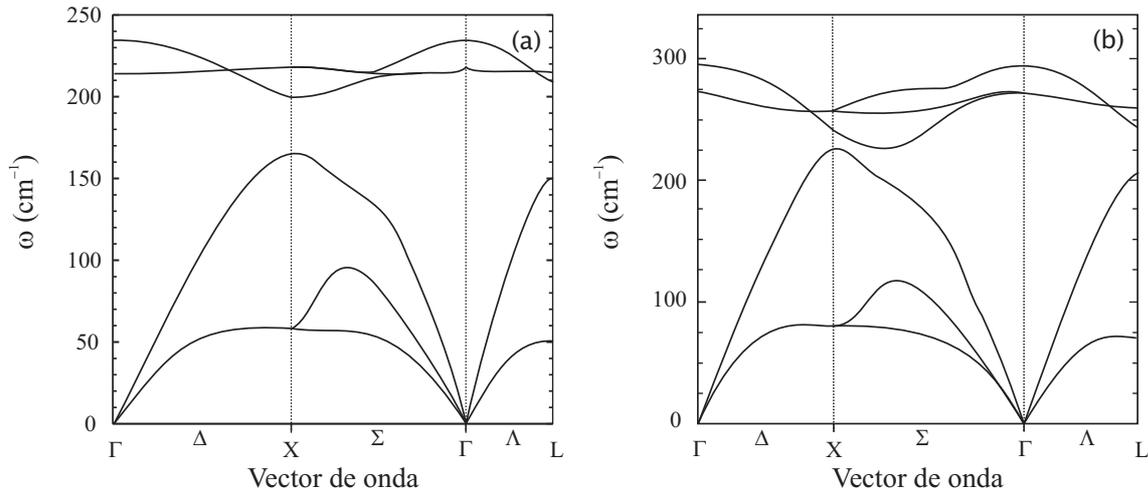


**Fig. 2.7:** Masa efectiva electrónica en función de la composición del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  determinada a partir de reflexión del plasma [14].

### 2.3. Propiedades vibracionales

La excitación de un cristal formado por  $N$  átomos provoca vibraciones colectivas de todo el sólido, dando lugar a  $3N$  modos normales de vibración. Mediante el tratamiento cuántico del sistema, se introduce el concepto de fonón como una pseudo-partícula con energía y momento determinados, de forma que sus estados propios describen los modos normales de vibración. En cristales con al menos dos átomos en su base, existen dos clases de fonones diferentes: acústicos y ópticos. En los modos acústicos, los iones de la red se mueven en fase en el interior de la primera zona de Brillouin, mientras que la celda unidad conserva su centro de masa en los modos ópticos. Para el caso de un cristal con una celda unidad de  $m$  átomos, se tendrán  $3m$  modos vibracionales para cada vector de onda; de estos  $3m$  modos, tres son modos acústicos y el resto son ópticos. Dichos modos pueden ser longitudinales, si los iones vibran en la misma dirección que la propagación de la vibración, o transversales, si los iones vibran en una dirección transversal a la propagación de la vibración. En los cristales polares, los modos longitudinales y transversales tienen energías diferentes. La separación energética entre los modos longitudinales y transversales depende del grado de ionicidad de los enlaces del cristal, puesto que las vibraciones longitudinales generan un campo eléctrico macroscópico que modifica la constante de recuperación y la energía de la vibración aumenta respecto a la energía de los modos transversales.

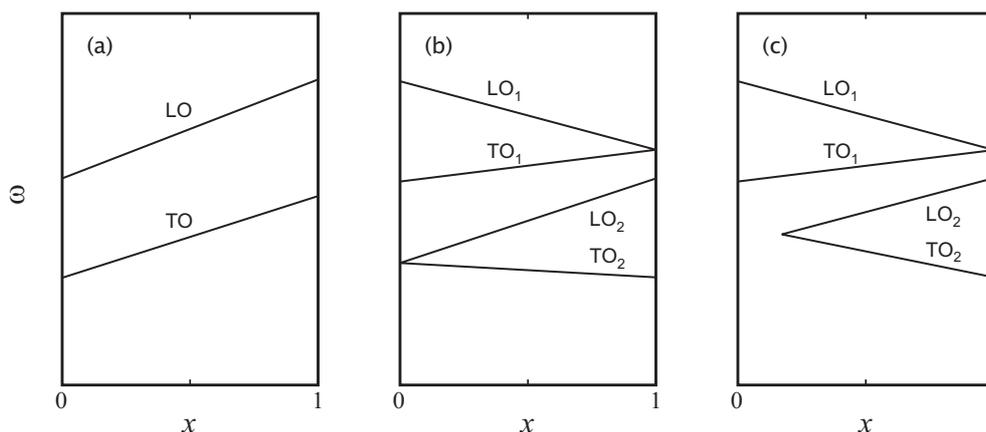
En la figura 2.8 se presentan las curvas de dispersión de fonones de los compuestos



**Fig. 2.8:** *Dispersión de fonones a lo largo de las líneas de alta simetría obtenidas (a) a partir del modelo A descrito en la referencia 16 para el InAs y (b) mediante dispersión inelástica de neutrones en GaAs [17].*

binarios InAs y GaAs a lo largo de las direcciones de mayor simetría de la primera zona de Brillouin de la estructura zinc-blenda. Para ambos materiales, se observan dos grupos de ramas. Las de menor energía corresponden a ramas acústicas longitudinal y transversales. Estos modos en centro de zona poseen frecuencia nula debido a que están asociados a desplazamientos en fase de los respectivos átomos del cristal. En cambio, para vectores de onda diferentes de cero, los fonones acústicos aumentan en energía debido a la diferencia de fase de vibración de los iones de diferentes celdas. Las ramas de mayor energía corresponden a modos ópticos longitudinales y transversales.

En aleaciones ternarias, la dependencia de los modos ópticos no sigue un único comportamiento. Existen compuestos ternarios del grupo III-V como el  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  [18] que presentan un comportamiento de modos ópticos similar al de los binarios donde existen un modo transversal doblemente degenerado y un modo longitudinal que varían en frecuencia de forma continua entre sus compuestos extremos, denominado comportamiento de un modo, *one mode behaviour*, figura 2.9a. En cambio, la mayoría de las aleaciones del grupo III-V presentan de forma simultánea modos propios de sus compuestos extremos, donde los modos longitudinal y transversales de ambas subredes evolucionan con la composición de forma continua entre los compuestos puros y sus modos de impureza. Este comportamiento se denomina de dos modos o *two mode behaviour*, figura 2.9b. A otras aleaciones del grupo III-V se les ha asociado un comportamiento mixto entre el comportamiento de un y dos modos, denominado comportamiento parcialmente de dos modos, *partly two mode behaviour*, ver figura 2.9c. Este comportamiento es intermedio a los anteriores, es decir, que dependiendo del rango de composición, el material muestra

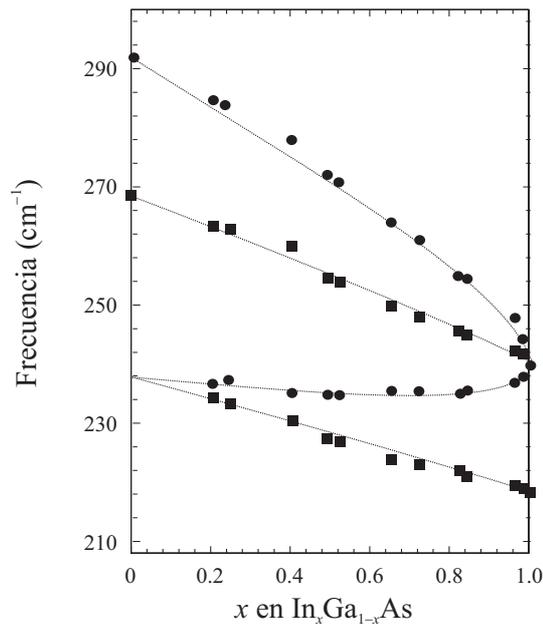


**Fig. 2.9:** Posibles comportamientos en composición de las aleaciones ternarias del grupo III-V: (a) comportamiento de un modo, (b) comportamiento de dos modos, y (c) comportamiento parcialmente de dos modos.

un comportamiento de uno o dos modos. En un principio, el comportamiento de fonones ópticos en función de la composición del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  fue asignado por Brodsky y Lukovsky [19] a un comportamiento parcialmente de dos modos, donde los fonones tipo InAs comenzaban a observarse a partir de concentraciones de  $x = 0.3$ . Groenen *et al.* [20] estudiaron por medio de espectroscopia Raman el comportamiento de los modos ópticos en todo el rango de composiciones del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  y observaron que el  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  es un compuesto ternario con un comportamiento de fonones ópticos de dos modos, donde coexisten modos ópticos tipo InAs y tipo GaAs transversales y longitudinales, a pesar de que los modos tipo InAs son difíciles de detectar en muestras con concentraciones bajas de In. En la figura 2.9 se presenta de forma esquemática las tres posibles dependencias con la composición de los modos ópticos de las aleaciones del grupo III-V.

En la figura 2.10 se ha representado, en función de la composición, la evolución en frecuencia de los modos ópticos transversales (TO) y longitudinales (LO) tipo InAs y tipo GaAs del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Asimismo, se presenta la evolución de los modos calculada teóricamente en función de la composición de la aleación. La evolución de los modos TO es prácticamente lineal, mientras que para los modos LO existe un potencial de repulsión entre los modos de los dos subtipos, InAs y GaAs [20].

Los modos de los compuestos del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  presentan una dispersión energética sensiblemente mayor que la de sus compuestos extremos. En los compuestos binarios, la longitud de coherencia de los modos se extiende prácticamente a lo largo de todo el cristal debido a la buena calidad cristalina con la que se crecen estos compuestos, pero no es posible conseguir láminas totalmente libre de defectos. La aparición de defectos relaja la regla de selección de  $q = 0$ , de forma que pueden ser observados modos activados



**Fig. 2.10:** Dependencia con la composición de los modos LO (círculos) y TO (cuadrados) del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [20]. Las líneas punteadas son los valores calculados de las frecuencias de los modos ópticos.

por el desorden transversales y longitudinales a frecuencias características de los modos acústicos. En aleaciones ternarias, tal como se ha mostrado en la sección 2.1, la distribución aleatoria de cationes junto con las distintas distancias de enlace provoca que los modos no dispongan de un momento de onda bien definido. Dicho desorden inducido por la aleación da lugar a la aparición de modos no presentes en estructuras binarias.

El desorden inducido en el  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  puede ser observado con claridad en muestras con concentraciones altas de Ga, en las que la red cristalina presenta modos activados por el desorden tipo TO (DATO) que aparecen a frecuencias algo menores que las del TO tipo GaAs, debidos a la dispersión de los modos transversales a lo largo de toda la zona de Brillouin. La diferencia de energía entre los modos de desorden y el modo TO tipo GaAs se corresponde con la diferencia de frecuencias entre centro y borde de zona del compuesto binario GaAs, que es de alrededor de  $9 \text{ cm}^{-1}$  (ver figura 2.8). Estos modos fueron anteriormente observados en muestras con composiciones de In y Ga cercanas al 50% y asociados a modos de desorden intrínsecos a la estructura del material [21, 22]. Modos de desorden asociados a la subred de InAs no han sido observados, probablemente debido a que la dispersión en frecuencia de los fonones de InAs en la primera zona de Brillouin es pequeña, de sólo  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. W. Wang, C. L. Cheng, J. Long, y D. Mitcham, *IEEE Electron Device Lett.* **9** (1988) 205.
- [2] S. Koumetz, J. Marcon, K. Ketata, M. Ketata, C. Dubon-Chevallier, P. Launay, y J. L. Benchimol, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2161.
- [3] T. P. Perasall y R. W Hopson, Jr., *J. Electron. Mater.* **7** (1978) 133.
- [4] F. Bassani y G. Pastori Parravicini, en *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, editado por R.A. Ballinger (Pergamon Press, Oxford, 1975), pp. 1-40.
- [5] L. Begard, *Z. Phys.* **5**, 17 (1921).
- [6] J.C Mikkelsen, Jr. y J.B. Boyce, *Phys. Rev. B* **28**, 7130 (1983).
- [7] S. Yamazaki, M. Kishi, y T. Katoda, *Phys. Status Solidi B* **113**, 421 (1982).
- [8] D.J. Chadi, M.L. Cohen, *Phys. Stat. Solidi* **68**, 405 (1975).
- [9] P. Vogl, H.P. Hjalmarson, y J.D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 365 (1983).
- [10] W. Porod y D.K. Ferry, *Phys. Rev. B* **27**, 2587 (1983).
- [11] S.M. Kelso, D.E. Aspnes, M.A. Pollack, y R.E. Nahory, *Phys. Rev. B* **26**, 6669 (1982).
- [12] S. Adachi, *Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds* (Wiley, New York, 1992), p. 75.
- [13] F. Abelès, *Optical Properties of Solids*, (North-Holland Publishins Company, Amsterdam, 1972).
- [14] M.B. Thomas, J.C. Woolley, *Can. J. Phys.* **49**, 2025 (1971).
- [15] C.K. Sarkar, R.J. Nicholas, J.C. Portal, C. Razhegi, J. Chevrier, J. Massies, *Journal of Phys. C* **18**, 2667 (1985).
- [16] R. Carles, N. Saint-Cricq, J.B. Renucci, M.A. Renucci, y A. Ziwick, *Phys. Rev. B* **22**, 4804 (1980).

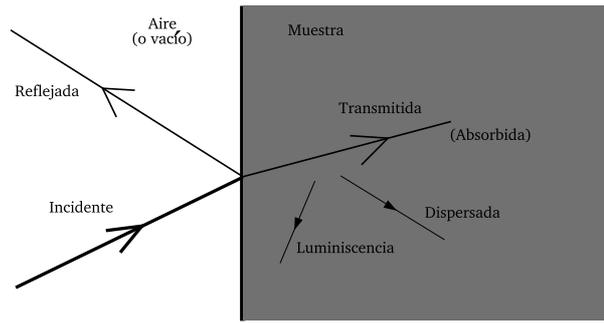
- 
- [17] D. Strauch, B. Doner, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 1457 (1990).
- [18] F. Demangeot, J. Groenen, J. Frandon, M.A. Renucci, O. Briot, S. Clur, y R.L. Aulombard, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2674 (1998).
- [19] M.H. Brodsky y G. Luckovsky, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 990 (1968).
- [20] J. Groenen, R. Carles, G. Landa, C. Guerret-Piécourt, C. Fontaine, y M. Gendry, *Phys. Rev. B* **58**, 10452 (1998).
- [21] T.P. Pearsall, R. Carles, y J.C. Portal, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 436 (1983).
- [22] J.P. Estrera, P.D. Stevens, R. Glosser, W.M. Duncan, T.C. Kao, H.Y. Liu, y E.A. Beamm III, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1927 (1992).

### 3. ESPECTROSCOPIA RAMAN Y ESPECTROSCOPIA INFRARROJA: FUNDAMENTOS TEÓRICOS E INSTRUMENTACIÓN

Cuando la radiación electromagnética pasa a través de un material, sus átomos interactúan con los fotones incidentes. En la superficie del medio, una fracción de la luz incidente es reflejada y el resto es transmitida. Una parte de la radiación transmitida puede sufrir procesos de absorción o dispersión a medida que pasa a través del material. En la figura 3.1 se presenta un esquema simplificado de los procesos ópticos que pueden tener lugar cuando incide luz sobre un medio. En general, los procesos ópticos con mayor eficiencia son la reflexión y la absorción debido a que estos son los que involucran el orden de interacción más bajo entre los campos electromagnéticos y las excitaciones elementales del medio. Cuando la radiación incidente presenta longitudes de onda pertenecientes al rango del infrarrojo lejano, los fotones pueden ser absorbidos directamente por las vibraciones atómicas, ya que la energía de estas excitaciones coincide con la energía de la radiación incidente. El haz incidente puede también ser dispersado por los modos de vibración propios del medio, utilizando como intermediario de la interacción los electrones de las bandas de valencia y conducción. La gran mayoría de los fotones dispersados lo hacen elásticamente, dando lugar al proceso denominado dispersión Rayleigh, y una proporción de alrededor 1 entre  $10^6$  de los fotones incidentes son dispersados inelásticamente. A este último proceso se le denomina dispersión Raman. La eficiencia de los procesos enumerados anteriormente viene determinada por la función dieléctrica del sistema.

Tanto la espectroscopia de infrarrojo como la espectroscopia Raman permiten la observación de las vibraciones iónicas de un material. Ambas técnicas se basan en mecanismos de interacción diferentes, basándose la primera de ellas en el cambio de momento dipolar y la segunda en el cambio de polarizabilidad.

Experimentalmente, dichas técnicas difieren, principalmente, en las fuentes de excitación y los detectores empleados. La espectroscopia infrarroja proporciona información de la interacción directa entre fotón y fonón, de forma que las fuentes de excitación y detectores deben trabajar en el rango del infrarrojo, con longitudes de onda comprendidas, usualmente, entre 1 mm y  $0.1 \mu\text{m}$ . Para la detección de fonones con números de onda inferiores a los  $400 \text{ cm}^{-1}$  es preciso utilizar como detector un bolómetro de Si a  $T = 4.2 \text{ K}$ ,



**Fig. 3.1:** Esquema de los procesos lineales que tiene lugar cuando incide luz sobre un medio material.

refrigerado con helio, lo que supone una dificultad adicional a las propias de dicha técnica. En cambio, la espectroscopia Raman utiliza como fuente de excitación radiación láser coherente correspondiente al rango del visible. Esto hace que el haz pueda ser focalizado con áreas inferiores a  $1 \mu\text{m}^2$ . Los detectores utilizados han de ser sensibles a radiaciones próximas a la de la fuente de excitación, puesto que la interacción luz-materia da lugar a radiación dispersada con energías cercanas a la energía inicial incidente.

Desde el punto de vista de la teoría de grupos y teniendo en cuenta la simetría de los modos vibracionales que pueden ser observados por espectroscopia Raman e infrarroja, en cristales centro-simétricos, las representaciones irreducibles que son activas en Raman, no son activas en infrarrojo y viceversa. En cambio, en el caso de cristales no centro-simétricos, las representaciones irreducibles activas en Raman son también activas en infrarrojo, observando por ambas técnicas los mismos modos y, de esta forma, obteniendo informaciones complementarias acerca de los mecanismos que intervienen en la interacción luz-materia.

### 3.1. Aproximación semiclásica de la interacción luz-materia

La interacción de la luz con un material puede ser vista como emisión de radiación por las oscilaciones de los dipolos que son inducidos a través de los campos eléctricos de la luz incidente. Dicha emisión sigue las leyes de la electrodinámica clásica.

Consideraremos la interacción de la luz con una molécula. El momento dipolar de la misma  $P_i$  dependerá, con toda generalidad, de las componentes del vector campo eléctrico  $E_i$  de la forma

$$P_i = p_i + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + K \quad i, j, k, l = x, y, z \quad . \quad (3.1)$$

Esta expresión incluye la posibilidad de un momento dipolar permanente, como también

las componentes inducidas por el campo eléctrico de la luz incidente. La polarizabilidad del medio viene dada por  $\alpha_{ij}$  y es, en general, un tensor. Los términos con potencias mayores del campo eléctrico incidente dan lugar a procesos no lineales, tales como la dispersión hiper-Raman, que no serán discutidos en este trabajo. Tanto el dipolo permanente de la molécula como la polarizabilidad pueden cambiar si la molécula vibra. Por lo tanto, es posible expandir  $p_i$  y  $\alpha_{ij}$  en función de las coordenadas generalizadas del sistema  $\xi_m$  que describen los modos normales de vibración,

$$\begin{aligned} p_i &= p_{0i} + \sum_m \left( \frac{\partial p_i}{\partial \xi_m} \right) \Big|_{\xi_m=0} \xi_m + \dots \\ \alpha_{ij} &= \alpha_{0i} + \sum_m \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial \xi_m} \right) \Big|_{\xi_m=0} \xi_m + \dots \end{aligned} \quad (3.2)$$

Si los desplazamientos atómicos inducidos por un campo eléctrico oscilante  $E_i(t) = E_{0i} \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_L t)$  pueden considerarse pequeños, la dependencia temporal de los desplazamientos  $\xi_m$  con la frecuencia  $\omega_m$  puede aproximarse por

$$\xi_m(t) = \xi_{0m} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_m t) \quad . \quad (3.3)$$

Donde  $\mathbf{q}$  es el momento del modo vibracional y  $\omega_m$ , su frecuencia.

Sustituyendo las expresiones anteriores en la ecuación 3.1 y despreciando los términos no lineales con el campo eléctrico, se obtiene

$$\begin{aligned} P_i &= p_{0i} + \sum_m \left( \frac{\partial p_i}{\partial \xi_m} \right) \Big|_{\xi_m=0} \xi_{0m} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_m t) + \alpha_{0i} E_{0j} \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_L t) \\ &+ \xi_{0m} E_{0j} \sum_m \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial \xi_m} \right) \Big|_{\xi_m=0} \{ \cos [(\mathbf{k}_i + \mathbf{q})\mathbf{r} - (\omega_L + \omega_m)t] \\ &+ \cos [(\mathbf{k}_i - \mathbf{q})\mathbf{r} - (\omega_L - \omega_m)t] \} + K \quad . \end{aligned} \quad (3.4)$$

El primero de los términos  $p_{0i}$  corresponde al momento dipolar permanente en ausencia de campos eléctricos externos. El segundo de ellos,

$$\sum_m \left( \frac{\partial p_i}{\partial \xi_m} \right) \Big|_{\xi_m=0} \xi_{0m} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_m t) \quad , \quad (3.5)$$

muestra la interacción entre la luz y el material en el caso de que la frecuencia y el momento de la luz coincidan con los de la vibración. Cuando la derivada parcial es distinta de cero, la absorción infrarroja es posible y el modo correspondiente es un modo activo en infrarrojo.

El siguiente de los términos,

$$\alpha_{0i} E_{0j} \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_L t) \quad , \quad (3.6)$$

hace referencia a la luz dispersada por el momento dipolar inducido que oscila a la misma frecuencia que la luz incidente, por lo que esta radiación es reemitida sin que varíe su energía, dando lugar a la dispersión Rayleigh.

Por último, el término correspondiente a

$$\xi_{0m} E_{0j} \sum_m \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial \xi_m} \right) \Big|_{\xi_m=0} \cos [(\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q})\mathbf{r} - (\omega_L \pm \omega_m)t] \quad (3.7)$$

tiene en cuenta el momento dipolar modulado por la luz a través de los cambios en la polarizabilidad que, a su vez, está modulada por las vibraciones atómicas. En el caso de que

$$\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial \xi_m} \right) \Big|_{\xi_m=0} \neq 0 \quad (3.8)$$

se obtendrán dos nuevas contribuciones a la radiación reemitida con frecuencias suma y diferencia de la luz incidente y los modos vibracionales del sistema. Este término da cuenta de la contribución debida a la dispersión Raman y los modos observables se denominan modos activos en Raman. La contribución debida a la creación de un modo vibracional se denomina proceso Stokes y la absorción, proceso anti-Stokes. Los procesos Raman de mayor orden vendrían descritos por los términos de mayor orden del desarrollo de la ecuación 3.2. Para este caso, las frecuencias vendrán dadas por  $\omega_L \pm 2\omega_m$ , con momentos asociados de  $\mathbf{k}_i \pm 2\mathbf{q}$  para los procesos de segundo orden,  $\omega_L \pm 3\omega_m$ , con momentos asociados de  $\mathbf{k}_i \pm 3\mathbf{q}$  para procesos de tercer orden, y así sucesivamente. En las expresiones anteriores, el signo negativo corresponde a la excitación de un modo vibracional, mientras que el signo positivo está asociado a la absorción de uno de ellos. También son posibles combinaciones entre procesos Stokes y anti-Stokes, pero todos ellos han de cumplir, dentro de la aproximación dipolar, la condición de que la suma de sus vectores de onda sea igual a cero. En el caso particular de un material cristalino, la polarizabilidad del sistema viene dada por su tensor de susceptibilidad  $\chi_{ij}$ , que relaciona la polarización inducida del sistema y el campo eléctrico.

### 3.2. La dispersión Raman

Cuando la radiación electromagnética pasa a través de un material, los átomos dispersan una fracción del haz incidente en todas las direcciones. Tal como hemos visto en la sección anterior, parte de la luz incidente es transmitida, absorbida o dispersada. La gran mayoría de los fotones son dispersados elásticamente, correspondiendo al proceso denominado dispersión Rayleigh, pero una millonésima parte de los fotones incidentes son dispersados inelásticamente dando lugar a la dispersión Raman. La interacción con el medio material tiene lugar mediante modos vibracionales y, como resultado, la luz dispersada se ve modificada en energía y momento. En procesos de primer orden, un fotón interactúa con un modo vibracional excitándolo o absorbiéndolo. La imposición de conservación

de energía y momento del proceso nos conduce a las siguientes relaciones

$$\begin{cases} \hbar\omega_i = \hbar\omega_d \pm \hbar\omega_m \\ \hbar\mathbf{k}_i = \hbar\mathbf{k}_d \pm \hbar\mathbf{q}_m \end{cases}, \quad (3.9)$$

siendo  $\omega_i$  y  $\mathbf{k}_i$  la frecuencia y el momento de la luz incidente,  $\omega_d$  y  $\mathbf{k}_d$ , la frecuencia y el momento de la luz después de la interacción y  $\omega_m$  y  $\mathbf{q}_m$ , la frecuencia y el momento del modo vibracional involucrado en el proceso. El signo positivo corresponde a la excitación de un modo vibracional por la luz mientras que el signo negativo corresponde a la absorción. Aunque los dos procesos contienen la misma información, para temperaturas bajas, la creación de un modo vibracional es más probable que su destrucción, por lo que experimentalmente será más ventajoso la observación del proceso Stokes. Esta descripción de la interacción solamente es válida para un proceso de primer orden: un fotón interactuando con sólo un modo vibracional. Cuando en la interacción materia-luz participan dos o más modos vibracionales, se tienen procesos de orden superior, siendo necesario incluir todas las partículas que participan en la interacción para la descripción del proceso.

En particular, los materiales que se estudian en este trabajo son cristalinos y, por ello, los modos vibracionales son modos normales colectivos de toda la estructura cristalina, denominados fonones. Debido a las simetrías de los cristales, su representación en el espacio recíproco puede ser reducida a la 1ª zona de Brillouin que se extiende en la dirección [100] hasta  $|\mathbf{q}| = 2\pi/a$ , por lo que el valor del momento de borde de zona es del orden de  $10^{10} \text{ m}^{-1}$ . Puesto que la espectroscopia Raman utiliza radiación en el rango del visible (o cercana a éste), la conservación del momento implica que el momento asociado a los fonones observables por Raman sea del orden de  $10^6 \text{ m}^{-1}$ , que es mucho menor que el momento de borde de zona. Por tanto, el estudio de fonones de primer orden sólo nos permite observar los modos de centro de zona ( $\mathbf{q} \approx 0$ ). Dado que para interacciones de orden superior, la resultante de todos los momentos de los fonones involucrados ha de ser nula ( $\Sigma\mathbf{q} \approx 0$ ), es posible observar modos de borde de zona en procesos Raman de orden superior.

La intensidad Raman total de la radiación dispersada en la dirección definida por el vector  $\hat{\mathbf{e}}_i$  viene dada por el promedio temporal de la potencia radiada por la polarización inducida debida a las fluctuaciones del sistema,

$$I \propto \langle |\hat{\mathbf{e}}_s \cdot \mathbf{P}_v|^2 \rangle. \quad (3.10)$$

Teniendo en cuenta el desarrollo realizado en la sección anterior, la ecuación anterior puede expresarse como

$$I \propto \left| \hat{\mathbf{e}}_s \cdot \frac{d\chi(\mathbf{k}_i, \omega_i)}{d\xi_m} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i \right|^2 \langle \xi_m^* \xi_m \rangle \quad (3.11)$$

para la componente anti-Stokes y cambiando  $\langle \xi_m^* \xi_m \rangle$  por  $\langle \xi_m \xi_m^* \rangle$  para la componente Stokes, donde los *brackets* representan el promedio temporal. Los factores anteriores pueden ser evaluados sustituyendo los desplazamientos  $\xi_m$  y  $\xi_m^*$  por los operadores cuánticos de desplazamiento,  $\xi_m$  y  $\xi_m^\dagger$  respectivamente, obteniendo [1]

$$\langle \xi_m \xi_m^\dagger \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_m} (n + 1) \quad (3.12)$$

y

$$\langle \xi_m^\dagger \xi_m \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_m} n \quad , \quad (3.13)$$

donde

$$n = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_m/k_B T) - 1} \quad (3.14)$$

es el factor de ocupación de Bose-Einstein. De las ecuaciones anteriores se deduce que los procesos Stokes son más probables, ya que la absorción de un fonón implica que exista una población suficiente para que el proceso Raman pueda absorberlo. En el límite de temperaturas cercanas a  $T = 0$  K,  $n$  tiende a cero y únicamente es posible la excitación de modos vibracionales.

Teniendo en cuenta la expresión 3.11, la intensidad Raman puede expresarse únicamente en función de la susceptibilidad del sistema, incluyendo el resto de las contribuciones en una misma constante,

$$I \propto \left| \frac{d\chi}{d\xi_m} \right|^2 \quad . \quad (3.15)$$

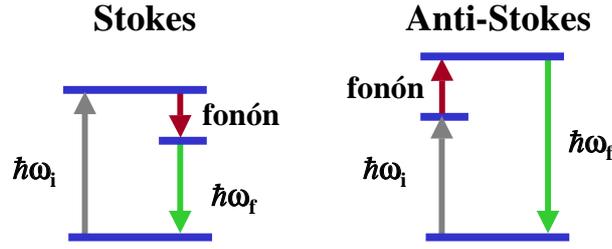
A partir de la expresión de la susceptibilidad (ver ecuación 2.6), cerca de la singularidad debida a una transición electrónica directa de energía  $\hbar\omega_g$  y utilizando una densidad de estados apropiada, la susceptibilidad puede ser expresada como [2]

$$\chi(\omega) \simeq A(\omega - \omega_g)^{1/2} + \text{constante} \quad . \quad (3.16)$$

La constante  $A$  incluye las componentes de los elementos de matriz,  $\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{vc}$ . En consecuencia, la intensidad Raman será proporcional a

$$I \propto \left| -\frac{A}{2}(\omega - \omega_g)^{-1/2} \frac{d\omega_g}{d\xi_m} + \frac{dA}{d\xi_m}(\omega - \omega_g)^{1/2} \right|^2 \quad . \quad (3.17)$$

De esta forma, para una transición directa interbanda, cuando  $\omega \rightarrow \omega_g$  el primero de los términos es claramente resonante. A partir de las ecuaciones 3.2 y 3.17, se observa como las vibraciones iónicas modulan la susceptibilidad eléctrica del material a través de los cambios de la distancia entre las bandas energéticas y de los elementos de matriz  $\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{vc}$  que dependen de las funciones de onda de los estados involucrados en el proceso.



**Fig. 3.2:** Esquema simplificado de los procesos que tiene lugar para que sea posible el efecto Raman. El fotón incidente es absorbido por el material, creando un par electrón-hueco. En el proceso Stokes, el material absorbe energía del par electrón-hueco, mientras que en el proceso anti-Stokes, el material aporta energía a éste. Finalmente, el par electrón-hueco se recombina radiativamente, originando radiación de menor o mayor energía, según el proceso sea Stokes o anti-Stokes.

### 3.2.1. Aproximación cuántica al efecto Raman

Desde el punto de vista cuántico, un proceso Raman de primer orden consiste en la interacción entre un fotón y un fonón, dando lugar a la dispersión del fotón incidente. Dicha interacción únicamente puede ocurrir si las energías del fotón y fonón involucrados en el proceso son similares. Las energías típicas de los fonones son del orden de las decenas de milielectronvoltios, mientras que las energías de los láseres de excitación utilizados en la espectroscopia Raman pertenecen al rango del visible, o cercano a éste, siendo del orden de los electronvoltios. En consecuencia, la interacción directa entre fotón-fonón es muy poco probable y es necesario la existencia de un intermediario para que la interacción se haga efectiva. Los intermediarios en el proceso son los electrones de las bandas de valencia y conducción por lo que, en el proceso global, el fotón incidente crea un par electrón-hueco (o excitón); a continuación, el electrón o el hueco (virtual o real) interactúa con la red de iones absorbiendo o creando un fonón; por último, el par electrón-hueco se recombina radiativamente, obteniendo el fotón dispersado. En la figura 3.2 se presenta un esquema simplificado del proceso Raman a tres etapas.

En el marco de la teoría de perturbación dependiente del tiempo, es posible evaluar la probabilidad de la interacción Raman antes descrita. Para la componente Stokes, la probabilidad de interacción por unidad de tiempo tiene la forma [3]

$$W_{fi} = \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \sum_{n,n'} \frac{\langle i | \mathcal{H}_{eR}(\omega_i) | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{e\text{-fonón}} | n' \rangle \langle n' | \mathcal{H}_{eR}(\omega_s) | f \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_n - E_i)] [\hbar\omega_i - \hbar\omega_q - (E_{n'} - E_f)]} \right|^2 \times \delta(\hbar\omega_i - \hbar\omega_q - \hbar\omega_s) , \quad (3.18)$$

donde  $|i\rangle$  representa el estado electrónico inicial con energía  $E_i$  y  $|f\rangle$  representa el estado final con energía  $E_f$ . Después del proceso Raman, el sistema de electrones permanece

invariable, de forma que los estados inicial y final son coincidentes. Los estados intermedios del proceso vienen representados por  $|n\rangle$  y  $|n'\rangle$ . El hamiltoniano de interacción electrón-fotón viene dado por [3]

$$\mathcal{H}_{eR} = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad , \quad (3.19)$$

siendo  $\mathbf{A}$  el potencial vector del campo electromagnético, y  $\mathbf{p}$  es el cuasi-momento del intermediario, electrón o hueco.

Para una energía dada del fotón incidente, ciertas transiciones intermedias hacen que el denominador de la ecuación 3.18 sea cercano a cero, dando lugar a que existan términos dominantes en la probabilidad por unidad de tiempo,  $W_{fi}$ . A pesar de ello, lejos de los puntos críticos de la estructura de bandas, estos términos dominantes están enmascarados por el resto de los términos del sumatorio. Por el contrario, cuando los términos dominantes provienen de una transición interbanda debida a un punto crítico, se obtiene el efecto Raman resonante. Esto ocurre cuando la energía de los fotones incidentes se selecciona de forma que coincida con una de las transiciones interbanda del material. En este caso, los estados electrónicos intermedios son reales y la elevada densidad de estados de estas transiciones en los puntos críticos aumenta fuertemente la probabilidad de dispersión.

Para ilustrar este punto, consideremos que el sistema está en el estado fundamental  $|0\rangle$  y que el estado electrónico de un punto crítico interbanda viene dado por  $|g\rangle$ . Cuando ocurre que  $\hbar\omega_i \approx E_g$ , el término correspondiente a  $|n\rangle = |n'\rangle = |g\rangle$  de la ecuación 3.18 está mucho más cerca a la condición de resonancia que el resto. En consecuencia, el resto de los términos representan un fondo aditivo al término resonante. En estas condiciones, la probabilidad por unidad de tiempo puede ser escrita como

$$W_{fi} = \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_{eR}(\omega_i) | g \rangle \langle g | \mathcal{H}_{e\text{-fonón}} | g \rangle \langle g | \mathcal{H}_{eR}(\omega_s) | 0 \rangle}{(E_g - \hbar\omega_i)(E_g - \hbar\omega_s)} + C \right|^2 \quad , \quad (3.20)$$

donde  $C$  representa las contribuciones de los términos no dominantes. En realidad, puede existir interferencia cuántica entre el término principal y el fondo debido al resto pero, en primera aproximación,  $C$  puede ser despreciada. De la ecuación anterior, se observa que existen dos resonancias diferentes para  $E_g = \hbar\omega_i$  y  $E_g = \hbar\omega_s$  correspondientes, respectivamente, a las resonancias de entrada, *incoming resonance*, y de salida, *outgoing resonance*.

Por otra parte, el polo de la ecuación 3.20 ocurre cuando el fotón incidente o emitido presenta la misma energía que la transición  $E_g$  aunque, debido a que los estados electrónicos presentan un tiempo de vida finito  $\tau_g$ , la energía de transición  $E_g$  viene indeterminada por  $i\Gamma_g$ , siendo  $\Gamma_g = \hbar/\tau_g$ . De esta forma, la ecuación anterior puede ser expresada como [3]

$$W_{fi} \propto \left( \frac{1}{\hbar\omega_q^2} \right) \left| \frac{1}{E_g - \hbar\omega_i - i\Gamma_g} - \frac{1}{E_g - \hbar\omega_s - i\Gamma_g} \right|^2 \quad . \quad (3.21)$$

Comparando esta expresión con la ecuación 2.6 de la sección 2.2, es posible conectar la probabilidad de resonancia Raman con la susceptibilidad del material. Por tanto, en las proximidades de una transición electrónica interbanda, la amplitud de la dispersión Raman puede ser escrita como [4]

$$W_{fi} \propto \left( \frac{1}{\hbar\omega_q^2} \right) |\varepsilon(\omega_i) - \varepsilon(\omega_s)|^2 . \quad (3.22)$$

Si ahora tenemos en cuenta que  $\hbar\omega_q$  es mucho menor que las energías típicas de los estados electrónicos involucrados en el proceso y que  $\hbar\omega \rightarrow E_g$ , la expresión anterior puede ser reescrita como [5]

$$W_{fi} \propto \left| \frac{\partial\varepsilon(\omega)}{\partial\omega} \right|^2 \equiv \left| \frac{\partial\chi(\omega)}{\partial\omega} \right|^2 \quad (3.23)$$

Para el mecanismo de potencial de deformación, que será descrito en las secciones siguientes, las vibraciones de la red modifican la estructura de bandas y, en consecuencia, es posible cambiar la derivada respecto a la energía por la derivada respecto  $\xi_m$ , obteniendo

$$W_{fi} \propto \left| \frac{\partial\chi(\omega)}{\partial\xi_m} \right|^2 . \quad (3.24)$$

La expresión anterior para la intensidad Raman, deducida a partir del tratamiento cuántico del sistema, corresponde con la expresión encontrada a partir de la aproximación semiclásica, ecuación 3.15.

### 3.2.2. El tensor Raman

En general, la magnitud  $\mathcal{R} = \partial\chi/\partial\xi$  es un tensor de segundo rango denominado tensor Raman. El tensor Raman presenta las mismas simetrías y se transforma de la misma forma que el fonón correspondiente involucrado en el proceso Raman a primer orden. A partir del tensor Raman y de las polarizaciones de la luz incidente y dispersada aparecen las reglas de selección Raman basadas en la expresión

$$I_s \propto |\hat{\mathbf{e}}_i \mathcal{R} \hat{\mathbf{e}}_d|^2 , \quad (3.25)$$

donde  $\mathcal{R}$  es el tensor Raman y  $\hat{\mathbf{e}}_i$  y  $\hat{\mathbf{e}}_d$  son las polarizaciones de la luz incidente y dispersada, respectivamente.

En el capítulo 2 se estudiaron la estructura zinc-blenda y sus simetrías y se vio que su representación reducible total viene dada por

$$\Gamma_T = 2\Gamma_{15} . \quad (3.26)$$

Teniendo en cuenta las bases de cada representación (ver tabla 2.1), la representación  $\Gamma_{15}$  es una representación activa tanto en Raman como en infrarrojo. A partir de las bases

**Tabla 3.1:** Reglas de selección Raman de los modos LO y TO para la estructura zinc-blenda en incidencia sobre la cara (001) y en configuración de *backscattering*. P: permitido; X: prohibido;  $x = [100]$ ;  $y = [010]$ ;  $z = [001]$ ;  $x' = [110]$ ;  $y' = [1\bar{1}0]$ .

	$x(zz)\bar{x}$	$x(xy)\bar{x}$	$x(y'y')\bar{x}$	$x(y'z')\bar{x}$
Modo LO	X	P	P	X
Modo TO	X	X	X	X

de esta representación y de sus simetrías, puede deducirse que existen tres tensores Raman para la dispersión de los modos a primer orden que se transforman de la misma forma que las funciones  $x$ ,  $y$  y  $z$

$$R_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a \\ 0 & a & 0 \end{pmatrix} \quad R_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad R_z = \begin{pmatrix} 0 & a & 0 \\ a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.27)$$

siendo  $a$  la polarizabilidad Raman del sistema, que está relacionada con la probabilidad de dispersión. En las siguientes secciones se estudiará la dependencia de la polarizabilidad  $a$  con la frecuencia de la luz incidente y dispersada.

Estos tres tensores corresponden a vibraciones polarizadas según las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$ , es decir, considerando incidencia sobre la cara (100), el primer tensor correspondería a un modo longitudinal polarizado en la dirección  $x$  y los dos tensores restantes, a vibraciones transversales polarizadas en las direcciones  $y$  y  $z$ , respectivamente. En general, utilizando estos tres tensores como bases, es posible determinar los tensores asociados a cualquier fonón polarizado en una dirección determinada.

Para el caso particular de la estructura zinc-blenda, las reglas de selección Raman del sistema se presentan en la tabla 3.1. Los modos longitudinales ópticos en la estructura zinc-blenda están permitidos para las configuraciones  $x(yz)\bar{x}$  y  $x(y'y')\bar{x}$ , mientras que los modos transversales ópticos están prohibidos en cualquier configuración de *backscattering* sobre la cara (100) y equivalentes.

### 3.2.3. Mecanismos de dispersión electrón-fonón

En cristales con dos o más átomos por celda unidad, los fonones ópticos cercanos a centro de zona implican desplazamientos relativos de los átomos, que provocan distorsiones microscópicas en el interior de la celda primitiva. En cambio, los fonones acústicos provocan tensiones internas en el cristal. Por consiguiente, los fonones son capaces de alterar las energías electrónicas involucradas en el proceso Raman.

Los fonones ópticos no polares son capaces de alterar la estructura de energías electrónicas al variar las longitudes de enlace y/o los ángulos entre los mismos. A este tipo de interacción se le denomina interacción de potencial de deformación entre electrón y fonón óptico. Por otro lado, en cristales polares, los fonones longitudinales ópticos involucran desplazamientos uniformes de la carga atómica en el interior de la celda primitiva, provocando un campo eléctrico macroscópico capaz de modificar las energías electrónicas y obteniendo interacción entre los modos longitudinales ópticos y los electrones del cristal. Esta interacción es conocida como interacción Fröhlich.

Los mecanismos de interacción anteriores pueden ser agrupados según los estados electrónicos inicial y final que intervienen. De esta forma, si los estados electrónicos inicial y final corresponden a distintas bandas electrónicas, la dispersión se denomina interbanda y en el proceso intervienen elementos de matriz de fuera de la diagonal del hamiltoniano de interacción. En cambio, cuando los estados electrónicos inicial y final pertenecen a una misma banda, la interacción viene descrita por los elementos de la diagonal del hamiltoniano, dando lugar a la dispersión intrabanda. En el proceso global, la dispersión intrabanda involucra dos bandas electrónicas, mientras que en la dispersión interbanda intervienen tres bandas electrónicas.

A continuación se describirán con más detalle los procesos de interacción Fröhlich y potencial de deformación, que son los mecanismos dominantes en la interacción entre electrón y fonón.

### Potencial de deformación

Al oscilar la red cristalina, las distancias interatómicas se ven afectadas, dando lugar a una modulación de la energía de las distintas transiciones electrónicas, como resultado de la dependencia de la estructura de bandas del material con su distribución atómica. En consecuencia, la interacción electrón-fonón puede ocurrir a través del efecto de las vibraciones atómicas sobre la estructura de bandas del material. Debido a que los electrones son capaces de seguir a las vibraciones iónicas prácticamente de forma instantánea, el hamiltoniano de la interacción electrón-fonón puede ser expresado como una perturbación del hamiltoniano en reposo, obteniendo por teoría de perturbaciones

$$\mathcal{H}_{\text{e-fonón}} \propto \frac{\partial E}{\partial \xi} \xi \quad , \quad (3.28)$$

siendo  $E$  la energía de los estados electrónicos y  $\xi$  representa la coordenada generalizada del sistema que describe al modo normal de vibración considerado. El mecanismo de potencial de deformación da lugar al tensor Raman y proporciona las reglas de selección del sistema.

La polarizabilidad Raman  $a$  que aparece en los tensores Raman, está relacionada con la probabilidad de que ocurra un proceso Raman de primer orden. La dependencia de esta magnitud con la frecuencia para los diferentes mecanismos de dispersión ha sido extensamente estudiada [6–9]. En particular, en torno a las transiciones directas  $E_0$  y  $E_0 + \Delta_0$  de los materiales con estructura zinc-blenda, la polarizabilidad Raman del mecanismo de potencial de deformación viene dada por [10]

$$a_{\text{DP}} = A_1 \left\{ -g(x) + \frac{4E_0}{\Delta_0} \left[ f(x_0) - \left( \frac{E_0}{E_0 + \Delta_0} \right)^{3/2} f(x_{0s}) \right] \right\} + A_2 \quad . \quad (3.29)$$

donde  $x_0 = \hbar\omega/E_0$  y  $x_{0s} = \hbar\omega/(E_0 + \Delta_0)$ . La constante  $A_1$  está relacionada linealmente con el mecanismo de potencial de deformación a primer orden y  $A_2$  es la contribución a la polarizabilidad Raman de otras transiciones. Las funciones  $f(x)$  y  $g(x)$  vienen dadas por

$$\begin{aligned} g(x) &= \frac{1}{x^2} \left[ 2 - \left( \frac{1}{1-x} \right)^{-1/2} - \left( \frac{1}{1+x} \right)^{-1/2} \right] , \\ f(x) &= \frac{1}{x^2} \left[ 2 - \left( \frac{1}{1-x} \right)^{1/2} - \left( \frac{1}{1+x} \right)^{1/2} \right] . \end{aligned} \quad (3.30)$$

La función compleja  $g(x)$  tiene en cuenta la contribución a la polarizabilidad Raman de los procesos a dos bandas, mientras que  $f(x)$  representa la contribución de los procesos a tres bandas. Para condiciones de resonancia la contribución a dos bandas es el mecanismo dominante. Fuera de la resonancia, la contribución a dos bandas al potencial de deformación es el mecanismo dominante junto con el mecanismo electro-óptico para fonones longitudinales ópticos, mientras que la contribución del proceso a tres bandas a la eficiencia Raman es minoritaria en el potencial de deformación.

### Interacción Fröhlich

En cristales polares con dos átomos por celda unidad, los modos longitudinales ópticos pueden inducir una polarización macroscópica posibilitando de esta forma la interacción entre electrón y fonón longitudinal óptico a través de la interacción coulombiana de largo alcance, que se conoce con el nombre de interacción Fröhlich. El hamiltoniano correspondiente al sistema puede ser escrito como [3, 11]

$$\mathcal{H}_F = -\frac{iC_F}{q^2V^{1/2}} (\mathbf{q} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\text{LO}}) (a_{-\mathbf{q}}^\dagger + a_{-\mathbf{q}}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad , \quad (3.31)$$

donde  $V$  es el volumen del cristal,  $a_{-\mathbf{q}}^\dagger$  y  $a_{-\mathbf{q}}$  son los operadores de creación y aniquilación asociados a los fonones, y  $C_F$  es la constante de Fröhlich que viene dada por

$$C_F = e \left[ 2\pi\hbar\omega_{\text{LO}} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \right]^{1/2} \quad . \quad (3.32)$$

siendo  $\varepsilon_\infty$  y  $\varepsilon_0$  las constantes dieléctricas a alta y a baja frecuencia, respectivamente.

De la misma forma que ocurría en el caso del mecanismo de potencial de deformación, son posibles procesos inter- e intrabanda. La interacción Fröhlich intrabanda da lugar a un tensor Raman diagonal en la configuración de *backscattering*. Este mecanismo participa cuando las polarizaciones de la luz incidente y dispersada coinciden, por tanto, presenta unas reglas de selección diferentes a las del mecanismo de potencial de deformación. La polarizabilidad Raman en los semiconductores con estructura zinc-blenda para la dispersión Fröhlich intrabanda en torno a las transiciones  $E_0$  y  $E_0 + \Delta_0$  presenta la forma

$$a_F \propto q \frac{C_F}{\hbar\omega_{LO}} P_{vc}^2 F(\omega_i) \quad , \quad (3.33)$$

siendo  $P_{vc}$  la probabilidad de transición electrónica y

$$F(\omega_i) = \left[ \left( \frac{\hbar\omega_i - E_g + i\eta}{\hbar\omega_{LO}} \right)^{1/2} - \left( \frac{\hbar\omega_s - E_g + i\eta}{\hbar\omega_{LO}} \right)^{1/2} \right]^3 \quad , \quad (3.34)$$

donde  $E_g$  es la energía de las transiciones  $E_0$  o  $E_0 + \Delta_0$ , y  $\omega_i$  y  $\omega_s$  son las frecuencias de la radiación incidente y dispersada, respectivamente. Este mecanismo es fuertemente resonante y puede ser observado para condiciones cercanas a la resonancia, incluso cuando el momento del fonón  $q$  es prácticamente nulo.

En la interacción Fröhlich interbanda se obtiene el mismo tensor Raman obtenido a partir del mecanismo de potencial de deformación, y se le denomina mecanismo electro-óptico. Este mecanismo es el causante de la diferencia de intensidades entre los modos ópticos longitudinales y transversales y provoca una modulación en la susceptibilidad del material debida al campo eléctrico creado por el modo LO. La polarizabilidad Raman del mecanismo electro-óptico  $a_{EO}$  y para los modos longitudinales ópticos  $a_{LO}$  puede relacionarse directamente con la polarizabilidad de los modos transversales ópticos  $a_{TO}$  (y del mecanismo de potencial de deformación,  $a_{TO} = a_{PD}$ ) a través de la relación [5]

$$\frac{a_{LO}}{a_{TO}} = \frac{a_{PD} + a_{EO}}{a_{PD}} = \left( 1 - \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{C_{F-H} \omega_{TO}^2} \right) \quad , \quad (3.35)$$

donde  $C_{F-H}$  es la constante de Faust-Henry y relaciona las intensidades de dispersión entre modos transversales y longitudinales ópticos,

$$C_{F-H} = \frac{e^*}{\mu\omega_{TO}^2} \left( \frac{\partial\chi}{\partial\xi} \right) \left( \frac{\partial\chi}{\partial E} \right)^{-1} \quad , \quad (3.36)$$

siendo  $e^*$  y  $\mu$  la carga dinámica y la masa reducida de los iones, respectivamente. Las derivadas parciales  $\partial\chi/\partial\xi$  y  $\partial\chi/\partial E$  representan la modulación de la susceptibilidad por los desplazamientos iónicos y por el campo eléctrico generado por los modos longitudinales ópticos, respectivamente.

Además de los procesos de dispersión descritos anteriormente que involucran dos o tres bandas, es posible la interacción de procesos a cuatro etapas donde el electrón intermediario en la interacción Raman está sometido a dos procesos de dispersión. En el primero, el electrón es dispersado a través de una impureza del cristal por medio de un potencial de la forma [11]

$$V(\mathbf{q}) = \frac{4\pi^2}{\varepsilon(q^2 + q_F^2)} \quad , \quad (3.37)$$

donde  $q_F = 2/d_I$ , siendo  $d_I$  la distancia media entre las impurezas. En una segunda etapa, el electrón intermediario interactúa con el modo longitudinal óptico a través de la interacción Fröhlich intrabanda. Debido a la dispersión por las impurezas, la regla de selección de conservación del vector de onda queda relajada y da lugar a una eficiencia Raman comparable en intensidad a los procesos resonantes de tres etapas antes mencionados, puesto que la eficiencia es proporcional al vector de onda del modo involucrado. Para la geometría de *backscattering*, el tensor Raman resultante de este proceso es diagonal [11] como en el caso de la interacción Fröhlich.

### Efectos de interferencia

Entre los diferentes mecanismos de dispersión, expuestos anteriormente, es posible que ocurra interferencia cuántica entre ellos. Dichos efectos se han de tener en cuenta cuando coinciden los estados finales de los electrones que participan como intermediarios en el proceso. En consecuencia, los mecanismos de potencial de deformación e interacción Fröhlich pueden interferir entre ellos. En cambio, el mecanismo de interacción Fröhlich inducido por las impurezas no puede interferir con los anteriores debido a la indeterminación del vector de onda inducida por la dispersión con las impurezas. Por tanto, el tensor Raman para la configuración de *backscattering* sobre la cara (100) correspondiente para los mecanismos de interacción Fröhlich y potencial de deformación es suma directa de ambos mecanismos por separado, dando lugar a un tensor Raman [11]

$$R_x = \begin{pmatrix} a_F & 0 & 0 \\ 0 & a_F & a_{DP} \\ 0 & a_{DP} & a_F \end{pmatrix} \quad . \quad (3.38)$$

Teniendo en cuenta que el mecanismo de interacción Fröhlich por impurezas presenta un tensor Raman diagonal e incluyéndolo en el sistema, la eficiencia Raman vendrá dada por

$$\begin{aligned} |a_F + a_{DF}|^2 + |a_{Fi}|^2 & \text{ para la configuración } x(y'y')\bar{x} \, , \\ |a_F - a_{DF}|^2 + |a_{Fi}|^2 & \text{ para la configuración } x(z'z')\bar{x} \, , \\ |a_F|^2 + |a_{Fi}|^2 & \text{ para la configuración } x(yy)\bar{x} \, , \\ |a_{DF}|^2 & \text{ para la configuración } x(yz)\bar{x} \end{aligned} \quad (3.39)$$

Considerando las expresiones anteriores y la posibilidad de que las polarizabilidades Raman correspondientes a los distintos mecanismos estudiados pueden ser reales, imaginarias puras o con ambas contribuciones, las configuraciones  $x(y'y')\bar{x}$  o  $x(z'z')\bar{x}$  son las propicias para que ocurra interferencia cuántica. En el caso de que las contribuciones de  $a_F$  y  $a_{DP}$  sean imaginaria y real, respectivamente o viceversa, no existirá interferencia y las intensidades Raman para ambas configuraciones coincidirán. En cambio, para las configuraciones  $x(yy)\bar{x}$  y  $x(yz)\bar{x}$  no existirá interferencia entre los mecanismos de Fröhlich y potencial de deformación ya que en dichas configuraciones no son observables los dos mecanismos simultáneamente.

### 3.3. Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas ópticas más extendidas para la caracterización de muestras con moléculas complejas orgánicas, sistemas amorfos y cristalinos. Esta técnica se basa en la interacción de radiación perteneciente al infrarrojo con los modos vibracionales del sistema a través de los momentos dipolares que se forman entre los átomos del compuesto. La interacción ocurre cuando coinciden las energías de los fonones y de la radiación infrarroja incidente. Las vibraciones del sistema que presenten una variación del momento dipolar nula no podrán absorber la radiación infrarroja (modos inactivos en infrarrojo). Tanto la radiación transmitida como la reflejada presentan información sobre los modos vibracionales del compuesto. En general, los coeficientes de reflexión y transmisión vienen determinados por la función dieléctrica del sistema y por el ángulo de incidencia, tal y como veremos en la siguiente sección.

#### Fundamentos del efecto Berreman

En materiales cristalinos polares, existe una región de frecuencias de reflexión total denominada banda *reststrahlen*. Esta región se extiende entre las frecuencias de los modos ópticos transversal y longitudinal de centro de zona, o lo que es equivalente, entre el máximo y mínimo de la función dieléctrica o, para amortiguamientos nulos, entre el polo y el cero de la función dieléctrica. En cristales cúbicos, y siempre que la longitud de onda de la luz incidente sea mucho mayor que el grosor de las capas de las muestras, se han observado bandas de absorción estrechas centradas en el modo TO del material en *bulk* cuando el haz infrarrojo incide normalmente sobre la superficie [12]. A principios de los años 60 se observó que en láminas delgadas también era posible observar una banda de absorción debida al modo LO cuando el haz no incidía normalmente [13–16]. No fue hasta 1963 que D.W. Berreman explicó satisfactoriamente este hecho [17].

Una capa fina presenta modos normales de vibración con polarizaciones paralela o

perpendicular a la superficie del medio, correspondientes, respectivamente, a los modos TO y LO. Cuando la radiación infrarroja incidente presenta una energía similar a la de estos modos y su campo eléctrico está polarizado en la misma dirección que los modos del material, la radiación incidente y los modos normales podrán interactuar, aumentando la amplitud de las oscilaciones de los iones a expensas de la absorción de la radiación incidente. En incidencia normal,  $\theta = 0$ , las componentes del campo eléctrico de la radiación infrarroja pertenecen al plano definido por la superficie del material. Por lo tanto, podrá existir interacción entre los modos transversales y el campo eléctrico. En cambio, para que exista interacción entre los modos LO y el campo eléctrico de la radiación infrarroja es necesario que el haz incida oblicuamente sobre la muestra y que el campo eléctrico disponga de una componente en la dirección normal a la superficie.

Para ilustrar este punto, consideremos una lámina de grosor  $d$  en el vacío, con una función dieléctrica  $\varepsilon = n^2(\omega)$ , atravesada por una onda electromagnética de frecuencia  $\omega$  incidiendo sobre la superficie con un ángulo  $\theta$  respecto la normal. Puesto que cualquier onda electromagnética puede descomponerse en sus componentes transversal magnética (TM) y transversal eléctrica (TE), consideremos ambas partes de forma independiente.

Tomemos el plano de incidencia como el plano  $xy$ , siendo  $x$  la dirección de la normal a la superficie. Para una onda TE, tenemos que  $E_x = E_y = 0$ , de forma que el campo eléctrico de las ondas incidente  $E_z^{(i)}$ , reflejada  $E_z^{(r)}$  y transmitida  $E_z^{(t)}$  puede expresarse como

$$\begin{aligned} E_z^{(i)} &= E_0 e^{i(k_x x + k_y y - \omega t)} , \\ E_z^{(r)} &= r E_0 e^{i(k'_x x + k'_y y - \omega t)} , \\ E_z^{(t)} &= t E_0 e^{i(k''_x x + k''_y y - \omega t)} . \end{aligned} \quad (3.40)$$

Las condiciones de contorno requieren que  $k'_y = k_y = (\omega/c) \sin \theta$  y  $k'_x = -k_x = -(\omega/c) \cos \theta$ . Si, además, las ondas inicial y transmitida se propagan por el mismo medio, se obtendrá que  $k''_x = k_x$ . La conservación del momento en las fronteras implica que  $k''_y = k'_y = k_y$ .

Para este sistema, las ecuaciones de Maxwell se reducen a seis ecuaciones escalares

$$\begin{aligned} \frac{\partial B_x}{\partial y} - \frac{\partial B_y}{\partial x} + \frac{i\varepsilon\omega}{c} E_z &= 0 & \frac{i\omega}{c} B_z &= 0 \\ \frac{\partial B_z}{\partial x} - \frac{\partial B_x}{\partial z} &= 0 & \frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{i\omega}{c} B_y &= 0 \\ \frac{\partial B_y}{\partial z} - \frac{\partial B_z}{\partial y} &= 0 & \frac{\partial E_z}{\partial y} + \frac{i\omega}{c} B_x &= 0 \end{aligned} \quad (3.41)$$

Teniendo en cuenta las expresiones anteriores, podemos llegar a la expresión diferencial

$$\frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} = \kappa^2 E_z , \quad (3.42)$$

donde

$$\kappa = \frac{\omega}{c} (n^2 - \sin^2 \theta_i)^{1/2} . \quad (3.43)$$

La solución de la ecuación 3.42 resulta ser combinación de exponenciales,

$$E_z = ae^{i\kappa x} + be^{-i\kappa x} , \quad (3.44)$$

donde las constantes  $a$  y  $b$  son proporcionales al término  $e^{i(k_y y - \omega t)}$ . Mediante el uso de las ecuaciones 3.41, puede obtenerse la expresión del campo magnético

$$B_y = \frac{c\kappa}{\omega} (ae^{i\kappa x} - be^{-i\kappa x}) , \quad (3.45)$$

Llegado este punto, impondremos las condiciones de contorno a los campos. En primer lugar, las constantes  $a$  y  $b$  pueden ser expresadas en función de los campos en  $z = 0$ , de forma que los campos pueden expresarse como

$$\begin{aligned} E_z(x) &= E_z(0) \cos \kappa x + \frac{i\omega}{c\kappa} B_y(0) \sin \kappa x \\ B_y(x) &= \frac{ic\kappa}{\omega} E_z(0) \sin \kappa x + B_y(0) \cos \kappa x , \end{aligned} \quad (3.46)$$

Expresando ahora  $E_z(0)$ ,  $B_y(0)$ ,  $E_z(d)$  y  $B_y(d)$  en función de las ondas planas de las ecuaciones 3.40, se obtiene

$$\begin{aligned} E_z(0) &= (1 + r) E_0 e^{i(k_y y - \omega t_0)} \\ B_y(0) &= \frac{ck_z}{\omega} (1 - r) E_0 e^{i(k_y y - \omega t_0)} \\ E_z(d) &= t E_0 e^{i(k_y y - \omega t_d)} e^{ik_x'' d} \\ B_y(d) &= t \frac{ck_x''}{\omega} E_0 e^{i(k_y y - \omega t_d)} e^{ik_x'' d} . \end{aligned} \quad (3.47)$$

Utilizando las ecuaciones 3.46 y 3.47 se obtiene un sistema lineal de dos ecuaciones de donde pueden extraerse los valores de la reflectancia y transmitancia [12, 17, 18]

$$\begin{aligned} T_{\text{TE}} &= \left| \frac{E_t}{E_i} \right|^2 = \left| e^{-i\phi(d)} \left[ \cos \kappa d - i \left( \frac{\kappa^2 + k^2}{2\kappa k} \right) \sin \kappa d \right]^{-1} \right|^2 \\ R_{\text{TE}} &= \left| \frac{E_r}{E_i} \right|^2 = \left| i \left( \frac{\kappa^2 - k^2}{2\kappa k} \right) \sin \kappa d \left[ \cos \kappa d - i \left( \frac{\kappa^2 + k^2}{2\kappa k} \right) \sin \kappa d \right]^{-1} \right|^2 . \end{aligned} \quad (3.48)$$

La fase correspondiente a la diferencia de caminos ópticos de la transmisión queda incluida en el término  $\phi$ ,

$$\phi = k_z'' d - \omega (t_d - t_0) . \quad (3.49)$$

Para una onda TM, donde  $B_x = B_y = 0$ , el campo magnético de las ondas incidente  $B_z^{(i)}$ , reflejada  $B_z^{(r)}$  y transmitida  $B_z^{(t)}$  puede expresarse como

$$\begin{aligned} B_z^{(i)} &= B_0 e^{i(k_x x + k_y y - \omega t)} , \\ B_z^{(r)} &= r B_0 e^{i(k_x' x + k_y' y - \omega t)} , \\ B_z^{(t)} &= t B_0 e^{i(k_x'' x + k_y'' y - \omega t)} . \end{aligned} \quad (3.50)$$

Debido a la simetría de las ecuaciones de Maxwell entre los modos TM y TE, para los modos TM se obtienen ecuaciones similares a las del caso de modos TE,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} + \frac{i\omega}{c} B_z &= 0 & \frac{i\varepsilon\omega}{c} E_z &= 0 \\
\frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} &= 0 & \frac{\partial B_z}{\partial x} - \frac{i\varepsilon\omega}{c} E_y &= 0 \\
\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} &= 0 & \frac{\partial B_z}{\partial y} + \frac{i\varepsilon\omega}{c} E_x &= 0
\end{aligned} \tag{3.51}$$

De la misma forma, a partir de las ecuaciones de Maxwell es posible llegar a la expresión diferencial

$$\frac{\partial^2 B_z}{\partial x^2} = \kappa^2 B_z \quad . \tag{3.52}$$

Mediante el mismo procedimiento empleado para el caso de los modos TE, se obtiene un sistema de ecuaciones similar al de las ecuaciones 3.46 y 3.47 del que pueden extraerse la transmitancia y reflectancia, obteniendo como resultado [12, 17, 18]

$$\begin{aligned}
T_{\text{TM}} &= \left| \frac{E_t}{E_i} \right|^2 = \left| e^{-i\phi(d)} \left[ \cos \kappa d - i \left( \frac{\kappa^2 + n^4 k^2}{2\kappa n^2 k} \right) \sin \kappa d \right]^{-1} \right|^2 \\
R_{\text{TM}} &= \left| \frac{E_r}{E_i} \right|^2 = \left| i \left( \frac{\kappa^2 - n^2 k^2}{2\kappa n^2 k} \right) \sin \kappa d \left[ \cos \kappa d - i \left( \frac{\kappa^2 + n^2 k^2}{2\kappa n^2 k} \right) \sin \kappa d \right]^{-1} \right|^2 .
\end{aligned} \tag{3.53}$$

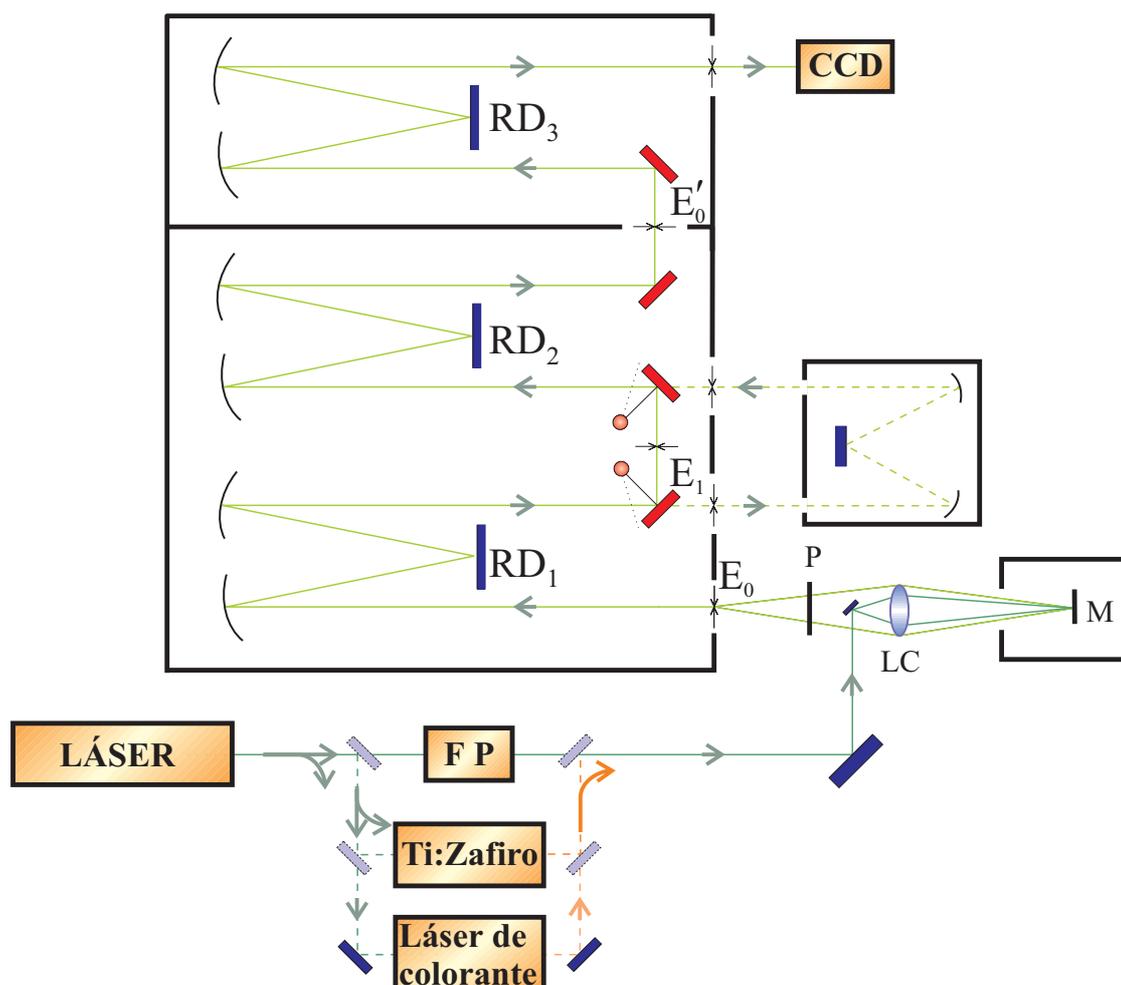
Para el caso general de una onda electromagnética sin polarizar, los coeficientes de transmisión y reflexión del sistema se obtienen mediante el promedio sobre todas las direcciones de polarización, obteniendo para los coeficientes de transmisión y reflexión, respectivamente,

$$T = \frac{1}{2} (T_{\text{TE}} + T_{\text{TM}}) \quad , \quad R = \frac{1}{2} (R_{\text{TE}} + R_{\text{TM}}) \quad . \tag{3.54}$$

### 3.4. Descripción del Espectrómetro Raman

En el Institut Jaume Almera (IJA-CSIC) se dispone de un espectrómetro Raman Jobin-Yvon T-64000 equipado con un detector tipo CCD refrigerado con nitrógeno líquido, de gran sensibilidad y bajo ruido de fondo. A continuación se describirán las características más importantes del espectrómetro y del resto de instrumentos utilizados para la adquisición de espectros Raman.

En la figura 3.3 se presenta un esquema del dispositivo experimental utilizado en este trabajo. El sistema, por ser sensible a las vibraciones, está montado sobre una mesa con soportes neumáticos. Como fuente de excitación se dispone un láser de Ar<sup>+</sup> de 15 W, un



**Fig. 3.3:** Esquema del dispositivo Raman utilizado en el desarrollo experimental de esta tesis.

láser de colorante y de Ti:Zafiro que se seleccionan mediante pequeñas variaciones del camino óptico. El láser de colorante y el de Ti:Zafiro necesitan el bombeo óptico del láser de  $\text{Ar}^+$ . A pesar de que el láser de  $\text{Ar}^+$  dispone de líneas discretas, ha sido el más empleado ya que su monocromaticidad es muy superior a la conseguida con los otros dos dispositivos y su manipulación es simple y eficiente. Considerando únicamente el camino óptico para excitación mediante el láser de  $\text{Ar}^+$ , a la salida de éste hay un filtro de plasma (FP) sintonizable cuya función es eliminar las líneas correspondientes a transiciones electrónicas del argón ionizado y conseguir una mejor monocromaticidad. Cabe citar, como factor adverso, que la intensidad del haz inicial se reduce aproximadamente en un factor 2. A partir del FP los caminos ópticos del haz son equivalentes para los 3 láseres.

Una vez seleccionado el tipo de láser que se va a utilizar, el haz se redirige hasta llegar a la cámara de la muestra conservando su polarización vertical inicial a través de un

sistema de espejos planos. De hecho, las sucesivas absorciones del haz en filtros, espejos y lentes hace que su intensidad se reduzca en un factor 2, aproximadamente, a lo largo del camino óptico hasta que incide sobre la muestra. Al llegar a la muestra, el haz se focaliza sobre ésta mediante un sistema de lentes convergentes (LC). Una vez la luz es dispersada, se colecta mediante el mismo sistema de lentes enfocándolo sobre la rendija de entrada del espectrómetro ( $E_0$ ) y redirigiéndolo en sentido contrario al de incidencia sobre la muestra, consiguiendo así la configuración de *backscattering*. La polarización de la radiación dispersada se puede seleccionar mediante un polarizador (P) situado antes de la rendija de entrada del espectrómetro. Una vez en el interior del espectrómetro, el haz es dispersado por un conjunto de redes de difracción. La eficiencia de estas redes depende fuertemente de la polarización de la radiación incidente. A su vez, la polarización de mayor eficiencia depende de la longitud de onda de la radiación. Para seleccionar la polarización más eficiente, existe un rotador de polarización antes de la rendija de entrada  $E_0$  que permite variar la polarización de la luz colectada.

La configuración más usual de funcionamiento del espectrómetro es la configuración denominada doble sustractiva, donde la primera red de difracción ( $RD_1$ ) dispersa las diferentes longitudes de onda y gracias a una rendija intermedia ( $E_1$ ) se elimina la luz elástica incidente. La segunda red de difracción ( $RD_2$ ) recompone el haz que atraviesa  $E_1$  y lo focaliza en la rendija  $E'_0$  que es imagen de  $E_0$ . A continuación, el haz incide sobre la tercera red de difracción ( $RD_3$ ) donde dispersa el haz y lo focaliza sobre el detector. El detector del que se dispone es un detector tipo CCD multicanal constituido por  $1152 \times 298$  píxeles de silicio de  $22.5 \mu\text{m}$  cada uno que permiten la detección de luz con longitudes de onda de hasta 1000 nm. El espectrómetro también puede funcionar utilizando las tres redes de difracción para la dispersión de la luz obteniendo mayor resolución. En esta configuración, denominada triple aditiva, la luz elástica no se elimina en la rendija  $E_1$ , lo que dificulta realizar medidas a muy bajas frecuencias, puesto que la radiación elástica podría dañar el detector CCD.

Las características ópticas del espectrómetro T64000 confieren al equipo una elevada sensibilidad y resolución, de forma que en la configuración triple aditiva la resolución es del orden de  $0.7 \text{ cm}^{-1}$ .

Respecto a la cámara de la muestra, el sistema permite operar en dos configuraciones diferentes, macro-cámara y microscopio. Ambas configuraciones están equipadas mediante un sistema óptico que permite realizar medidas a temperaturas en el intervalo  $T = 80 - 573 \text{ K}$ , en el caso del criostato de la macro-cámara, y en el intervalo  $T = 80 - 873 \text{ K}$ , en el caso de la platina del microscopio.

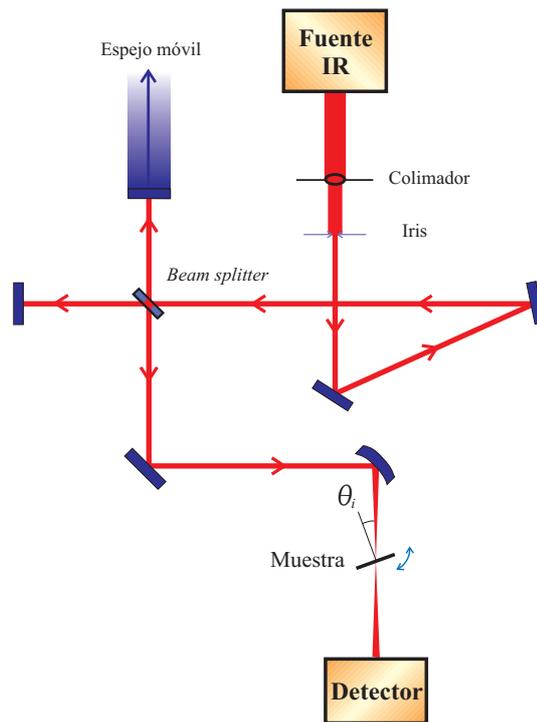
### 3.5. Descripción del espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier

En el departamento de Física de la Universidad de Purdue (Indiana) se dispone de un espectrómetro de infrarrojo BOMEM DA.8 equipado con múltiples fuentes de excitación, detectores adecuados a cada rango a estudiar y un espejo móvil de gran recorrido, consiguiendo que este equipo presente un gran sensibilidad y resolución. Este equipo, por ser sensible a vibraciones externas, está montado sobre unos soportes neumáticos. Para poder reducir la absorción debida a las moléculas presentes en el aire, el espectrómetro es un sistema hermético en el que la presión interna se mantiene constante y menor que 0,1 Pa durante la realización de las medidas. A continuación se describirán las características más importantes del equipo y del resto de instrumentos utilizados para la adquisición de espectros de infrarrojo.

En la figura 3.4 se presenta un esquema del dispositivo experimental utilizado en este trabajo. Dependiendo del rango de frecuencias a estudiar, es posible utilizar diferentes fuentes de excitación. Para frecuencias menores que  $500\text{ cm}^{-1}$ , se utiliza una fuente de Hg a alta presión. Para frecuencias mayores y hasta  $10000\text{ cm}^{-1}$  se utiliza una fuente de globar. Una vez seleccionada la fuente más adecuada, el haz infrarrojo se hace pasar por un colimador y un iris para conseguir un haz estrecho, típicamente de 1 o 2 cm de diámetro.

En el interior del equipo, el haz se redirige mediante un sistema de espejos planos hasta hacerlo llegar a un *beam splitter*, donde el haz incidente se separa en dos haces que son reflejados por dos espejos planos con sus superficies perpendiculares a cada haz incidente. La posición de uno de los espejos está fijada, mientras que el otro espejo es móvil, dando lugar a un interferómetro de Michelson-Morley. El recorrido del espejo móvil es de 1 m. De esta forma se consigue modular la intensidad del haz que llegará a la muestra. La elección del material del *beam splitter*, como la elección de la fuente de excitación, viene determinada por el rango de frecuencias del infrarrojo que se utilice, por lo que para la fuente de Hg a alta presión es conveniente utilizar un *beam splitter* de mylar. Para la fuente de globar, es necesario un *beam splitter* de KBr entre el rango de frecuencias comprendido por  $500$  y  $5000\text{ cm}^{-1}$ , y uno de cuarzo para llegar hasta  $30000\text{ cm}^{-1}$ .

El último de los espejos, antes de que el haz llegue hasta la muestra, es un espejo esférico y permite focalizar el haz sobre la muestra con unas dimensiones de  $\approx 5\text{ mm}$  de diámetro. La cámara de la muestra permite variar la orientación de la muestra y de esta forma puede ser controlado el ángulo de incidencia  $\theta_i$  del haz. El haz infrarrojo, en experiencias de transmisión, atraviesa la muestra y un último espejo focaliza el haz transmitido sobre el detector, donde se recoge el interferograma resultado de la modulación



**Fig. 3.4:** Esquema del dispositivo de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier utilizado en el desarrollo experimental de esta tesis.

del haz y la interacción con la muestra. Dependiendo, nuevamente, del rango de frecuencias a estudiar, como detector se utilizará un bolómetro de Si para frecuencias menores que  $800\text{ cm}^{-1}$ , y un detector MCT (HgCdTe) de alta sensibilidad para frecuencias entre  $1000$  y  $6000\text{ cm}^{-1}$ .

Previamente a cualquier adquisición, es necesario realizar un espectro de referencia exactamente con las mismas condiciones que el que se pretende realizar, obteniendo de esta forma la respuesta óptica del espectrómetro a la radiación incidente. A través del *software* GRAMS, se realiza de forma automática la corrección debida al espectro de referencia y, posteriormente, la transformada de Fourier del interferograma en tiempo real, obteniendo un espectro de transmisión o absorción, según se escoja. Puesto que la adquisición del espectro parte de la modulación en el espacio de la radiación incidente, cuanto mayor distancia espacial presente el interferograma, mayor resolución dispondrán los espectros. Por consiguiente, el recorrido del espejo móvil determinará la resolución con la que se adquirirán los espectros.

Las características ópticas del espectrómetro BOMEM DA.8 hacen que sea un equipo con una elevada sensibilidad y resolución, de forma que utilizando el recorrido máximo del espejo móvil se consigue una resolución máxima de  $0.002\text{ cm}^{-1}$ .

Respecto a la cámara de la muestra, es posible acoplar en ella un criostato. En el laboratorio se dispone de un criostato óptico Janis 10DT Superveritemp que permite realizar medidas desde 5 K hasta temperatura ambiente. Es necesario decir que las ventanas de criostato han de disponer de una gran transparencia para el rango a estudiar, por lo que se utilizan ventanas de polipropileno para frecuencias menores de  $800\text{ cm}^{-1}$  y ventanas de CsI (camisa del criostato) y ZnS (cámara de la muestra) para frecuencias entre  $800\text{ cm}^{-1}$  y  $6000\text{ cm}^{-1}$ .



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, Wiley, New York (1963).
- [2] M. Cardona, *Modulation Spectroscopy*, (Academic Press, New York, 1969).
- [3] P. Yu y M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin (1996).
- [4] R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **10**, 2620 (1974).
- [5] M. Cardona, *Light Scattering in Solids II*, editado por M. Cardona, Springer, Berlin (1982).
- [6] L. Swanson y A. Maradudin, *Solid State Commun.* **8**, 859 (1970).
- [7] M.H. Grimsditch y A.K. Ramdas, *Phys. Rev. B* **11**, 3139 (1975).
- [8] M.H. Grimsditch y A.K. Ramdas, *Phys. Rev. B* **14**, 1670 (1976).
- [9] M.H. Grimsditch y A.K. Ramdas, *Solid State Commun.* **25**, 389 (1978).
- [10] M.H. Grimsditch, D. Olego, y M. Cardona, *Phys. Rev. B* **20**, 1758 (1979).
- [11] J. Menéndez y M. Cardona, *Phys. Rev. B* **31**, 3696 (1985).
- [12] M.D. Sciacca, A.J. Mayur, E. Oh, A.K. Ramdas, S. Rodriguez, J.K. Furdyna, M.R. Melloch, C.P. Beetz, y W.S. Yoo, *Phys. Rev. B* **51**, 7744 (1995).
- [13] D.O. Jones, D.H. Martin, P.A. Mawer, y C.H. Perry, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A261**, 10 (1961).
- [14] R. Geick, *Z. Physik* **166**, 122 (1962).
- [15] W. Cochran, S.J. Fray, F.A. Johnson, J.E. Quarrington, y N. Williams, *Proc. Phys. Soc.* **77**, 215 (1961).
- [16] S.J. Fray, F.A. Johnson, J.E. Quarrington, y N. Williams, *J. Appl. Phys.* **32**, 2102 (1961).
- [17] E.W. Berreman, *Phys. Rev.* **130**, 2193 (1963).

- [18] Tesis doctoral de M.D. Sciacca, Purdue University, Indiana (1997).

#### 4. ESTUDIO POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN DE LOS EFECTOS DE LA IMPLANTACIÓN IÓNICA Y DEL SUBSECUENTE RECOCIDO EN $\text{Si:In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$

La implantación iónica empezó a desarrollarse en los años 40 en los laboratorios Bell, merced a los trabajos realizados por R.S. Ohl y W. Shockley para poder integrar circuitos cada vez más pequeños, ya que los métodos ópticos utilizados entonces para definir el patrón de dopaje no eran capaces de conseguir resoluciones inferiores a 2 micras. En 1954, Shockley patentó la utilización de los haces de iones para producir capas dopadas en transistores bipolares, de forma que la implantación iónica fue introducida como un método alternativo a la difusión para producir uniones en transistores. Actualmente la implantación iónica está considerada como un proceso de ingeniería de materiales donde los iones del material a implantar cambian las propiedades físicas del material huésped y puede ser utilizada tanto en aplicaciones de ciencia de materiales como para la fabricación de dispositivos semiconductores.

La implantación iónica se basa en la introducción de dopantes con posterioridad al crecimiento en los materiales a procesar, consiguiendo un control total de la localización de las impurezas en el material huésped. Para el caso particular de semiconductores, mediante un cañón de iones se bombardea el blanco con la especie química que se quiera que actúe como aceptador o donador de carga libre, según el tipo de semiconductor que se pretenda obtener, ya sea tipo  $p$  o tipo  $n$  o, incluso, reducir la carga libre. El uso de la implantación iónica permite focalizar perfectamente el haz de iones, consiguiendo un gran control de la región implantada; el cañón también permite un control preciso de la energía del haz y la dosis de implantación, lo que permite variar la profundidad del perfil de las especies implantadas y su concentración. Todo ello consigue que la implantación iónica sea una técnica muy versátil con una gran reproducibilidad. Un problema asociado a la implantación es la destrucción del material huésped debida al bombardeo de iones a altas dosis, por lo que son necesarios procesos de recocido para recuperar la estructura cristalina original y activar los dopantes.

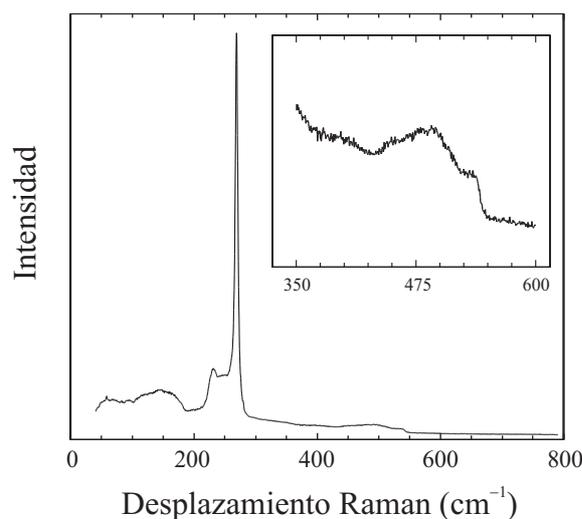
En este capítulo se estudiarán por medio de espectroscopia Raman los procesos de implantación iónica y su subsecuente recuperación cristalina para la obtención de capas de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  dopadas tipo  $n$ . Se discutirán los efectos de la activación de las impurezas

implantadas en los modos vibracionales del compuesto. Para finalizar, se estudiarán las anomalías encontradas en las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  crecidas sobre  $\text{InP}$  después de someterlas a procesos de recocidos con temperaturas elevadas.

#### 4.1. Modos vibracionales del $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ virgen

Previamente al estudio de los efectos de la implantación y del posterior recocido del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , se discutirá el espectro Raman del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  virgen. En la figura 4.1 se presenta el espectro de una muestra virgen de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  adquirido sobre una cara (100) en configuración de *backscattering* a temperatura ambiente haciendo uso de la línea del láser  $\lambda = 528.7$  nm. Tal y como se ha expuesto en la sección 2.3, el compuesto ternario  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  exhibe un comportamiento de dos modos [1,2]. En la figura 4.1 pueden observarse los dos modos longitudinales ópticos a  $233$  y  $269.5$   $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos LO tipo InAs y tipo GaAs a temperatura ambiente, respectivamente. Los modos TO no se observan porque están prohibidos en la configuración Raman utilizada. Para la observación de los modos TO es necesario disponer de cristales en orientaciones en las que dicho modo no esté prohibido. Pearsall *et al.* [3] realizaron medidas Raman sobre muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  en configuración *backscattering* incidiendo sobre las caras (111). En incidencia sobre esta cara, los modos TO están permitidos en todas las polarizaciones, a diferencia de los modos LO, que únicamente están permitidos en polarización paralela a la polarización inicial del haz. Como resultado, pudieron ser determinadas las frecuencias de los modos TO a temperatura ambiente, obteniendo dichos modos a  $226$  y  $254$   $\text{cm}^{-1}$  para los modos tipo InAs y tipo GaAs, respectivamente.

El espectro Raman de la aleación está dominado por el modo LO tipo GaAs debido, por un lado, a la alta polarizabilidad de los enlaces Ga–As dentro del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  [4] comparada con la de los enlaces In–As y, por el otro, al acoplamiento entre las dos subredes que da lugar a una transferencia de intensidad de los modos tipo InAs a los modos tipo GaAs [1]. El modo LO tipo GaAs es ligeramente asimétrico con una cola hacia energías menores debido al desorden de la aleación [5]. En la figura 4.1 se puede observar un pico ancho entre los modos LO tipo InAs y tipo GaAs, situado a  $244$   $\text{cm}^{-1}$ , que es característico del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  y está asignado a un modo de desorden intrínseco de la aleación [2, 3]. La aparición de este modo entre los modos LO correspondientes a ambas subredes guarda una gran similitud con la aparición de los modos que se observan en compuestos tipo calcopirita en esta misma región de frecuencias, originados en modos de borde de zona de los compuestos binarios debido al *folding* de la primera zona de Brillouin. En la zona de bajas frecuencias, se extiende una banda entre  $40$  y  $190$   $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a modos activados por el desorden. La banda localizada entre  $100$  y  $190$   $\text{cm}^{-1}$  corresponde



**Fig. 4.1:** Espectro Raman sin polarizar a temperatura ambiente del In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As sobre la cara (100). En el cuadro de la figura se presenta ampliada la región de frecuencias de los modos ópticos de segundo orden.

al segundo orden de modos transversales acústicos (2TA) principalmente y, en menor medida, a modos acústicos longitudinales activados por el desorden propio de la aleación, *disorder-activated longitudinal acoustic modes* (DALA) [4]. El segundo orden óptico del In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As se extiende como una banda ancha entre 430 y 550 cm<sup>-1</sup>, con una estructura característica a 535 cm<sup>-1</sup> correspondiente al modo 2LO tipo GaAs (ver el cuadro de figura 4.1).

## 4.2. In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As implantado iónicamente con Si

Para la obtención de capas semiconductores dopadas, las impurezas pueden ser introducidas durante el mismo proceso de crecimiento del material o bien una vez obtenido el material huésped. Una de las técnicas existentes para dopajes posteriores al crecimiento es la implantación iónica. Sin embargo, la implantación para altas dosis de iones daña la red cristalina y son necesarios tratamientos de recocidos posteriores a la implantación para recuperar la estructura cristalina inicial y activar las impurezas. La espectroscopia Raman se ha revelado como una técnica potente y no destructiva para la evaluación del grado de desorden inducido por el bombardeo de iones en la red cristalina de semiconductores binarios III-V con estructura zinc-blenda [6–9].

La espectroscopia Raman ha sido empleada para obtener información sobre el desorden intrínseco en aleaciones ternarias III-V y, en particular, en el In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As [2–4], así como para evaluar el desorden inducido por la implantación en otros compuestos ternarios III-

V [10, 11]. En  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  sólo ha sido realizado un estudio con anterioridad por medio de espectroscopia Raman del desorden inducido por implantación de  $\text{Si}^+$  [11], donde una sola dosis de implantación de  $\text{Si}^+$  de  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  a 300 keV ha sido estudiada. El máximo de la distribución de iones de  $\text{Si}^+$  a esta energía es de unos 305 nm y la línea del láser de  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$  utilizada como fuente de excitación tiene una penetración de unas decenas de nanómetros [12]. De este modo, las medidas solamente sondan una pequeña región de la muestra lejos del pico de la distribución de  $\text{Si}^+$  donde el daño introducido por la implantación es mayor.

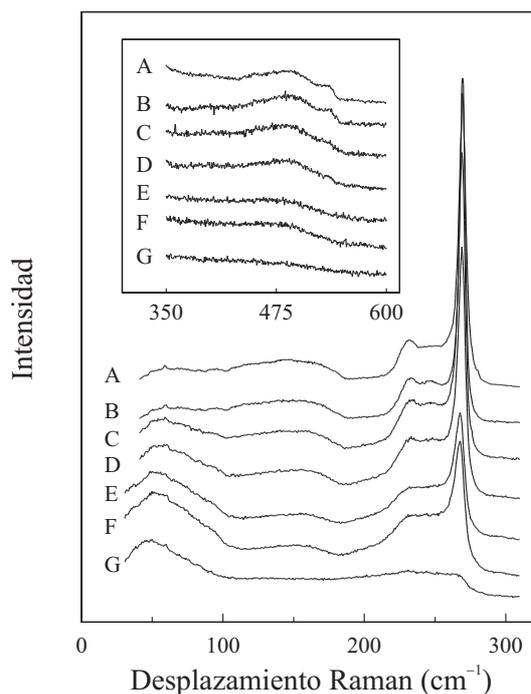
Dado que el ion más habitualmente utilizado en implantaciones iónicas para obtener  $\text{InGaAs}$  tipo  $n$  es el Si, hemos llevado a cabo un estudio mediante espectroscopia Raman del daño producido en la red por la implantación de  $^{28}\text{Si}^+$  en  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , para diferentes dosis de implantación hasta conseguir amorfizar el material totalmente, lo que nos permite evaluar el grado de desorden inducido por la implantación y determinar la dosis de amorfización para las condiciones de implantación.

#### 4.2.1. Muestras y condiciones experimentales

Para este estudio se han utilizado obleas de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  en la orientación (100) crecidas por epitaxia en fase líquida, *liquid-phase epitaxy* (LPE), sobre un substrato de  $\text{InP}$ . Las muestras han sido implantadas a temperatura ambiente con  $^{28}\text{Si}^+$  mediante una energía de 150 keV y dosis de  $10^{12}$ ,  $5 \times 10^{12}$ ,  $10^{13}$ ,  $5 \times 10^{13}$ ,  $10^{14}$  y  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Las medidas Raman se han adquirido a temperatura ambiente, en configuración *backscattering* y haciendo uso de la línea de 528.7 nm del láser de  $\text{Ar}^+$ . De acuerdo con las simulaciones realizadas mediante el programa TRIM [13], el perfil de implantación es gaussiano, alcanza su máximo a 149 nm de profundidad y tiene una anchura longitudinal de  $\sigma = 87 \text{ nm}$ . Se ha utilizado la línea de  $\lambda = 528.7 \text{ nm}$  a fin de obtener la mayor profundidad de penetración posible a la zona dañada, puesto que esta es la línea del láser de  $\text{Ar}^+$  que presenta menor absorción en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  [12]. Para eliminar la presencia a bajas frecuencias de modos asociados a las moléculas de la atmósfera, las medidas han sido realizadas en el interior de un criostato óptico en el que se ha realizado el vacío.

#### 4.2.2. Resultados y discusión

En la figura 4.2 se han representado los espectros de las muestras implantadas (B–G) para las distintas dosis junto con el espectro de la muestra virgen (A). A medida que la dosis de implantación aumenta, los espectros de las muestras implantadas presentan claramente una reducción progresiva de la intensidad y un ensanchamiento asimétrico del pico LO tipo GaAs, que refleja la relajación de la regla de selección  $q = 0$  asociada a la



**Fig. 4.2:** Espectros Raman sin polarizar a temperatura ambiente de muestras de In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As, implantadas con Si<sup>+</sup> a dosis de 10<sup>12</sup> (B), 5 × 10<sup>12</sup> (C), 10<sup>13</sup> (D), 5 × 10<sup>13</sup> (E), 10<sup>14</sup> (F), y 5 × 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> (G), comparados con el espectro del In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As virgen (A).

pérdida de cristalinidad de la matriz implantada. La relación  $\Gamma_i/\Gamma_d$  entre las semianchuras izquierda y derecha del pico LO tipo GaAs crece de 1.07 para la muestra implantada con dosis de 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> hasta 1.72 para la muestra implantada con 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>, mientras que la frecuencia decrece desde 269.5 cm<sup>-1</sup> hasta 267.5 cm<sup>-1</sup> indicando la activación de modos con  $q \neq 0$  como resultado de la pérdida de coherencia de los modos debida al desorden estructural inducido en el interior de la aleación. El pico relacionado al desorden intrínseco del ternario entre los modos LO tipo InAs y tipo GaAs es claramente visible en los espectros (B–F). Para dosis de implantación mayores, este pico se ensancha significativamente y se mezcla con los modos ópticos tipo InAs y tipo GaAs, que también se ensanchan por el efecto del desorden estructural inducido por la implantación, llegando a dar una banda plana comprendida entre 220 cm<sup>-1</sup> y 270 cm<sup>-1</sup>, espectro (G). Los modos TO tipo InAs y tipo GaAs, que en principio deberían estar activados por la relajación de la regla de selección  $q = 0$ , no se resuelven probablemente por la gran anchura de estos modos y su solapamiento con los modos de desorden.

La banda debida a los modos 2TA situada entre 100 y 190 cm<sup>-1</sup> presenta una reducción progresiva a medida que la dosis de implantación aumenta, hasta que desaparece para la

dosis de  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  como consecuencia de la pérdida de cristalinidad de la aleación. En las muestras implantadas con dosis mayores que  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  aparece una banda centrada alrededor de  $50 \text{ cm}^{-1}$ , cuya intensidad se incrementa con la dosis de implantación, siendo su intensidad máxima en la muestra implantada con mayor dosis, espectro (G). Esta banda es debida a la activación de modos transversales acústicos de desorden, *disorder-activated transverse acoustic modes* (DATA), y su intensidad es una indicación del grado de desorden de la red introducido por la implantación.

Como se puede ver en el cuadro de la figura 4.2, la banda asociada al segundo orden óptico, aunque algo débil de intensidad, puede ser detectada incluso en muestras con alta dosis de implantación. Por otro lado, el pico más pronunciado del segundo orden, el modo 2LO, está fuertemente atenuado para incluso dosis de implantación no muy elevadas. Contrariamente al caso de los cristales binarios III-V [7], el segundo orden óptico es menos sensible para la evaluación del daño inducido al cristal en aleaciones, debido al desorden intrínseco de la aleación.

Mientras que el pico LO tipo GaAs puede ser todavía observado en la muestra implantada con  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , los rasgos vibracionales propios del orden cristalino están totalmente ausentes del espectro de la muestra implantada  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . En el espectro de esta muestra, los picos LO tipo InAs y tipo GaAs han desaparecido y la intensidad de la banda situada entre  $100$  y  $190 \text{ cm}^{-1}$  se ha reducido fuertemente. Solamente la banda de baja frecuencia permanece en el espectro (G) de la figura 4.2, que es una reminiscencia de los enlaces de corto alcance de la estructura tetraédrica del cristal amorfizado. Claramente, esto confirma que la amorfización total de la aleación la encontramos para una dosis de implantación de  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

### 4.3. Recuperación del cristal de $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}$ después de la implantación

La introducción de dopantes en un material semiconductor es el primer paso a dar para conseguir cambiar sus propiedades eléctricas. La implantación iónica daña el material huésped al desplazar un gran número de átomos por cada ion implantado. Son necesarios procesos de recocido para recuperar la red cristalina y conseguir situar las impurezas en posiciones sustitucionales para obtener activación eléctrica. Mediante el proceso de recocido, se intenta optimizar la reconstrucción de la red cristalina y la activación, mientras que se intentan minimizar los efectos de difusión, ya sea de los iones de la red o de los iones implantados.

Una de las técnicas de recocidos que ha tenido gran importancia en las dos últimas décadas es el recocido térmico rápido, *rapid thermal annealing* (RTA). Esta técnica con-

sigue mejor recuperación de la red, mayor activación y menor difusión atómica que los recocidos en hornos convencionales [14]. El RTA es una técnica que consigue calentar obleas a grandes temperaturas durante periodos desde nanosegundos hasta 100 s, permitiendo reparar el daño inducido en la red con una difusión atómica muy baja. Los recocidos en hornos convencionales son capaces de suministrar a los materiales grandes temperaturas pero las etapas requeridas en los procesos de calentamiento y enfriamiento de las obleas tienen una duración mínima de 15 minutos. Este es un tiempo muy superior al necesario para reparar la red cristalina y permite la difusión innecesaria de sus átomos. El problema de la difusión puede ser minimizado mediante el uso de RTA, donde se utilizan lámparas halógenas de tungsteno y/o tiras resistivas de grafito para calentar la oblea por uno o ambos lados durante tiempos mínimos [15, 16].

La espectroscopia Raman ha demostrado ser una técnica potente y no destructiva para la valoración del grado de recuperación de una matriz implantada y recocida en materiales binarios III-V [8, 9, 17–19] y en InGaAs [11]. En esta sección estudiaremos, mediante espectroscopia Raman, la recuperación de la matriz totalmente amorfizada que se discutió en la sección anterior utilizando diferentes temperaturas de recocidos para conseguir una mejor recuperación y alta activación de las impurezas de Si. También se discutirán brevemente los modos acoplados asociados a la presencia de carga libre generada tras la activación de las impurezas implantadas.

#### 4.3.1. Muestras y condiciones experimentales

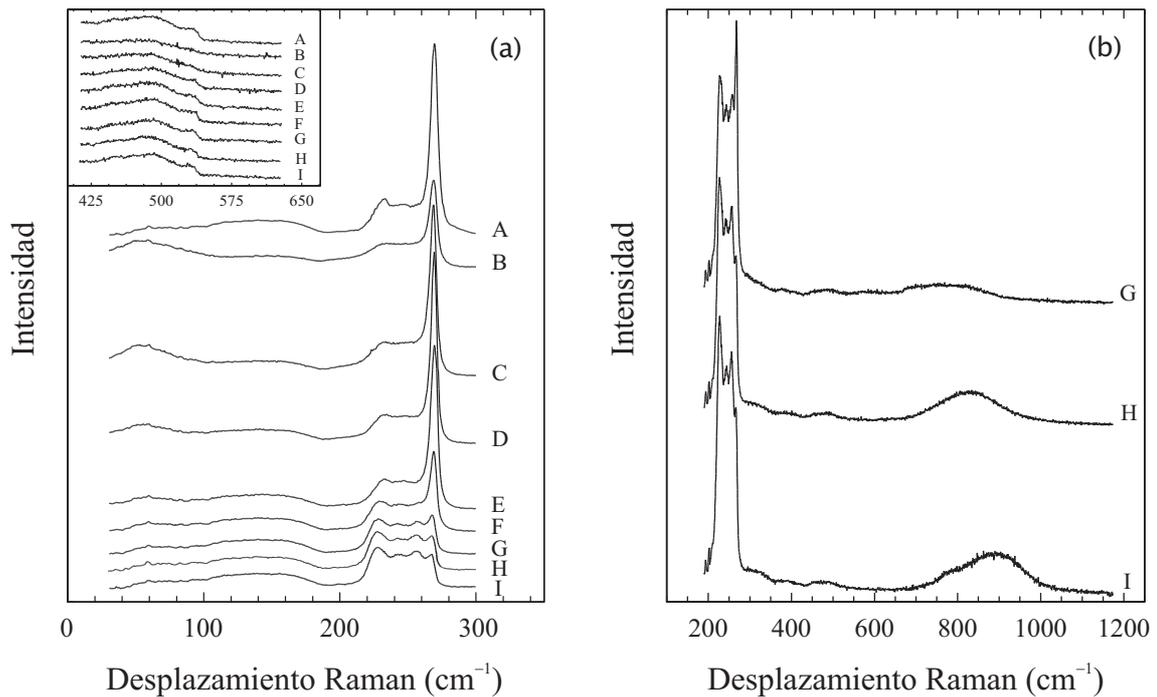
Se han utilizado muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  orientadas sobre la cara (100) crecidas mediante LPE sobre sustratos de InP. Posteriormente, las muestras se implantaron a 150 keV con dosis de  $\text{Si}^+$  de  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  con un ángulo de  $7^\circ$ , consiguiendo, de esta forma, una amorfización total de las muestras, tal como hemos discutido en la sección anterior. Los tratamientos de recocidos posteriores a la implantación se llevaron a cabo a temperaturas de 300, 400, 500, 600, 700, 800, 850 y 875 °C durante 10 s en un reactor MPT-600, utilizando un suscepto de grafito y colocando las muestras entre dos obleas protectoras de Si.

Las medidas Raman se han realizado en configuración *backscattering* a temperatura ambiente utilizando la línea de 528.7 nm del láser de  $\text{Ar}^+$  como fuente de excitación, con una potencia sobre las muestras de  $\approx 35 \text{ mW}$  para reducir los efectos de calentamiento y de fotoexcitación de carga. Los espectros se han realizado en el interior de un criostato óptico en el que se ha realizado el vacío con el fin de eliminar los modos asociados a las vibraciones de las moléculas del aire.

### 4.3.2. Resultados y discusión

La figura 4.3 muestra los espectros Raman de las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  recocidas con temperaturas crecientes (B–I) comparadas con el espectro de la muestra virgen (A). En todas las muestras se observan los modos LO tipo InAs ( $233\text{ cm}^{-1}$ ) y tipo GaAs ( $269.5\text{ cm}^{-1}$ ) y el modo de desorden situando entre ellos ( $\approx 244\text{ cm}^{-1}$ ) propios del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . En el cuadro de la figura 4.3a se presentan los espectros de los modos ópticos de segundo orden, que se extienden entre  $430$  y  $550\text{ cm}^{-1}$ . Teniendo en cuenta la total amorfización producida por la implantación de  $\text{Si}^+$  para la dosis de  $5 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$  a  $150\text{ keV}$  (ver figura 4.2), incluso a la temperatura más baja de recocido ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) se observa una recuperación de la red cristalina. Sin embargo, esta muestra aún presenta un alto grado de desorden, tal y como indican la banda de modos DATA, que se observa entre  $30$  y  $80\text{ cm}^{-1}$ , y la escasa intensidad del segundo orden óptico del espectro (ver el cuadro de la figura 4.3a). La intensidad de la banda entre  $100$  y  $190\text{ cm}^{-1}$  es menor que la de la muestra virgen. Esto se debe a que la contribución de los modos 2TA está muy reducida debido al desorden que presenta la muestra recocida a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y, principalmente, a la banda contribuyen los modos DALA. El modo LO tipo GaAs de la muestra recocida a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  presenta, respecto a la muestra virgen, una anchura considerable y una asimetría muy marcada hacia bajas frecuencias, que está asociada a la activación de modos con  $q \neq 0$  debidos al desorden inducido por la implantación. Aumentando la temperatura de recocido hasta  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , los espectros Raman (C–E) muestran un incremento gradual en la intensidad de los modos ópticos y una disminución progresiva de la anchura de los mismos, a la vez que se va reduciendo la intensidad de la banda de baja frecuencia asociada a modos DATA. En el espectro (E) de la muestra recocida a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , ambos modos LO tipo GaAs y tipo InAs presentan intensidades similares a las de la muestra de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  virgen. Además, la banda asociada al segundo orden óptico junto con la estructura asociada al modo 2LO se detectan claramente, la banda asociada a modos 2TA se asemeja a la correspondiente en la muestra virgen y la banda asociada a los modos DATA presenta una intensidad baja.

Al aumentar la temperatura de recocido hasta  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , la intensidad del pico asociado al modo LO tipo GaAs disminuye, espectro (F), lo que es una consecuencia de la activación de las impurezas implantadas. En efecto, cuando la activación eléctrica tiene lugar, el gas de electrones resultante se acopla con los modos longitudinales polares de la red y, consecuentemente, los modos LO que se observan en los espectros Raman provienen de la zona libre de carga de la superficie. La intensidad relativamente alta del modo LO tipo GaAs del espectro (F) indica una zona libre de carga considerable en tamaño (respecto a la penetración de la luz para esta línea) y, por tanto, una concentración de electrones baja. El aumento de la temperatura de recocido provoca una reducción de la intensidad del pico correspondiente al modo LO tipo GaAs, indicando el aumento de la activación



**Fig. 4.3:** Espectros Raman a temperatura ambiente en configuración (a)  $x(y'y')\bar{x}$ , (b)  $x(yz)\bar{x}$  de las muestras implantadas con dosis de  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , recocidas a temperaturas de 300 (B), 400 (C), 500 (D), 600 (E), 700 (F), 800 (G), 850 (H) y 875 (I) °C, comparados con el espectro de una muestra virgen de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  (A).

eléctrica de los dopantes.

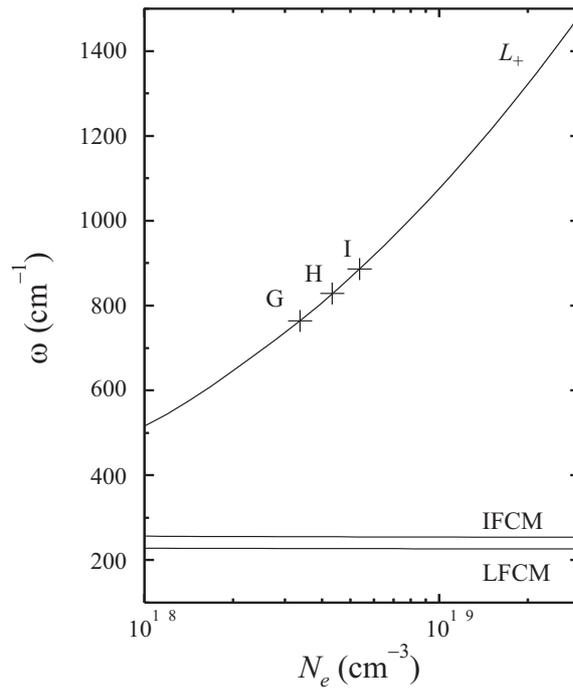
La región de fonones ópticos de la aleación cambia notablemente en los espectros de las muestras recocidas a mayor temperatura (ver espectros (G–I) de la figura 4.3), mostrando cuatro modos en lugar de los tres procedentes de la estructura del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Estos cambios en el espectro Raman reflejan un incremento en la activación eléctrica de los dopantes implantados. Tal como se discutirá extensamente en el capítulo 5, en el  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  dopado tipo  $n$  tiene lugar el acoplamiento del modo correspondiente a la carga libre del material con los modos LO de la estructura cristalina. Como resultado se obtiene un modo acoplado tipo fonón entre las frecuencias de los modos TO y LO de cada subred, más otro modo tipo plasmón que presenta un aumento de frecuencia con la densidad de carga. El pico adicional, que puede ser observado en la región de frecuencias de los modos ópticos de los espectros (G–I) de la figura 4.3a, corresponde a un modo acoplado tipo fonón que se sitúa a  $257 \text{ cm}^{-1}$  y es resultado del acoplamiento entre el modo LO tipo GaAs y el modo de plasma. También se observa una disminución de frecuencia del pico asociado al modo LO tipo InAs. En realidad, se produce el acoplamiento entre el modo LO tipo InAs y el modo de plasma dando lugar a un modo de frecuencia menor y muy próxima a la del

modo LO tipo InAs, situado a  $228 \text{ cm}^{-1}$ .

En la figura 4.3b se muestran los espectros de las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  implantadas y recocidas a 800, 850 y 875 °C, espectros (G–I). Puede observarse una banda en la región comprendida entre  $650$  y  $1050 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al modo acoplado  $L_+$ . La banda asociada al modo  $L_+$  de la muestra recocida a 800 °C presenta una intensidad relativamente débil. Este hecho está perfectamente correlacionado con la variación de la intensidad del modo LO de la zona libre de carga, indicando que la densidad de los electrones es suficientemente baja como para que una parte importante del volumen de dispersión Raman se encuentre en el interior de la zona libre de carga. Tal como puede observarse en el espectro (H) de la figura 4.3b, un pequeño incremento en la temperatura de recocido hasta 850 °C da lugar a una importante reducción en la intensidad del modo LO de la zona libre de carga que va acompañado por un incremento en la intensidad y un desplazamiento a frecuencias mayores del modo  $L_+$ . Al aumentar la temperatura de recocido y a pesar de que un incremento en la temperatura hasta 875 °C no presenta ninguna influencia en la intensidad del modo LO de la zona libre de carga, el modo  $L_+$  presenta un aumento en frecuencia que refleja el incremento de la densidad electrónica producido por el recocido.

De los resultados anteriores se puede afirmar que, aunque la recuperación cristalina de la muestra implantada y recocida a 600 °C se ha llevado a cabo con éxito, los espectros Raman que se presentan en la figura 4.3 muestran que son necesarias temperaturas mayores para conseguir la activación de los dopantes. La frecuencia del modo acoplado  $L_+$ , que es muy sensible a las variaciones de carga en la aleación, puede utilizarse para valorar el grado de activación eléctrica llevada a cabo mediante el proceso de RTA.

Como veremos en el capítulo 5, a partir de los espectros Raman de muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  dopadas tipo  $n$  puede ser determinada la carga libre, obteniéndose una excelente concordancia con las determinaciones obtenidas mediante medidas eléctricas. En la figura 4.4 se ha representando la dependencia de las frecuencias de los modos acoplados en función de la densidad electrónica en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  a temperatura ambiente, calculadas mediante el modelo de modos acoplados descrito en el capítulo 5. El modelo utilizado tiene en cuenta la susceptibilidad iónica de la aleación [1] y la susceptibilidad del plasma en el marco de la teoría de Lindhard-Mermin [20, 21]. Para la simulación, hemos tomado un amortiguamiento electrónico de  $40 \text{ cm}^{-1}$ , ya que es el valor que se ha determinado en las muestras dopadas homogéneamente que se estudian en el capítulo 5. También se ha tenido en cuenta la incertidumbre asociada al vector de onda debida a la elevada absorción óptica en la aleación para la longitud de onda utilizada [22]. Los dos modos acoplados de menor frecuencia se sitúan en el régimen de amortiguamiento de Landau y presentan una dependencia con la densidad de carga decreciente entre los



**Fig. 4.4:** *Dispersión de los modos acoplados del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  calculada utilizando el modelo de LM para  $T = 300$  K y con un amortiguamiento electrónico de  $\Gamma_e = 40$   $\text{cm}^{-1}$ , donde se han tenido en cuenta los efectos de absorción. Las cruces indican las frecuencias de los modos  $L_+$  observadas en los espectros Raman de las muestras recocidas a (G) 800, (H) 850 y (I) 875 °C, obtenidas a partir de los espectros de la figura 4.3b.*

modos LO y TO de cada subred. Por otro lado, el modo  $L_+$  presenta una gran sensibilidad con la densidad electrónica, incrementándose su frecuencia en  $\approx 500$   $\text{cm}^{-1}$  entre las densidades electrónicas de  $10^{18}$  y  $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ . Respecto a la anchura del modo  $L_+$ , las bandas observadas en las muestras implantadas de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  presentan una anchura mucho mayor que en las dopadas homogéneamente. Esto es consecuencia del perfil inhomogéneo producido por el proceso de implantación. De acuerdo con la evolución con la densidad electrónica calculada del modo  $L_+$  de la figura 4.4 y teniendo en cuenta las frecuencias encontradas en los espectros (G–I) de la figura 4.3b, se obtienen densidades electrónicas de  $3.4 \times 10^{18}$ ,  $4.3 \times 10^{18}$  y  $5.4 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  para las muestras recocidas a (G) 800, (H) 850 y (I) 875 °C, respectivamente. Es necesario remarcar que los cambios relativamente pequeños en la temperatura de recocido dan lugar, en el rango estudiado, a valores de la densidad electrónica significativamente diferentes en las muestras implantadas, y que pueden ser perfectamente evaluados mediante medidas de dispersión Raman.

Las activaciones eléctricas obtenidas para estas muestras a partir de las medidas Hall fueron, respectivamente, (G) 35 %, (H) 43 % y (I) 59 %. A partir de estos valores de activa-

ción y suponiendo el perfil de dopaje dado por las simulaciones del TRIM, se ha estimado que la densidad electrónica a la profundidad de sondeo  $d_R = 1/2\alpha$  ( $\alpha = 1.83 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) es (G)  $3.2 \times 10^{18}$ , (H)  $3.9 \times 10^{18}$  y (I)  $5.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Estos valores están en buen acuerdo con los valores obtenidos a partir de la frecuencia del modo  $L_+$  observado en los espectros Raman. Ello confirma que la técnica de dispersión Raman puede ser utilizada como una herramienta adecuada para evaluar la activación eléctrica de las muestras implantadas.

De los resultados mostrados en las figuras 4.3 y 4.4, podemos concluir que el proceso de recocido a  $875 \text{ °C}$  durante 10 s es el que proporciona una mejor recuperación de la red junto con una mayor activación de las impurezas de  $\text{Si}^+$  en las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . A temperaturas y tiempos superiores se produce un deterioro en la superficie de las muestras. En los espectros correspondientes a muestras recocidas a  $850 \text{ °C}$  (H) y  $875 \text{ °C}$  (I) se observa la aparición de un modo adicional de baja intensidad situado a  $\approx 320 \text{ cm}^{-1}$  que no se corresponde con los modos ópticos propios del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  ni tampoco corresponde a un modo producto del acoplamiento entre los modos LO y el gas de electrones. Claramente, este modo es producto de los tratamientos realizados en las muestras y en la siguiente sección se estudiará la procedencia y los mecanismos causantes de la aparición de dicho modo.

#### 4.4. Efectos anómalos del recocido en $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ crecido sobre InP

Tal y como hemos expuesto en las secciones anteriores, la técnica de implantación iónica es una de las técnicas que permite la introducción de dopantes después del crecimiento, pero debido al daño que induce en la matriz cristalina, son necesarios tratamientos de recocidos para poder restablecer la cristalinidad y activar las impurezas.

En la sección anterior (figura 4.3b) se ha observado la aparición de un modo situado a  $\omega \approx 320 \text{ cm}^{-1}$  que no es característico del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  ni tampoco es consecuencia de la presencia de carga libre. Este modo indica la formación de nuevos enlaces que no están presentes en el cristal de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  puro y puede estar relacionado con las activaciones anómalas (cerca o superiores al 100 %) que se han encontrado en muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  sometidas a tratamientos similares a los aquí realizados [15, 23–25]. La frecuencia de este modo concuerda con la encontrada para los modos locales de fósforo en la estructura del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  [26]. La única fuente de P presente en los recocidos es el InP del sustrato. Debido a que el P es un elemento muy volátil, cabe la posibilidad de que el P se haya incorporado superficialmente a la red del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Para evitar la deposición de fósforo desde el sustrato hasta la superficie del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  y determinar en qué proceso de los dos aplicados (implantación iónica y/o recocido) tiene

lugar esta variación estructural, se han utilizado tres muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Una de las muestras ha sido recocida a 905 °C durante 30 s y, posteriormente, se han eliminado los primeros 400 nm de la superficie. A otra de las muestras se le ha recubierto el sustrato de InP y, posteriormente, ha sido recocida en las mismas condiciones que la anterior. Estas medidas se han tomado para eliminar posibles fuentes de contaminación superficial debidas a evaporación de P del sustrato de InP. Por último, la muestra restante ha sido implantada con  $^{28}\text{Si}^+$  mediante una dosis de  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  y, posteriormente, también se ha recocido en las mismas condiciones de temperatura y tiempo que las anteriores.

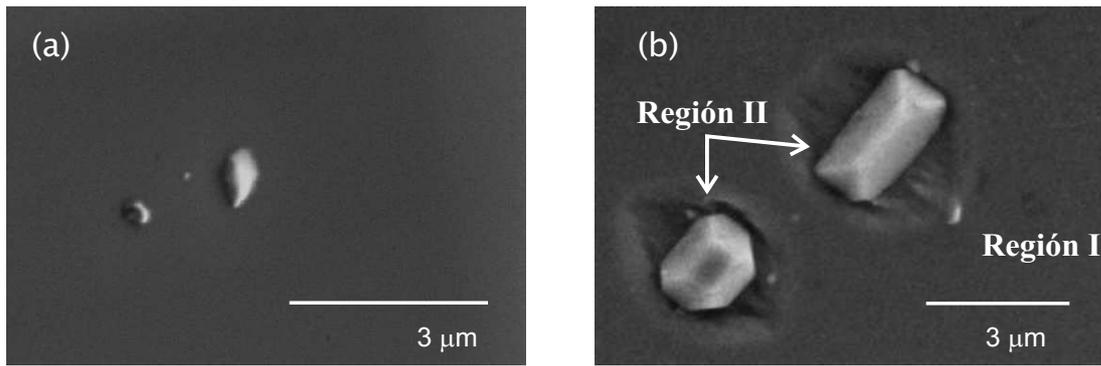
#### 4.4.1. Muestras y condiciones experimentales

Las medidas Raman han sido realizadas en muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  libres de tensiones crecidas por medio de vapor organo-metálico sobre un sustrato de InP:Fe semiaislante orientado según la dirección (100). Las capas de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , no intencionadamente dopadas, presentan una concentración de donadores de  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  y un espesor de 1.9  $\mu\text{m}$ . Se ha implantado una muestra a temperatura ambiente con una dosis de  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  y con la muestra orientada 7° para reducir los efectos de *channeling*. Una de las muestras no implantadas se ha preparado con un encapsulado de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  que recubre el sustrato de InP con objeto de prevenir una posible evaporación de P del sustrato y su subsecuente deposición sobre la capa de InGaAs. Las muestras han sido recocidas a 905 °C durante 30 s en un reactor MPT en un ambiente rico en As, utilizando un susceptor de grafito con las muestras situadas entre dos obleas de Si. Para descartar la posibilidad de que únicamente la superficie de InGaAs estuviese contaminada con P, se ha realizado un ataque químico con una solución de  $\text{H}_2\text{PO}_4\text{:H}_2\text{O}_2$  para eliminar los primeros 400 nm de la superficie de una muestra únicamente recocida. Para complementar la caracterización superficial, se han adquirido imágenes de microscopía electrónica de barrido, *scanning electron microscopy* (SEM), utilizando un sistema JEOL JSM 840 a 10 kV con una corriente de  $\approx 100$  pA.

Las medidas Raman se han realizado mediante la línea del láser de argón de 514.5 nm con una densidad de potencia sobre las muestras de  $5 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$  ( $P \approx 40 \mu\text{W}$ ), a fin de minimizar los efectos de calentamiento y de fotoexcitación de portadores. Se ha utilizado un objetivo de 100 aumentos, lo que permite realizar las medidas con una resolución espacial de 1  $\mu\text{m}$ . Todos los espectros han sido realizados en geometría de *backscattering*.

#### 4.4.2. Resultados y discusión

La superficie de las muestras recocidas ha sido analizada mediante SEM, revelando la presencia de protuberancias sobre ésta. En la figura 4.5 se presentan imágenes de la super-

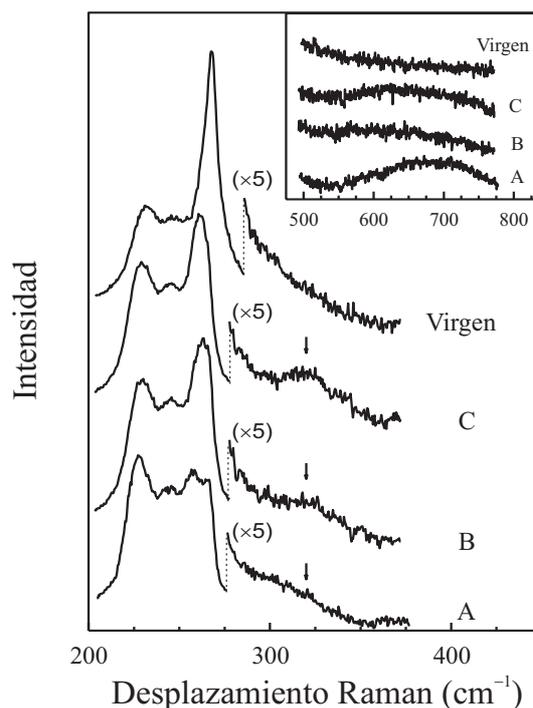


**Fig. 4.5:** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las capas de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  (a) virgen y (b) recocida con los primeros 400 nm sustraídos mediante ataque químico.

ficie de la muestra virgen y de la muestra recocida después de haber eliminado los primeros 400 nm. La muestra virgen presenta una superficie casi completamente homogénea con algunas irregularidades del tamaño de  $1 \mu\text{m}^2$  muy espaciadas entre sí. En cambio y como el resto de las muestras recocidas, la muestra recocida presenta una serie de protuberancias de diferentes tamaños a lo largo de toda la superficie.

Para investigar los efectos de los recocidos y para poder dilucidar el origen de las irregularidades sobre la superficie (ver figura 4.5b), se han realizado medidas de micro-Raman en la región plana (región I) y en las protuberancias (región II). La figura 4.6 muestra los espectros Raman en la polarización  $x(yz)\bar{x}$  obtenidos de la región I. El espectro de una muestra virgen de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  ha sido también incluido en la figura 4.6 como referencia, en el que se observan los modos LO tipo GaAs a  $269.5 \text{ cm}^{-1}$  y tipo InAs a  $233 \text{ cm}^{-1}$  así como el pico asociado al desorden intrínseco a la aleación del InGaAs a  $244 \text{ cm}^{-1}$  característico del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ .

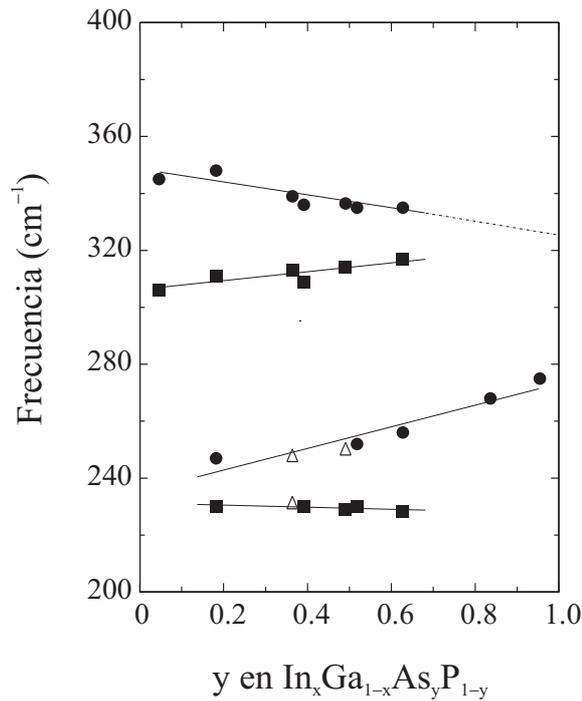
En la figura 4.6(A) se muestra el espectro Raman de la muestra de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  implantada iónicamente con  $\text{Si}^+$  a 150 keV, con una dosis de  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  y recocida mediante RTA a  $905 \text{ }^\circ\text{C}$  y 30 s. Para estas condiciones de implantación y recocido, la activación de las impurezas da lugar a una densidad electrónica del orden de  $N_e \approx 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  en el máximo de la distribución de dopaje [25]. Cuando en un semiconductor existe una densidad de electrones de este orden de magnitud, es posible el acoplamiento entre los modos polares ópticos y el plasma de electrones libres. Como consecuencia, el modo LO tipo GaAs observado presenta una importante reducción de su intensidad, debido a que proviene únicamente de la zona libre de carga. Además de este modo, se observan dos estructuras debidas al acoplamiento entre los modos LO y el modo asociado a la carga libre. Una de ellas se sitúa en la región de modos ópticos, que se corresponde con un pico situado a  $257 \text{ cm}^{-1}$ , y la otra es una banda que se extiende entre  $600$  y  $800 \text{ cm}^{-1}$ .



**Fig. 4.6:** Espectros de micro-Raman realizados en configuración  $x(yz)\bar{x}$  de las muestras recocidas de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ : muestra implantada a 150 keV con dosis de  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (A), sin implantar después de eliminar los primeros 400 nm de la superficie por medio de ataque químico (B); sin implantar con el sustrato de InP recubierto con una capa aislante de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  (C); comparadas con una muestra virgen de referencia de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  sin tratar. Las flechas indican la localización de los modos tipo InP que están presentes en las muestras recocidas.

El pico situado a  $228 \text{ cm}^{-1}$  también aparece en la muestra virgen pero ligeramente con menor intensidad y a mayor frecuencia, debido a que en la muestra implantada el modo observado es el resultado del solapamiento entre un modo acoplado y el modo LO tipo InAs procedente de la zona libre de carga.

Además de los cambios asociados al acoplamiento de modos debido a la presencia de carga libre en el interior del material, en la muestra implantada y recocida se observa el pico de baja intensidad situado alrededor de  $\approx 320 \text{ cm}^{-1}$  mencionado anteriormente. La frecuencia de este pico, que se sitúa entre los modos TO y LO del InP [27], coincide con la frecuencia de los modos locales de P en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  que es de  $\omega \approx 325 \text{ cm}^{-1}$ . La estimación se ha realizado a partir de la extrapolación de los datos publicados del compuesto cuaternario  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  con la relación  $y/(1-x) = 2.2$  [26], que crecido sobre InP está libre de tensiones. Pinczuk *et al.* [26] atribuyen al compuesto cuaternario  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  un comportamiento parcialmente de dos modos, con dos



**Fig. 4.7:** Frecuencia de los modos del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  en el rango de los fonones ópticos en función de  $y$  teniendo en cuenta la relación  $y/(1-x) = 2.2$  [26]. Los modos agrupados en torno a las dos rectas superiores corresponden a modos tipo InP, y los modos agrupados en torno a las dos rectas inferiores corresponden a modos tipo InGaAs. El valor de  $y = 0$  corresponde a InP, mientras que  $y = 1$  corresponde a  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ .

bandas ópticas separadas asociadas a vibraciones tipo InGaAs y tipo InP. En estudios posteriores sobre  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  [28, 29] se han observado modos tipo GaAs, InAs, InP y GaP, sugiriendo un comportamiento a cuatro modos. La figura 4.7 muestra la variación de los modos ópticos del compuesto  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  entre los compuestos de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  y InP descrita en la referencia 26. Los modos agrupados en torno a las dos rectas superiores corresponden a modos tipo InP, mientras que los modos agrupados en torno a las dos rectas inferiores corresponden a modos tipo InGaAs.

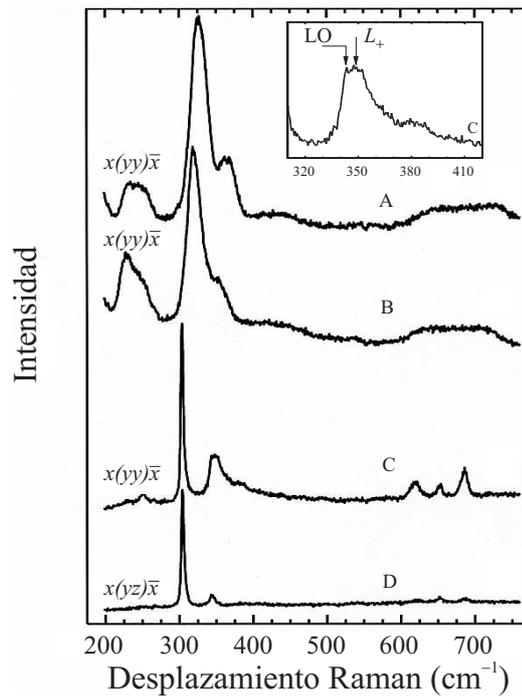
Con el incremento de la composición de P en el  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ , la frecuencia del modo LO tipo InP aumenta desde la frecuencia extrapolada del modo local de P en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  hasta llegar a la frecuencia del modo LO del binario InP. A su vez, la frecuencia del modo LO tipo GaAs decrece desde la frecuencia del modo LO tipo GaAs del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ ,  $\omega = 269.5 \text{ cm}^{-1}$ , hasta el valor extrapolado de  $\approx 240 \text{ cm}^{-1}$  de la impureza de Ga en InP. Por lo tanto, la incorporación de P en la red de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  se refleja en una disminución de la frecuencia de los modos tipo  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  y puede ser observada en el espectro (A) de la figura 4.6, donde el modo LO tipo GaAs se encuentra a  $5 \text{ cm}^{-1}$

por debajo del modo LO GaAs de la muestra virgen de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . La relación entre las intensidades de los modos asociados al InGaAs y InP y el pequeño desplazamiento de  $5 \text{ cm}^{-1}$  de los modos LO tipo InGaAs sugiere que la composición de P en el interior del cuaternario debe ser pequeña, del orden del 1 %.

Los espectros (B) y (C) de la figura 4.6 corresponden a medidas Raman realizadas en muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  únicamente recocidas, sin implantar, donde claramente pueden ser observadas las mismas características que presenta la muestra implantada: aparición del modo tipo InP a frecuencia  $\omega \approx 320 \text{ cm}^{-1}$  y desplazamiento a frecuencias menores del modo LO tipo GaAs. Por lo tanto, la incorporación de P en la red de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  parece estar asociada al proceso de recocido y no a la implantación.

Para la línea de excitación Raman utilizada,  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ , el coeficiente de absorción es elevado y, por lo tanto, el sondeo de la radiación incidente queda limitado a zonas próximas a la superficie [12]. Por ello y con objeto de evitar posibles contaminaciones superficiales, los tratamientos de RTA aplicados al  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  han sido llevados a cabo en una atmósfera de As. Para poder obtener medidas Raman de una región más profunda de la capa y descartar, de esta forma, posibles contaminaciones superficiales, se han eliminado los primeros 400 nm de la capa de InGaAs de una de las muestras por medio de un ataque químico. El espectro (B) de la figura 4.6, correspondiente a la muestra a la que se le ha realizado el ataque químico, presenta el pico asociado a modos tipo InP situado a  $\approx 320 \text{ cm}^{-1}$  y el descenso de frecuencia del modo LO tipo GaAs, lo que implica una incorporación de P a lo largo de la capa de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  durante el proceso de recocido y apunta hacia la difusión de átomos de P desde el sustrato de InP, independientemente de un proceso de implantación previo. Aunque la difusividad típica del fósforo en cristales de GaAs es muy pequeña para poder explicar la presencia de P en toda la capa de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , la presencia de dislocaciones puede incrementar la difusión del P a través de la capa de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , aumentando los coeficientes de difusión varios órdenes de magnitud respecto a cristales perfectos [12, 30]. Por otro lado, la difusión de P también puede verse aumentada por la presencia de vacantes del grupo V creadas por desabsorción de As en la superficie durante el proceso de recocido, que rápidamente se difunden en la capa.

Para corroborar que la difusión del P se produce desde el sustrato de InP hasta la superficie del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , se ha preparado una muestra de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  mediante el depósito, previo al recocido, de una capa protectora de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  alrededor del sustrato de InP con el fin de prevenir la evaporación de P del sustrato y eliminar la posibilidad de que esté presente en la atmósfera del recocido. El espectro (C) de la figura 4.6 ha sido obtenido para esta muestra después del proceso de RTA bajo las mismas condiciones que las restantes, pudiéndose observar que los modos característicos de la aleación cuaternaria



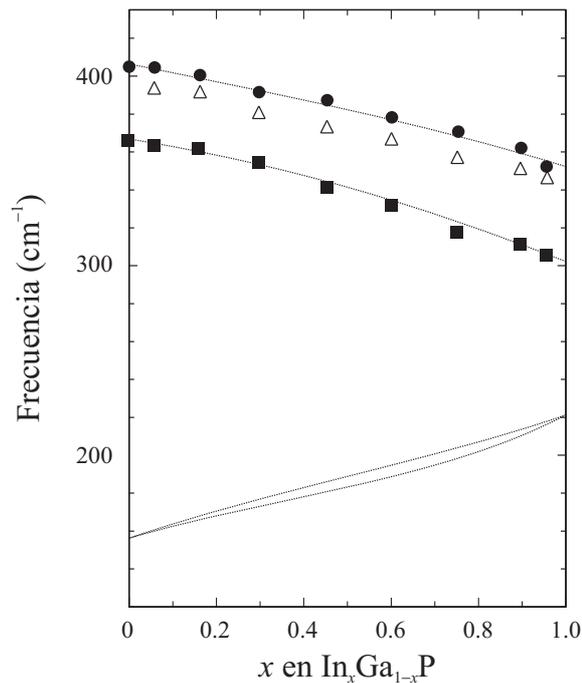
**Fig. 4.8:** Espectros de micro-Raman de las protuberancias de la región II que se observan sobre la superficie de las capas de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ : (A), espectro típico de las protuberancias de las muestras recocidas; (B), espectro típico de las protuberancias de una muestra implantada; (C), espectro en configuración paralela de una protuberancia de InP puro; (D), espectro de la misma protuberancia en configuración cruzada. Las direcciones de polarización están referidas a los ejes cristalográficos del sustrato.

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  se hacen más patentes. Tanto la intensidad del modo tipo InP como la disminución en frecuencia de los modos tipo GaAs son ligeramente mayores en esta última muestra que en la que ha sufrido el ataque químico, lo que parece indicar que la composición de P es superior, tal y como era de esperar, pues la presencia de una capa protectora alrededor del InP establece que los átomos de P únicamente puedan difundirse a través de la capa de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  durante el proceso de recocido.

Por otra parte, han sido analizadas por medio de espectroscopia Raman las protuberancias de la región II (ver figura 4.5). Los resultados obtenidos muestran un comportamiento claramente diferente en relación a los obtenidos en la región I. Los espectros típicos que se obtienen de varias de las estructuras protuberantes se muestran en la figura 4.8. Los modos más representativos de la región II se sitúan en el rango que va de 300 a 380  $\text{cm}^{-1}$ , donde pueden ser observados dos picos intensos y anchos asociados a vibraciones relacionadas con la incorporación de P, en contraste con la baja intensidad de los modos tipo InP observados en la región I. La elevada intensidad de estos modos es un indicativo

de la alta concentración de P en esta región. Estos picos se encuentran a frecuencias por encima de las del modo LO del InP puro, lo que sólo puede ser explicado por la presencia significativa de Ga en la aleación que se forma en la región II. En realidad, las frecuencias observadas de estos picos coinciden con los valores reportados para los modos TO y LO en la aleación ternaria  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  [31, 32], tal como puede verse en la figura 4.9. La frecuencia de estos picos presenta variaciones de una protuberancia a otra indicando que la concentración de Ga varía para los diferentes puntos de la región II (ver los espectros (A, B) de la figura 4.8). A partir de las frecuencias de los modos  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  observadas y de la dependencia en frecuencia de los modos ópticos de la aleación  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , se puede hacer una estimación aproximada de la concentración de Ga en la región II, obteniendo unos valores de alrededor del 25 % para el espectro (A) y del 18 % para el espectro (B). Puesto que la dispersión Raman por los modos TO en los espectros en configuración de *backscattering* sobre la cara (100) está prohibida en la estructura zinc-blenda, la observación de dichos modos con gran intensidad indica que, bien el cristal no está igualmente orientado en las regiones I y II, o bien existe una contribución importante a la dispersión Raman de la región II debida a incidencia sobre las facetas de los cristales que se forman en las protuberancias y, por consiguiente, procedentes de incidencia sobre caras diferentes a la (100). La anchura de los picos asociados a los modos ópticos del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  da cuenta del elevado grado de desorden que presentan las protuberancias.

Además de los modos ya discutidos, en los espectros (A, B) de la figura 4.8 pueden ser observadas tres estructuras de débil intensidad. En primer lugar, una banda de baja intensidad en el rango de 600 a 750  $\text{cm}^{-1}$ , que se extiende desde aproximadamente el doble de la frecuencia del modo TO tipo InP del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  hasta el doble de la frecuencia del modo LO tipo GaP del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ . Esta banda está asociada a modos ópticos de segundo orden del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  [32]. No es posible observar ningún pico asociado a modos de segundo orden, lo que confirma el elevado grado de desorden presente en esta aleación. En segundo lugar, la presencia de una banda de escasa intensidad entre 200 y 300  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada con la presencia de pequeñas cantidades de As en las protuberancias de la región II. La escasa intensidad de esta banda, comparada con la de los modos tipo InGaAs observados en la figura 4.6, indica una baja concentración de As. En contraste con la región I y teniendo en cuenta la baja concentración de As y el grado de desorden de la aleación, no es posible distinguir picos asociados a modos ópticos tipo InAs o GaAs. Por último, puede observarse una banda de débil intensidad centrada hacia 430  $\text{cm}^{-1}$ , muy similar a la observada en muestras de InP altamente implantadas [6, 33] y asociada a vibraciones tipo P-P de *clusters* de fósforo [34]. La detección de estos modos proporciona una evidencia de que existe una difusión importante de P a través de las zonas de la región II y es una prueba de que, en estas zonas, no todo el P difundido se incorpora a la red en



**Fig. 4.9:** Dependencia con la composición de los modos LO (círculos) y TO (cuadrados) del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  [31]. Las líneas discontinuas son los valores calculados de las frecuencias de los modos ópticos.

posiciones sustitucionales.

Algunas de las protuberancias de la región II exhiben elevadas concentraciones de In y un bajo contenido en As y Ga. Este hecho se hace evidente por el espectro Raman del InP puro y perfectamente cristalizado obtenido en una de las protuberancias, que se muestran en los espectros (C, D) de la figura 4.8. Se observa un pico intenso y estrecho situado a  $303\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo TO del InP [19]. La excelente cristalización del InP se confirma por la observación característica de los tres picos en el segundo orden de los modos ópticos del InP [19], que se distribuyen entre  $600$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ . El modo LO del InP presenta un pico situado a  $343\text{ cm}^{-1}$  de intensidad débil en configuración cruzada, espectro (D), mientras que en configuración paralela el pico aumenta en intensidad, se ensancha y se sitúa a  $348\text{ cm}^{-1}$ , espectro (C). Este pico es, en realidad, una superposición del modo LO de la zona libre de carga y el modo acoplado  $L_+$  que aparece como consecuencia de la fotoexcitación de carga [35]. En los espectros Raman que se presentan en la figura 4.8, el modo LO y el modo acoplado  $L_+$  están permitidos en polarización paralela y prohibidos en polarización cruzada, mientras que el modo TO está permitido en ambas configuraciones. Por lo tanto, la dispersión Raman de estas protuberancias parece seguir las reglas de selección de la configuración *backscattering* sobre la cara (111) más que las de la cara

(100).

Los resultados obtenidos muestran la incorporación de P en el interior de la red de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . A pesar de que los modos detectados corresponden a cristales con el P en posiciones sustitucionales del anión As, no se debe descartar que una fracción de los átomos de P difundidos se incorporen en posiciones catiónicas, sustituyendo al Ga ya que el Ga y el As presentan un radio covalente y una masa muy similares. Las impurezas de P colocadas en las posiciones catiónicas del cristal de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  actuarían como un donador doble y, en consecuencia, la difusión de P podría contribuir al incremento de la densidad de electrones libres en las muestras implantadas, y esto explicaría las activaciones anómalas observadas en muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . En realidad, este efecto podría ser aún más importante en muestras implantadas donde una fracción importante de los átomos del grupo III han sido desplazados por el bombardeo iónico y los átomos de P pueden tener una mayor tendencia a ocupar las posiciones del Ga después del recocido.



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Groenen, R. Carles, G. Landa, C. Guerret-Piécourt, C. Fontaine, y M. Gendtry, Phys. Rev. B **58**, 10452 (1998).
- [2] J.P. Estrera, P.D. Stevens, R. Glosser, W.M. Duncan, Y.C. Kao, H.Y. Liu, y E.A. Beam III, Appl. Phys. Lett. 61 1927 (1992).
- [3] T.P. Pearsall, R. Carles, y J.C. Portal, Appl. Phys. Lett. 42 436 (1983).
- [4] G. Landa, R. Carles, J.B. Renucci, Solid State Commun. 86 351 (1993).
- [5] O. Brafman, y R. Manor P., Phys. Rev. B 51 6940 (1995).
- [6] R. Cuscó, G. Talamás, L. Artús, J.M. Martín, y G. González-Díaz, J. Appl Phys. 79 3927 (1996).
- [7] J. Ibáñez, R. Cuscó, N. Blanco, G. González-Díaz, y L. Artús, Nucl. Instr. and Meth. B 148 454 (1999).
- [8] R. Rao, S. Sundaram, R.L. Schmidt, y J. Comas, J. Appl. Phys. **54**, 1808 (1983).
- [9] M. Gargouri, B. Prevot, y C. Schawab. J. Appl. phys. **62**, 3902 (1987).
- [10] K. Kamimoto, y T. Katoda, J. Appl. Phys. 59 1477 (1986).
- [11] K. Kamimoto, y T. Katoda, Appl. Phys. Lett. 42 811 (1983).
- [12] S.M. Kelso, D.E. Aspnes, M.A. Pollack, y R.E. Nahory, Phys. Rev. B **26**, 6669 (1982).
- [13] J.F. Ziegler, J.P. Biersak, U. Littmark, en *the Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon, New York, 1985.
- [14] S.J. Pearton, y A. Katz, Mater. Sci. Eng B **18**, 153 (1993).
- [15] M.V. Rao, S.M. Gulwadi, P.E. Thompson, A. Fathimulla, y O.A. Aina, J. Electron. Materials, **18**, 131 (1989).
- [16] M.V. Rao, IEEE Trans. Electron Devices **39**, 160 (1992).

- [17] L.L. Abels, S. Sundaram, R.L. Schmidt, y J. Comas, *Appl. Surf. Sci.* **9**, 2 (1981).
- [18] E. Bedel, G. Landa, R. Carles, J.B. Renucci, J.M. Roquais, y P.N. Favennecm J. *Appl. Phys.* **60**, 1980 (1986).
- [19] L. Artús, R. Cuscó, J. Ibáñez, J.M. Martin, G. González-Díaz, *J. Appl. Phys.* **82**, 3736 (1997).
- [20] N.D. Mermin, *Phys. Rev B* **1**, 2362 (1970).
- [21] L. Artús, R. Cuscó, J. Ibáñez, N. Blanco, y G. González-Díaz, *Phys. Rev. B* **60**, 5456 (1999).
- [22] G. Dresselhaus y A.S. Pine, *Solid State Commun.* **16**, 1001 (1975).
- [23] T. Penna, B. Tell, A.S.H. Liao, T.J. Bridges, y G. Burkhardt, *J. Appl. Phys.* **57**, 351 (1985).
- [24] M.V. Rao, y W. Kruppa, *Electron. Lett.* **22**, 299 (1986).
- [25] M.N. Blanco, E. Redondo, F. Calle, I. Mártil, y G. González-Díaz, *J. Appl. Phys.* **87**, 3478 (2000).
- [26] A. Pinczuk, J.M. Worlock, R.E. Nahory, y M.A. Pollack, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 461 (1978).
- [27] L. Artús, R. Cuscó, J.M. Martin, y G. González-díaz, *Phys. Rev. B* **50**, 11552 (1994).
- [28] R.K. Soni, S. C. Abbi, K.P. Jain, M. Balkanski, S. Slempek, y J.L. Benchimol, *J. Appl. Phys.* **59**, 2184 (1986).
- [29] B. Jusserand, y S. Slempek, *Solid State Commun.* **49**, 95 (1984).
- [30] R.F. Scholz y U. Gösele, *J. Appl. Phys.* **87**, 704 (2000).
- [31] R. Beserman, C. Hirlimann, M. Balkanski, y J. Chevalier, *Solid State Commun.* **20**, 485 (1976).
- [32] E. Bedel, R. Carles, G. Landa, y J.B. Renucci, *Revue Phys. Appl.* **19**, 17 (1985).
- [33] S.J. Yu, H. Asahi, S. Emura, H. Sumida, S. Gonda, y H. Tanoue, *J. Appl. Phys.* **66**, 856 (1989).
- [34] M. Wihl, M. Cardona, y J. Tauc, *J. Non-Cryst. Solids* **8–10**, 172 (1972).
- [35] R. Cuscó, L. Artús, y J. Ibáñez, *Phys. Rev. B* **57**, 12197 (1998).

## 5. ACOPLAMIENTO FONÓN LO–PLASMÓN

En las tres últimas décadas, han sido publicados numerosos trabajos acerca de dispersión de luz por los portadores libres en semiconductores binarios polares III-V con estructura zinc-blenda [1], aunque solamente unos pocos se han dirigido hacia el estudio en aleaciones semiconductoras ternarias III-V [2–9]. Los portadores libres presentes en un semiconductor pueden dar lugar a dos mecanismos de dispersión inelástica de luz. Por una parte, la dispersión puede estar relacionada con las excitaciones colectivas del plasma como una misma entidad o, por la otra, con excitaciones de los portadores como partículas individuales. Ambos tipos de dispersión están modificados por el acoplamiento de las excitaciones electrónicas con los fonones del cristal y, en consecuencia, se obtienen unos nuevos modos acoplados con carácter mixto. En materiales binarios, se había observado que los comportamientos de los modos acoplados en los compuestos tipo  $n$  y tipo  $p$  diferían entre sí, obteniendo dos modos acoplados para el caso de semiconductores tipo  $n$  [1] y uno sólo para semiconductores tipo  $p$  [10]. Esta diferencia de comportamientos tiene su origen en las masas efectivas de electrones y huecos pesados. Los huecos pesados presentan una masa efectiva un orden de magnitud superior a la de los electrones, por lo que el plasma de huecos está sobreamortiguado y para su modelización es preciso un tratamiento mucho más sofisticado que en el caso de plasmas de electrones. Por contra, en compuestos ternarios no se dispone de un conocimiento global de sus modos acoplados y en los trabajos publicados hasta la fecha existen contradicciones entre ellos.

En el presente capítulo se estudiarán los modos acoplados de fonones longitudinales ópticos con el plasma (LOPCM) en  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  tipo  $n$  y tipo  $p$ , discutiendo y comparando los resultados obtenidos con los trabajos publicados con anterioridad.

### 5.1. Acoplamiento fonón LO–plasmón en compuestos binarios III-V

En semiconductores polares dopados, los fonones ópticos longitudinales se acoplan con los modos de plasma asociados a la carga libre a través de los campos eléctricos macroscópicos de ambos tipos de excitaciones. A través de la permitividad del sistema cristal-plasma puede ser descrito el comportamiento de los modos acoplados resultantes.

En particular, para sistemas con amortiguamientos pequeños, tanto iónicos como de plasma, las frecuencias de los modos acoplados pueden determinarse, con buena aproximación, mediante el cálculo de los ceros de la función dieléctrica [1].

Con total generalidad, la función dieléctrica de un material cristalino con carga libre vendrá dada por la expresión

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + 4\pi (\chi_I + \chi_p) \quad , \quad (5.1)$$

siendo  $\chi_I$  la susceptibilidad de la red iónica y  $\chi_p$ , la susceptibilidad del plasma. Cada una de estas dos contribuciones puede estar constituida por varios componentes.

Un compuesto binario polar con estructura cúbica presenta la susceptibilidad iónica de un oscilador clásico pesada a partir de la diferencia cuadrática de las frecuencias de los modos LO y TO, teniendo la forma [1]

$$\chi_I(\omega) = \frac{\varepsilon_\infty}{4\pi} \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad , \quad (5.2)$$

siendo  $\omega_{TO}$  y  $\omega_{LO}$  las frecuencias de los modos transversal y longitudinal ópticos, respectivamente y  $1/\Gamma$  representa el tiempo de vida media de los modos.

Respecto a la susceptibilidad del plasma  $\chi_p$ , han sido propuestos diferentes modelos con distintos grados de complejidad [11]. El modelo más simple es el de Drude, donde se considera al plasma como un oscilador clásico, de forma que la contribución a la susceptibilidad es

$$\chi_p(\omega) = -\frac{\varepsilon_\infty}{4\pi} \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_p)} \quad , \quad (5.3)$$

donde  $\omega_p$  es la frecuencia de plasma, definida como

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 N_p}{\varepsilon_\infty m_p^*} \quad , \quad (5.4)$$

$\Gamma_p$  es la constante de amortiguamiento fenomenológico que está relacionada con el tiempo de vida media de los plasmones;  $m_p^*$  es la masa efectiva de los portadores;  $N_p$  es la densidad de carga del plasma, y  $e$  es la carga del electrón. En este modelo, la susceptibilidad del plasma depende de la frecuencia de plasma a través de la densidad de portadores que depende, a su vez, de forma implícita de la estructura de bandas.

Una mejor interpretación de los modos de plasma se realizó mediante el modelo hidrodinámico [12, 13]. Este modelo es una mejora del modelo de Drude donde se añade un término adicional de presión hidrostática de la forma

$$\mathbf{F}_P = -\frac{1}{N_p} \nabla p \quad . \quad (5.5)$$

Los gradientes de presión están directamente relacionados con los gradientes de densidad de carga a través de la relación  $p = N_p m^* \langle v^2 \rangle / 3$ , siendo  $\langle v^2 \rangle$  la velocidad cuadrática

media de los componentes del plasma. Este término de presión hace que la expresión de la susceptibilidad del plasma tenga en cuenta la dispersión espacial y la dependencia con el vector de onda que están asociadas al modo de plasma. En consecuencia, la susceptibilidad del plasma en el modelo hidrodinámico viene determinada por la expresión

$$\chi_p(\omega, q) = -\frac{\varepsilon_\infty}{4\pi} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \langle v^2 \rangle q^2 + i\Gamma_p \omega} \quad (5.6)$$

Mediante estos dos modelos clásicos, y a pesar de su simplicidad, ha sido posible modelizar ciertos sistemas binarios tipo  $n$  obteniendo buenos resultados [14, 15].

Los efectos de falta de parabolicidad de las bandas pueden incluirse en la frecuencia de plasma mediante la sustitución de la masa efectiva  $m^*$  por la masa efectiva óptica  $m_{opt}^*$ , que se expresa [16]

$$\frac{1}{m_{opt}^*} = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^2 N_e} \int_0^{k_F(E_F)} \frac{\partial}{\partial k} \left( k^2 \frac{\partial E(k)}{\partial k} \right) dk \quad (5.7)$$

siendo  $E(k)$  la dispersión de la energía con el vector de onda  $k$ . La integral se realiza hasta el vector de onda de Fermi  $k_F$ , que viene definido por la energía de Fermi  $E_F$  del plasma.

No obstante, estos modelos no tienen en cuenta los efectos de amortiguamiento de las excitaciones individuales de los constituyentes del plasma ni la estadística de los portadores. Los efectos de la falta de parabolicidad de la estructura de bandas han de ser incluidos en la masa óptica de los portadores y la contribución de la dispersión de las excitaciones colectivas está considerada en el modelo hidrodinámico sólo para vectores de onda pequeños. En el modelo de Lindhard, en cambio, están incluidos todas estas contribuciones. Dicho modelo surge a partir de un tratamiento lineal del apantallamiento, en el que se incluye la contribución de las transiciones intrabanda de los portadores libres, así como las transiciones interbanda en el caso de materiales tipo  $p$  y plasmas multicomponentes. Este modelo es válido siempre que la distancia media entre los portadores libres sea mucho menor que el radio de Bohr efectivo de los mismos, condición que se cumple en los sistemas que se tratan en este trabajo. La susceptibilidad del plasma se expresa en el modelo de Lindhard como [17, 18]

$$\chi_p^L(\mathbf{q}, \omega) = \frac{e^2}{2\pi^3 q^2} \int f_F(E_f, T, \mathbf{k}) \times \frac{E(\mathbf{q} + \mathbf{k}) - E(\mathbf{k})}{[E(\mathbf{q} + \mathbf{k}) - E(\mathbf{k})]^2 - (\hbar\omega)^2} d^3\mathbf{k} \quad (5.8)$$

siendo  $f_F(E_f, T, \mathbf{k})$  la función de distribución de Fermi-Dirac de los portadores libres con una energía de Fermi de  $E_F$  y a temperatura  $T$ , y  $E(\mathbf{k})$  es la dispersión energética de la banda de conducción en la que los portadores están confinados. La parte imaginaria de esta integral aumenta en las cercanías del polo  $\hbar\omega = E(\mathbf{q} + \mathbf{k}) - E(\mathbf{k})$ , cuya contribución a la susceptibilidad tiene en cuenta las excitaciones específicas de los portadores, es decir, los

electrones individualmente pueden absorber energía de la excitación colectiva del plasma (plasmón) y, como resultado, el plasmón pierde energía y se ve amortiguado. Al proceso de amortiguamiento de las excitaciones colectivas del plasma debido a la excitación de partículas individuales, *single-particle excitation* (SPE), se le conoce como amortiguamiento de Landau. La región de frecuencias en la que ocurre este amortiguamiento puede ser fácilmente evaluada si se consideran bandas parabólicas, obteniendo para los límites de la región [5]

$$\omega_{\text{SPE}} = \frac{\hbar}{2m^*}q^2 \pm qv_F = \frac{\hbar}{2m^*}q^2 \pm q\frac{\hbar}{m^*}\sqrt{3\pi^2N_p} \quad , \quad (5.9)$$

donde  $m^*$  es la masa efectiva de los portadores,  $v_F$  es la velocidad de Fermi y  $N_p$  es la concentración de los portadores. Así pues, esta región de frecuencias está determinada, en primera aproximación, por la masa efectiva de los portadores y por su concentración.

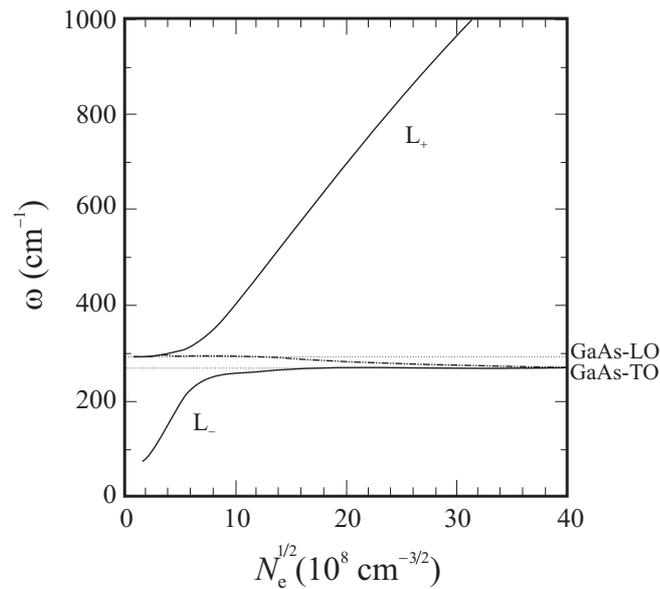
Los efectos de amortiguamiento debidos a la interacción de los electrones del plasma con las impurezas ionizadas y las vibraciones de la red cristalina no están considerados en la susceptibilidad de Lindhard. Estos efectos se incluyen en la susceptibilidad del plasma mediante la adición de una parte imaginaria  $i\Gamma_p$  y la utilización de la prescripción de Mermin para el cálculo de la susceptibilidad a partir de la expresión de Lindhard [19]

$$\chi_p(\mathbf{q}, \omega + i\Gamma_p) = \frac{(1 + i\Gamma_p/\omega)\chi_p^L(\mathbf{q}, \omega + i\Gamma_p)}{1 + i\Gamma_p\chi_p^L(\mathbf{q}, \omega + i\Gamma_p)/\chi_p^L(\mathbf{q}, 0)} \quad , \quad (5.10)$$

Como resultado se obtiene un modelo que permite una descripción completa del comportamiento del plasma y, por lo tanto, puede ser utilizado para la obtención de una correcta descripción de los modos acoplados en semiconductores polares, aunque su complejidad de cálculo sea muy superior a la de los modelos clásicos. El modelo de Lindhard-Mermin (LM) ha sido aplicado con resultados satisfactorios en materiales binarios III-V sobre plasmas uni- y multicomponentes [10, 17, 20].

A través de las expresiones de la función dieléctrica, se han conseguido describir satisfactoriamente los modos acoplados de distintos sistemas III-V. En semiconductores binarios tipo  $n$  se obtienen dos ramas diferentes de modos acoplados correspondientes a los modos  $L_-$  y  $L_+$ . A fin de visualizar la dependencia de los modos acoplados con la concentración de carga, hemos representado en la figura 5.1 en línea continua dicha variación para el GaAs tipo  $n$  a  $T = 80$  K, utilizando la susceptibilidad de LM para un valor del vector de onda de  $q = 0.8 \times 10^6$  cm $^{-1}$ , un amortiguamiento electrónico de  $\Gamma_e = 30$  cm $^{-1}$  y teniendo en cuenta la falta de parabolicidad de la banda de conducción [21] (ver sección 5.3.2 para más detalles acerca del modelo utilizado).

El modo  $L_-$  de los compuestos binarios tipo  $n$  posee un comportamiento tipo plasmón para frecuencias de plasma mucho menores que la frecuencia del modo LO, mientras que el modo  $L_+$  presenta un comportamiento de tipo fonón, con una frecuencia cercana a la



**Fig. 5.1:** Evolución de los modos acoplados fonón LO-plasmón en función de la densidad de portadores para GaAs tipo *n* (líneas continuas) y tipo *p* (línea discontinua) calculada a partir de la susceptibilidad de LM. Las líneas punteadas indican las frecuencias de los modos TO y LO del GaAs.

del modo LO. En el límite opuesto, cuando la frecuencia de plasma es mucho mayor que la frecuencia del modo LO, los comportamientos y los caracteres son contrarios y el modo  $L_+$  presenta un comportamiento tipo plasmón, mientras que el modo  $L_-$  es de tipo fonón con una frecuencia que tiende asintóticamente a la frecuencia del modo TO, reflejando un apantallamiento casi completo del campo eléctrico macroscópico asociado al modo LO por parte de los portadores libres. Cuando la frecuencia de plasma es comparable a la frecuencia del modo LO, los modos se mezclan fuertemente dando lugar a modos acoplados que presentan un carácter intermedio.

En cambio, para compuestos binarios tipo *p*, el comportamiento difiere del observado en los compuestos tipo *n*. Existe un único modo cuya frecuencia aumenta ligeramente desde la frecuencia del modo LO para densidades de carga bajas y desciende asintóticamente hasta la frecuencia del modo TO [10] a medida que aumenta la concentración de huecos. A fin de ilustrar este punto, en la figura 5.1 se presenta en línea discontinua la evolución con la densidad de huecos del modo acoplado presente en el GaAs tipo *p* a  $T = 80 \text{ K}$ , calculada a partir de la susceptibilidad de LM, con un valor del vector de onda de  $q = 0.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  y un amortiguamiento de los huecos ligeros y pesados de  $\Gamma_{lh} = 30$  y  $\Gamma_{hh} = 465 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (ver sección 5.3.2 para más detalles del cálculo). La presencia de un único modo es consecuencia del fuerte amortiguamiento al que están su-

jetos los modos de plasma tipo  $p$ , ya que la masa efectiva de los huecos pesados es un orden de magnitud mayor que la de los electrones, lo que provoca que el amortiguamiento del modo sea del orden de las frecuencias de los fonones ópticos [10]. En consecuencia, el modo observado es de tipo fonón apantallado para todas las densidades de carga.

Resumiendo, la dependencia con la carga de los modos acoplados fonón LO y plasmón es sustancialmente diferente en semiconductores dopados tipo  $n$  y tipo  $p$  debido, principalmente, al amortiguamiento que presentan los modos de huecos. En los semiconductores binarios tipo  $n$  se obtienen dos modos acoplados que aumentan en frecuencia al aumentar la frecuencia de plasma. En cambio, en semiconductores binarios tipo  $p$ , el elevado amortiguamiento que presentan los huecos pesados da lugar a un único modo acoplado que disminuye en frecuencia al aumentar la frecuencia de plasma y se sitúa aproximadamente entre los modos LO y TO.

## 5.2. Acoplamiento fonón LO–plasmón en compuestos ternarios III-V

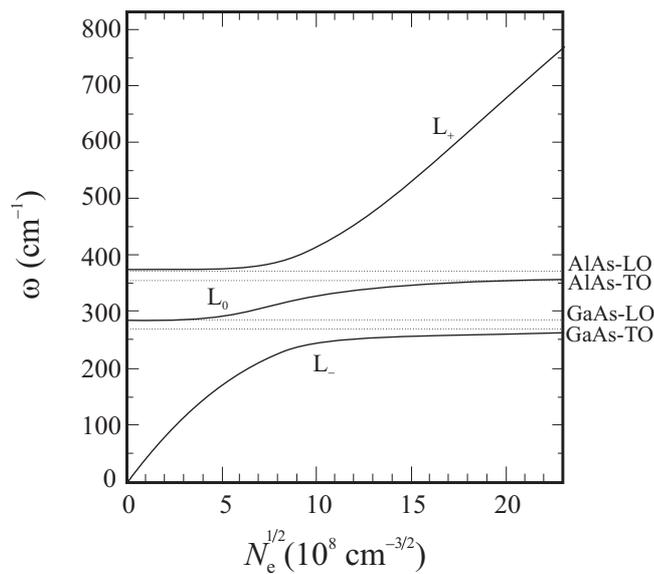
En compuestos ternarios con comportamientos de dos modos, la presencia de dos modos LO diferentes modifica el acoplamiento fonón LO–plasmón, dado que en estas condiciones el modo de plasma puede acoplarse con ambas subredes.

Como en el caso de los compuestos binarios, la función dieléctrica del sistema (ecuación 5.1) determina la frecuencia de los modos acoplados existentes en el sistema. El hecho de tener dos modos LO y TO distintos para cada una de las subredes de la estructura da lugar a una susceptibilidad iónica que es suma de las susceptibilidades de las subredes presentes en la aleación ternaria [4,5], de forma que se obtiene la expresión

$$\chi_I(\omega) = \frac{\epsilon_\infty}{4\pi} \sum_{i=A,B} \frac{S_i \omega_{\text{TO},i}^2}{\omega_{\text{TO},i}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_i} \quad . \quad (5.11)$$

El sumatorio se realiza para las dos subredes, correspondiendo  $A$  y  $B$  a cada una de ellas;  $\omega_{\text{TO},i}$  es la frecuencia del modo TO de la subred  $i$ , y  $\Gamma_i$  es la constante de amortiguamiento iónico de la subred  $i$ . Las constantes de acoplamiento de cada subred de la aleación  $S_i$  se toman experimentalmente de forma que la función dieléctrica, sin presencia de carga libre, se anule para las frecuencias de los modos LO. Recientemente Groenen *et al.* han propuesto una susceptibilidad iónica para aleaciones ternarias con comportamiento de dos modos que tiene en cuenta de forma natural el acoplamiento entre ambas subredes para todo el rango de composiciones [22],

$$\chi_I(\omega) = \sum_{i=A,B} x_i \frac{\epsilon_{\infty,i} (\omega_{\text{LO},i}^0)^2 - (\omega_{\text{TO},i}^0)^2}{4\pi (\omega_{\text{TO},i}^2 - \omega^2 - i\Gamma_i\omega)} \quad , \quad (5.12)$$



**Fig. 5.2:** Evolución de los modos acoplados fonón LO-plasmón en función de la densidad de portadores para AlGaAs tipo  $n$  para temperatura ambiente y  $q = 1.02 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  [4]. Las líneas punteadas indican las frecuencias de los modos LO y TO tipo AlAs y tipo GaAs.

siendo  $\Gamma_i$  la constante de amortiguamiento iónico de cada subred. En la ecuación anterior,  $\omega_{\text{TO},i}^0$  y  $\omega_{\text{LO},i}^0$  ( $i = A, B$ ) son las frecuencias de los fonones TO y LO de los compuestos extremos puros, mientras que  $\omega_{\text{TO},i}$  corresponde a la frecuencia del modo TO de la subred  $i$  de la aleación.

El hecho de que la susceptibilidad iónica de las aleaciones ternarias varíe respecto a la de los compuestos binarios no implica cambio alguno sobre la susceptibilidad del plasma  $\chi_p$ , pudiendo elegir cualquiera de las tres expresiones descritas en la sección anterior.

En los últimos años se han llevado a cabo algunos estudios de dispersión Raman acerca de LOPCMs en aleaciones ternarias III-V tipo  $n$  en los que se ha tenido en cuenta la susceptibilidad iónica  $\chi_I$  (ecuación 5.11) y la susceptibilidad del plasma  $\chi_p$  del modelo hidrodinámico [4–7]. No obstante, en ninguno de los trabajos fueron consideradas la interacción entre las dos subredes que componen la aleación ni la susceptibilidad de LM, ecuaciones 5.12 y 5.8, respectivamente.

Considerando vectores de onda pequeños y la susceptibilidad del plasma de los modelos clásicos, los ceros de la función dieléctrica determinan la frecuencia de los modos acoplados cuando los amortiguamientos asociados a los fonones y al plasmón pueden considerarse nulos. Para el caso particular de sistemas ternarios tipo  $n$ , mediante los ceros de la función dieléctrica se obtienen tres modos acoplados,  $L_-$ ,  $L_0$  y  $L_+$ . En la figura 5.2 se ha representado la evolución con la concentración de portadores de los modos acoplados del  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  tipo  $n$  que se determinó haciendo uso del modelo hidrodinámico y la

susceptibilidad iónica de la ecuación 5.11, a partir de los ceros de la función dieléctrica para temperatura ambiente y  $q = 1.02 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  [4]. Los modos  $L_+$  y  $L_-$  exhiben un comportamiento similar al discutido para semiconductores binarios, de forma que el modo  $L_-$  aumenta su frecuencia desde frecuencia nula y se aproxima asintóticamente a la frecuencia del modo TO de menor frecuencia a medida que la frecuencia de plasma aumenta. El modo  $L_+$  presenta una frecuencia cercana a la del modo LO de mayor frecuencia y su frecuencia tiende a la frecuencia de plasma a medida que aumenta la concentración de portadores. A diferencia de los modos  $L_-$  y  $L_+$ , el modo  $L_0$  es un modo tipo fonón tanto para las frecuencias de plasma mucho mayores como para las mucho menores que las de los modos ópticos. Para el rango intermedio de frecuencias de plasma, el modo presenta un comportamiento mixto. Su frecuencia aumenta con la densidad electrónica y se aproxima asintóticamente a la frecuencia menor de los LO para densidades bajas y a la frecuencia mayor de los modos TO a densidades de carga altas.

El comportamiento en función de la densidad de carga de los modos acoplados descrito mediante los modelos de Drude o hidrodinámico ha dado resultados satisfactorios en compuestos basados en  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  tipo  $n$  [2, 4], dado que las energías de los LOPCMs para este material se sitúan fuera de la región de SPE y la aproximación de vector de onda pequeño está justificada. La aleación ternaria  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , en cambio, difiere sustancialmente del  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  en dos aspectos que claramente afectan al acoplamiento fonón-plasmón.

(1) La masa efectiva de los electrones es mucho menor en el  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  que en el  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Como consecuencia, la región de frecuencias donde pueden tener lugar las SPE se extiende hacia energías mayores (ver ecuación 5.9).

(2) Las energías de los fonones ópticos del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  se sitúan significativamente a frecuencias menores en relación a las del  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .

Ambos hechos contribuyen a que los efectos de amortiguamiento de Landau del plasma tengan un efecto importante en el rango de energías donde se encontrarían los modos  $L_-$  y  $L_0$ .

Recientemente, un estudio Raman de LOPCMs en  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  tipo  $n$  ha sido publicado [5], donde los resultados fueron analizados haciendo uso del modelo dieléctrico basado en la susceptibilidad del plasma en el marco del modelo hidrodinámico. En ese trabajo, los espectros Raman fueron asimismo discutidos en términos de los usuales modos acoplados propios de otros compuestos ternarios,  $L_+$ ,  $L_-$  y  $L_0$ . En este caso, el modelo hidrodinámico proporciona una descripción pobre de la función dieléctrica y no puede ser utilizado para el análisis del comportamiento de los modos acoplados en la región de amortiguamiento de Landau.

Los tres modos acoplados,  $L_-$ ,  $L_0$  y  $L_+$ , han sido únicamente observados en  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

tipo  $n$  [4]. En general, sólo el modo acoplado  $L_+$  se observa en los espectros Raman de aleaciones ternarias [6–9]. La ausencia de modos  $L_-$  ha sido explicada por algunos autores como debida al gran amortiguamiento que presentan estos modos [6]. Dejando aparte las aleaciones basadas en  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , ha sido observado un modo acoplado en la región de frecuencias de los modos ópticos en espectros Raman de dos muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  tipo  $n$  [5] que fue asignado a un modo  $L_0$ , a pesar de que se sabía que este modo estaba dentro de la región de amortiguamiento de Landau y no debería observarse.

Teniendo en cuenta los efectos de SPE, los modos acoplados entre los fonones LO y el plasmón en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  están fuertemente amortiguados para la región de frecuencias de los modos ópticos. Consecuentemente, el régimen para el que están descritos los modos  $L_-$ ,  $L_0$  y  $L_+$  del  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de tipo  $n$  difiere sustancialmente del de los modos acoplados del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Ésta es una situación que aún no ha sido estudiada para las aleaciones III-V y consideramos de gran interés la realización de un estudio sistemático sobre los modos acoplados en compuestos basados en  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  para determinar su comportamiento en régimen de amortiguamientos elevados.

### 5.3. Acoplamiento fonón LO–plasmón en InGaAs tipo $n$

En esta sección se presenta un estudio del comportamiento de los LOPCMs en el compuesto ternario  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  tipo  $n$ . Los resultados obtenidos se discutirán dentro del marco del modelo de Lindhard-Mermin. A diferencia del modelo hidrodinámico, el modelo de LM proporciona una descripción adecuada del acoplamiento fonón LO–plasmón incluso en el régimen de amortiguamiento de Landau. El  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  tipo  $n$  es un material en el que los efectos del amortiguamiento de Landau son particularmente notables, debido a que su masa efectiva electrónica es pequeña y los modos ópticos se sitúan a energías bajas, dando lugar (como se discutirá más adelante) a un solapamiento entre la región de SPE y el rango de frecuencias donde se encontrarían los modos  $L_-$  y  $L_0$ .

Para abordar el estudio sobre el comportamiento de los modos acoplados fonón LO–plasmón en InGaAs tipo  $n$ , hemos realizado medidas Raman en muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  dopadas homogéneamente con Si para un amplio rango de concentraciones de portadores libres que va desde  $5 \times 10^{16}$  a  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

#### Descripción de las muestras y condiciones experimentales

Las capas de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  dopadas con  $\text{Si}^+$  han sido crecidas por epitaxia de haces moleculares, *molecular beam epitaxy* (MBE), sobre sustratos de InP de tipo  $n^+$  o semi-aislante (dopado con hierro) orientados en la dirección (100). Han sido estudiadas diez muestras de tipo  $n$  dopadas homogéneamente con  $\text{Si}^+$ , etiquetadas de la (A) a la (J), con

densidades de carga nominales que abarcan el rango entre  $5 \times 10^{16}$  hasta  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Los valores de las densidades de carga nominales y los determinados a partir de medidas eléctricas se presentan en la tabla 5.1. Se han realizado medidas de capacidad-voltaje (CV) en las muestras (A–G) crecidas sobre sustratos de tipo  $n^+$ . En las muestras crecidas sobre sustratos semiaislantes, muestras (H–J), la densidad de electrones fue determinada a partir de medidas Hall en la geometría de van der Pauw, tomando el factor Hall como la unidad y utilizando el espesor medido de las capas de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  como 470 nm.

Para la determinación de la evolución de los modos acoplados en función de la densidad de carga, los espectros Raman fueron realizados a 80 K sobre la cara (100), en polarización cruzada y en la configuración de *backscattering*  $x(yz)\bar{x}$ , en los que fue utilizada la línea de 528.7 nm del láser de  $\text{Ar}^+$  por presentar la menor absorción en el cristal de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . La potencia sobre las muestras fue de  $\approx 50 \text{ mW}$ , excepto para las muestras poco dopadas (A–D), donde se utilizó una potencia de  $\approx 4 \text{ mW}$  para minimizar los efectos de fotoexcitación de carga. A partir de espectros Raman realizados con potencias crecientes sobre las muestras de menor densidad de carga, se ha observado que las muestras con carga superiores a  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  no presentan variaciones en la frecuencia de los modos de plasma con la potencia del láser. Este resultado está en concordancia con el que anteriormente se había observado en el InP, donde la carga fotoexcitada mediante 50 mW de irradiación láser correspondiente al visible es del orden de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [17]. Para obtener una mejor relación señal/ruido, los espectros de las muestras (E–J) fueron realizados a mayor potencia.

### 5.3.1. Resultados experimentales

La figura 5.3 muestra la región de frecuencias Raman del modo  $L_+$  de las muestras tipo  $n$  de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , etiquetadas de la (A) a la (J) con concentraciones crecientes de acuerdo con lo expuesto en la tabla 5.1. Los espectros de (A–D) han sido realizados a baja potencia de excitación para eliminar los posibles efectos de fotoexcitación de carga y su intensidad ha sido normalizada para compararlos directamente con el resto. El modo LO tipo GaAs a  $\omega = 272 \text{ cm}^{-1}$  también aparece en los espectros de las muestras (A) y (B). En todos los espectros se observa un pico bien definido asociado al modo  $L_+$  para frecuencias que aumentan desde las proximidades del modo LO tipo GaAs, para las muestras menos dopadas (A, B), hasta  $1550 \text{ cm}^{-1}$ , para la muestra con mayor dopaje (J).

La figura 5.4 muestra los espectros Raman a  $T = 80 \text{ K}$  para el conjunto de muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  tipo  $n$  de la (A) a la (J), en la región de los modos ópticos tipo InAs y GaAs. De la misma forma que en la figura 5.3, los espectros (A–D) han sido normalizados en intensidad para poder compararlos directamente con el resto. En todos los espectros, es posible observar a  $272 \text{ cm}^{-1}$  el pico Raman debido al modo LO tipo GaAs no acoplado del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  [22–24] procedente de la zona libre de carga. Mientras que la frecuencia

**Tabla 5.1:** Lista de las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  tipo  $n$  estudiadas en este trabajo. La concentración nominal de los dopantes de Si,  $N_D$ , y la densidad de portadores libres medida a partir de medidas eléctricas ( $N_e^{(\text{eléctrica})}$ ) están presentadas en la segunda y tercera columna, respectivamente. Los valores de la densidad electrónica ( $N_e^{(\text{Raman})}$ ) y del parámetro de amortiguamiento ( $\Gamma_e^{(\text{Raman})}$ ) obtenidos a partir de los ajustes de modos acoplados a los espectros Raman experimentales se presentan en las columnas cuarta y quinta.

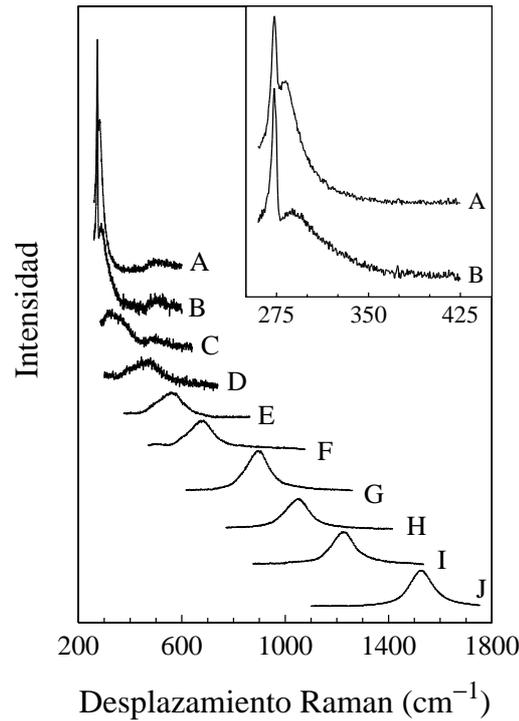
Muestra	$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_e^{(\text{eléctrica})}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_e^{(\text{Raman})}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\Gamma_e^{(\text{Raman})}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
A	$5 \times 10^{16}$	$1.1 \times 10^{17}$ <sup>a</sup>	$1.3 \times 10^{17}$	25
B	$1 \times 10^{17}$	$1.8 \times 10^{17}$ <sup>a</sup>	$1.8 \times 10^{17}$	20
C	$2 \times 10^{17}$	$3.6 \times 10^{17}$ <sup>a</sup>	$3.4 \times 10^{17}$	20
D	$5 \times 10^{17}$	$6.6 \times 10^{17}$ <sup>a</sup>	$7.4 \times 10^{17}$	23
E	$1 \times 10^{18}$	$1.0 \times 10^{18}$ <sup>a</sup>	$1.3 \times 10^{18}$	21
F	$2 \times 10^{18}$	$2.1 \times 10^{18}$ <sup>a</sup>	$2.3 \times 10^{18}$	32
G	$5 \times 10^{18}$	$4.7 \times 10^{18}$ <sup>a</sup>	$5.4 \times 10^{18}$	36
H	$1 \times 10^{19}$	$1.0 \times 10^{19}$ <sup>b</sup>	$9.0 \times 10^{18}$	43
I	$2 \times 10^{19}$	$1.4 \times 10^{19}$ <sup>b</sup>	$1.5 \times 10^{19}$	52
J	$5 \times 10^{19}$	$3.4 \times 10^{19}$ <sup>b</sup>	$3.2 \times 10^{19}$	69

<sup>a</sup> Medidas CV.

<sup>b</sup> Medidas de Hall.

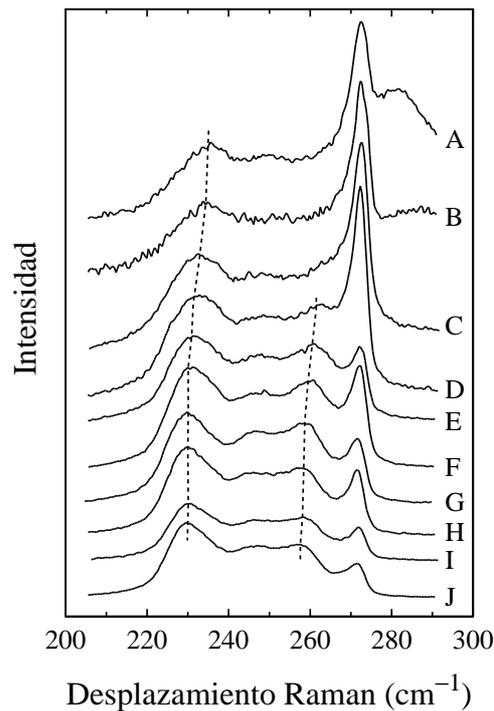
de este modo es la misma para todo el rango de concentraciones, su intensidad decrece con el incremento de la concentración de portadores, a medida que la zona libre de carga se reduce progresivamente. El pico que se observa alrededor de  $247 \text{ cm}^{-1}$ , cuya frecuencia también es independiente de la concentración de portadores, es característico del espectro de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  y ha sido relacionado con un modo de desorden intrínseco a la aleación [22–24]. Los otros dos picos que se observan en esta región no pueden ser debidos a modos intrínsecos del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  puesto que muestran dependencia en su frecuencia con el nivel de dopaje, por tanto han de provenir del acoplamiento de los fonones LO del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  con el gas de electrones libres.

El modo acoplado de frecuencia intermedia, *intermediate frequency coupled mode* (IFCM), situado a frecuencias alrededor de  $260 \text{ cm}^{-1}$  se resuelve claramente por debajo del modo LO tipo GaAs en los espectros (D–J) de la figura 5.4, y se desplaza hacia frecuencias menores. La frecuencia del modo TO de tipo GaAs de la aleación a  $T = 80 \text{ K}$  se ha determinado a partir del valor publicado en la literatura para temperatura am-



**Fig. 5.3:** Espectros Raman a  $T = 80$  K en la configuración  $x(yz)\bar{x}$  de las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  tipo  $n$  de la región de frecuencias del modo  $L_+$ . Los espectros están etiquetados de acuerdo con la tabla 5.1. En el cuadro se presentan con mayor detalle los espectros de las dos muestras (A) y (B) con menor densidad de carga, mostrando el modo  $L_+$  y el modo LO tipo GaAs de la zona libre de carga.

biente [22–24] suponiendo para este modo la misma dependencia con la temperatura que se ha observado para el modo TO del cristal de GaAs. Bajo estas condiciones, se ha obtenido un valor para el modo TO tipo GaAs del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  de  $\omega_{\text{TO}}^{\text{GaAs}} = 257.5 \text{ cm}^{-1}$ . Por tanto, el modo IFCM se sitúa siempre a frecuencias mayores que la del modo TO de tipo GaAs. En trabajos anteriores, los modos IFCMs fueron también observados en dos muestras tipo  $n$  de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  en el rango de densidades electrónicas intermedias [5], y se asignaron a modos  $L_0$  siguiendo el análisis de los LOPCMs que fue publicado para aleaciones ternarias  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  de tipo  $n$  [4]. Generalmente, la frecuencia de los LOPCMs en semiconductores tipo  $n$  exhibe un incremento monótono con la densidad de portadores como consecuencia del aumento de la frecuencia de plasma. Por tanto, en aleaciones ternarias con comportamiento de dos modos, sería de esperar que la frecuencia del modo acoplado  $L_0$  aumente monótonamente con la densidad electrónica desde el modo LO de menor frecuencia hasta el modo TO de mayor frecuencia de las dos subredes, tendiendo a este segundo modo asintóticamente y siempre con frecuencia menor. Por el contrario, en la figura 5.4 puede observarse que el comportamiento del IFCM en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  de



**Fig. 5.4:** Espectros Raman a  $T = 80$  K en la configuración  $x(yz)\bar{x}$  de las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  tipo  $n$  de la región de frecuencias ópticas donde pueden observarse los modos acoplados IFCM y LFCM. Los espectros están etiquetados de (A) hasta (J) para densidades de carga crecientes de acuerdo con la tabla 5.1. Las líneas punteadas indican el desplazamiento de los IFCM y LFCM.

tipo  $n$  es distinto al del modo  $L_0$  del  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Mientras que la frecuencia del modo  $L_0$  del  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  aumenta en frecuencia con la densidad de carga [2–4], la frecuencia del IFCM en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  claramente disminuye cuando la densidad de carga aumenta.

El otro modo acoplado de menor frecuencia, *low frequency coupled mode* (LFCM), situado a frecuencias cercanas e inferiores al modo LO tipo InAs ( $\omega \approx 230 \text{ cm}^{-1}$ ), también se desplaza hacia bajas frecuencias con el incremento de la concentración de carga, tal como se observa en la figura 5.4. Puesto que los modos tipo InAs de la aleación tienen poca eficiencia Raman, el modo tipo InAs procedente de la zona libre de carga no puede ser resuelto del modo acoplado en los espectros Raman de la figura 5.4. Una contribución considerable del solapamiento del modo LO tipo InAs procedente de la zona libre de carga está presente en el pico LFCM de las muestras menos cargadas (A,B), donde la zona libre de carga representa una parte importante de la profundidad de la penetración de la luz en esas muestras. En el resto de las muestras, donde la zona libre de carga es menor, el pico no resuelto LO tipo InAs da lugar a una asimetría en el modo LFCM hacia altas energías.

Para localizar el pico de LFCM respecto a los modos intrínsecos de la aleación, hemos determinado la frecuencia del modo LO tipo InAs a  $T = 80$  K ( $236 \text{ cm}^{-1}$ ) de una muestra sin dopar de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . La frecuencia del modo TO de tipo InAs en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  a  $T = 80$  K ( $\omega_{\text{TO}}^{\text{InAs}} = 228.5 \text{ cm}^{-1}$ ) se ha obtenido a partir del valor publicado para temperatura ambiente [22–24], suponiendo la misma dependencia con la temperatura que se ha observado en el modo TO del InAs en *bulk*. Teniendo en cuenta estos valores de las frecuencias de los modos de tipo InAs, los modos LFCM observados en la figura 5.4 se encuentran localizados entre los modos LO y TO de tipo InAs. El modo LFCM del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  muestra un comportamiento con la densidad de carga totalmente diferente en relación a la rama  $L_-$  de los LOPCMs en el  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Mientras que la frecuencia del modo  $L_-$  aumenta monótonamente con la densidad de carga y se aproxima, con frecuencias menores, asintóticamente a la frecuencia del modo TO de menor frecuencia, la frecuencia del modo LFCM es cercana a la del modo LO tipo InAs para densidades de carga bajas y paulatinamente decrece acercándose a la frecuencia del modo TO tipo InAs al aumentar la densidad de carga.

De los resultados obtenidos, se deduce que el comportamiento de los modos acoplados de menor frecuencia, LFCM y IFCM, en función de la densidad de carga difiere sustancialmente del asignado a los modos  $L_-$  y  $L_0$ . Para averiguar las causas de este comportamiento y puesto que los modelos empleados hasta el presente para explicar los modos acoplados en compuestos ternarios no pueden describir este comportamiento, se ha realizado un estudio teórico de los modos acoplados dentro del formalismo desarrollado por Hon y Faust [25] haciendo uso de la susceptibilidad iónica descrita por Groenen *et al.* [22] y de la susceptibilidad electrónica de LM [10].

### 5.3.2. Modelo teórico

Para la descripción de los LOPCMs se han calculado sus curvas Raman teóricas utilizando el formalismo original desarrollado por Hon y Faust ya utilizado para describir los modos LOPCMs en semiconductores binarios polares dopados [1, 18, 25]. Este formalismo ha sido extendido recientemente por Groenen *et al.* al modelo de modos acoplados en una aleación ternaria de un comportamiento de dos modos [22]. En ese trabajo, se modificó la susceptibilidad iónica utilizada para la descripción de aleaciones ternarias (ecuación 5.11), incluyendo el acoplamiento entre ambas subredes a través del campo eléctrico macroscópico, de forma que la nueva expresión de la susceptibilidad iónica (ecuación 5.12) tiene en cuenta de forma correcta la frecuencia y la intensidad de los fonones ópticos del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  para todo el rango de composiciones.

Paralelamente al modelo desarrollado por Hon y Faust [22, 25], en aleaciones dopadas la contribución de los portadores libres a la susceptibilidad del plasma tiene que ser incluida

en las ecuaciones de respuesta lineal que describen el sistema red cristalina–plasma [25]. En el marco del modelo dieléctrico de fluctuación–disipación, la sección eficaz diferencial Raman viene dada por la expresión

$$I(\omega) \propto \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} \propto \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 d_i d_j \langle R_i R_j \rangle_\omega , \quad (5.13)$$

donde  $d_i$  son los campos reducidos y

$$\langle R_i R_j \rangle_\omega = \hbar [n(\omega, T) + 1] \Im \{ \alpha_{ij} \} . \quad (5.14)$$

Los valores  $\alpha_{ij}$  corresponden a las componentes de la matriz de respuesta dieléctrica del sistema. Teniendo en cuenta los mecanismos de dispersión electro–óptico y potencial de deformación y aplicado a una aleación ternaria cúbica de comportamiento de dos modos, la respuesta del sistema a la presencia de un campo eléctrico puede expresarse como [22,25]

$$\begin{cases} F_1 = - N_a e_{T,a}^* \xi_a - N_b e_{T,b}^* \xi_b - \left( \frac{\epsilon_\infty}{4\pi} + \chi_p \right) E \\ F_2 = - \mu_a N_a \omega^2 \xi_a - i N_a \mu_a \Gamma_a \omega \xi_a + \mu_a N_a \omega_{T,a}^2 \xi_a - e_{T,a}^* N_a E , \\ F_3 = - \mu_b N_b \omega^2 \xi_b - i N_b \mu_b \Gamma_b \omega \xi_b + \mu_b N_b \omega_{T,b}^2 \xi_b - e_{T,b}^* N_b E \end{cases} \quad (5.15)$$

siendo  $F_1$ ,  $F_2$  y  $F_3$  el campo de polarización y las fuerzas mecánicas actuando sobre las subredes  $a$  y  $b$ , respectivamente;  $e_{T,i}^*$  corresponde a las cargas efectivas transversales;  $\xi_i$  son los desplazamientos iónicos asociados a cada subred;  $N_i$  son las densidades por unidad de volumen del número de enlaces iónicos de cada una de las subredes, y  $\mu_i$  son las masas reducidas entre los sistemas catión–anión correspondientes a cada subred. Los campos reducidos de cada una de las subredes  $d_{a,b}$  pueden expresarse en función del campo reducido  $d_E$  asociado al campo eléctrico y, a su vez, están relacionados con la constante de Faust-Henry  $C_{a,b}^0$  a través de la relación

$$d_{a,b} = \frac{\mu_i \omega_{T,a,b}^2}{e_{T,a,b}^*} x_{a,b} C_{a,b}^0 d_E . \quad (5.16)$$

De esta forma, la sección eficaz Raman diferencial en el formalismo de Hon-Faust para los LOPCMs de una aleación ternaria de dos modos,  $A_x B_{1-x} C$ , puede ser expresada como

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} \propto [n(\omega) + 1] \Im \left\{ \frac{-1}{\epsilon(\omega, x)} \left[ \frac{1}{4\pi} + 2 \sum_{i=A,B} \frac{\mathcal{A}_i}{\epsilon_{\infty,i}} \chi_i(\omega, x) \right. \right. \\ \left. \left. - 4\pi \left( \frac{\mathcal{A}_A}{\epsilon_{\infty,A}} - \frac{\mathcal{A}_B}{\epsilon_{\infty,B}} \right)^2 \chi_A(\omega, x) \chi_B(\omega, x) \right. \right. \\ \left. \left. - \left( 1 + \frac{4\pi \chi_p(\omega)}{\epsilon_\infty(x)} \right) \epsilon_\infty(x) \sum_{i=A,B} \left( \frac{\mathcal{A}_i}{\epsilon_{\infty,i}} \right)^2 \chi_i(\omega, x) \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.17)$$

Siendo  $n(\omega)$  la función de distribución de Bose y  $\varepsilon_\infty(x) = x\varepsilon_{\infty,A} + (1-x)\varepsilon_{\infty,B}$ , el promedio de la constante dieléctrica a alta frecuencia. La función dieléctrica de la aleación viene dada por

$$\varepsilon(\omega, x) = \varepsilon_\infty(x) + 4\pi \sum_{i=A,B} \chi_i(\omega, x) + 4\pi\chi_p(\omega), \quad (5.18)$$

donde

$$\chi_i(\omega, x) = x_i \frac{\varepsilon_{\infty,i} (\omega_{\text{LO},i}^0)^2 - (\omega_{\text{TO},i}^0)^2}{4\pi (\omega_{\text{TO},i}^2 - \omega^2 - i\Gamma_i\omega)} \quad (5.19)$$

es la contribución a la susceptibilidad de la subred  $i$ , con  $\Gamma_i$  como la constante de amortiguamiento iónico de cada subred. Se ha tomado la aproximación de LM en la susceptibilidad del plasma  $\chi_p$  para obtener una buena descripción del plasma en todo el rango de frecuencias de interés. En la ecuación 5.19,  $\omega_{\text{TO},i}^0$  y  $\omega_{\text{LO},i}^0$  ( $i = A, B$ ) son las frecuencias de los fonones TO y LO de los compuestos extremos puros, mientras que  $\omega_{\text{TO},i}$  es la frecuencia del modo TO de la subred  $i$  de la aleación. La susceptibilidad de la red dada por la ecuación 5.18 también contempla el acoplamiento entre las dos subredes a través del campo macroscópico eléctrico [22].

Las constantes  $\mathcal{A}_i$  introducidas en la ecuación (5.17) están definidas como

$$\mathcal{A}_i = \frac{\omega_{\text{TO},i}^2}{(\omega_{\text{LO},i}^0)^2 - (\omega_{\text{TO},i}^0)^2} C_i^0, \quad (5.20)$$

siendo  $C_i^0$  el coeficiente de Faust-Henry del compuesto extremo puro  $i$ .

La ecuación 5.17 describe los procesos de dispersión Raman en compuestos ternarios a través de los LOPCMs. En relación a la sección eficaz Raman de los modos LO en aleaciones ternarias propuesta por Groenen *et al.* [22], dos términos nuevos de interferencia proporcionales a  $\chi_p(\omega)\chi_i(\omega, x)$  aparecen en la ecuación 5.17. La función dieléctrica, que contiene los efectos de resonancia asociados a los modos LO, está modificada mediante la contribución aditiva de  $4\pi\chi_p(\omega)$ . En el límite de dos subredes idénticas, la ecuación 5.17 se reduce a la expresión de la sección eficaz diferencial Raman para los modos acoplados en semiconductores binarios [18, 25].

Por otra parte, los valores de la masa efectiva electrónica del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  hacen que la velocidad de Fermi  $v_F$  asociada a los portadores libres sea elevada y, en consecuencia, los límites de la zona de SPE se extienden hasta frecuencias mayores a las de los fonones ópticos. En este régimen, el decaimiento de las excitaciones colectivas de plasma en SPE,  $\omega_{\text{SPE}} = E(k_F + q) - E(k_F) \approx (\hbar/2m_e^*)q^2 \pm qv_F$ , afecta fuertemente al acoplamiento de los modos, y los efectos de amortiguamiento de Landau han de ser incluidos en el modelo de LOPCM.

Para la longitud de onda utilizada,  $\lambda = 528.7$  nm, la elevada absorción de la luz en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  ( $\alpha = 1.83 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) [26] provoca que haya incertidumbre en la

**Tabla 5.2:** *Parámetros del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  necesarios para la aplicación del modelo de modos acoplados fonón LO–plasmón que se describe en el texto.*

Símbolo	Descripción	Valor ( $T = 80$ K)	Valor ( $T = 300$ K)
$\omega_{\text{LO},A}^0$	Modo InAs LO	242 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>	238 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
$\omega_{\text{LO},B}^0$	Modo GaAs LO	294.5 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>	291 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
$\omega_{\text{TO},A}^0$	Modo InAs TO	218.5 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>	216 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
$\omega_{\text{TO},B}^0$	Modo GaAs TO	270.5 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>	267 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
$\Gamma_A$	Constante de amortiguamiento del fonón tipo InAs	16 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>	16 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
$\Gamma_B$	Constante de amortiguamiento del fonón tipo GaAs	5 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>	7 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
$\omega_{\text{LO},A}$	Modo LO tipo InAs ( $x = 0.53$ )	236 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>	233 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
$\omega_{\text{LO},B}$	Modo LO tipo GaAs ( $x = 0.53$ )	272 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>	270 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
$\omega_{\text{TO},A}$	Modo TO tipo InAs ( $x = 0.53$ )	228.5 $\text{cm}^{-1}$ <sup>b</sup>	226 $\text{cm}^{-1}$ <sup>c</sup>
$\omega_{\text{TO},B}$	Modo TO tipo GaAs ( $x = 0.53$ )	257.5 $\text{cm}^{-1}$ <sup>b</sup>	254 $\text{cm}^{-1}$ <sup>c</sup>
$C_A^0$	Coefficiente de Faust-Henry del InAs	-0.53 <sup>d</sup>	-0.53 <sup>d</sup>
$C_B^0$	Coefficiente de Faust-Henry del GaAs	-0.55 <sup>d</sup>	-0.55 <sup>d</sup>
$\varepsilon_{\infty,A}$	Constante dieléctrica a alta frecuencia del InAs	12.3 <sup>e</sup>	12.3 <sup>e</sup>
$\varepsilon_{\infty,B}$	Constante dieléctrica a alta frecuencia del GaAs	10.9 <sup>e</sup>	10.9 <sup>e</sup>
$m_e^*$	Masa efectiva electrónica ( $x = 0.53$ )	0.041 $m_0$ <sup>e</sup>	0.041 $m_0$ <sup>e</sup>

<sup>a</sup>Determinado experimentalmente a partir de medidas Raman.

<sup>b</sup>Valor a 80 K estimado a partir de los datos a temperatura ambiente de la referencia 24 (ver texto).

<sup>c</sup>Referencia 24.

<sup>d</sup>Referencia 22.

<sup>e</sup>Referencia 28.

transferencia del vector de onda [27]. Dicho efecto ha sido considerado en el modelo mediante un promedio de las curvas Raman calculadas,  $I(q, \omega)$ , para una distribución lorentziana de vectores de onda

$$\langle I(q, \omega) \rangle = \int_0^\infty \frac{I(p, \omega)}{(p - q)^2 + \alpha^2} dp \quad . \quad (5.21)$$

### Parámetros del $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$

La modelización de los modos acoplados en el sistema  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  necesita de la determinación de la susceptibilidad iónica y de la susceptibilidad del plasma. Estas dos contribuciones a la susceptibilidad total pueden ser tratadas de forma independiente.

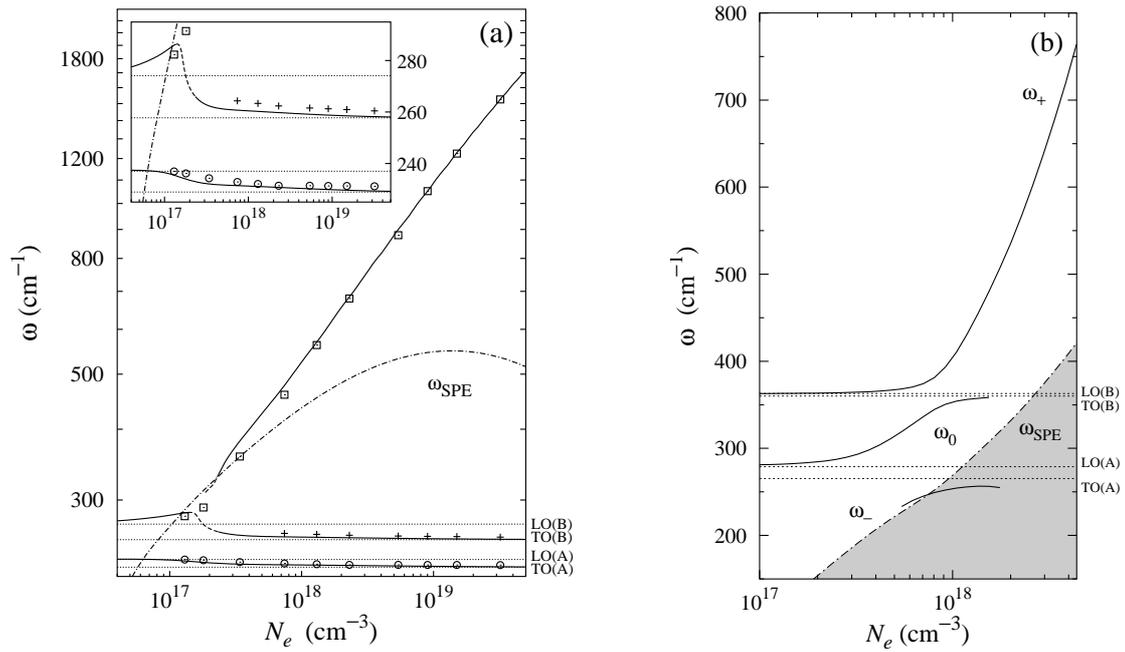
Para la determinación de la susceptibilidad iónica es necesario conocer las frecuencias de los modos longitudinales y transversales ópticos de los compuestos binarios y de la aleación. Las frecuencias de los modos correspondientes a los compuestos binarios extremos de la aleación se han determinado experimentalmente a partir de medidas Raman en configuración *backscattering* sobre muestras orientadas según la cara (100) a temperatura ambiente y a  $T = 80$  K en muestras de GaAs y InAs. A pesar de que los modos TO están prohibidos en la configuración Raman utilizada, pueden ser observados aunque con intensidad débil.

Análogamente, los modos LO de la aleación también se han determinado experimentalmente a partir de medidas Raman en configuración *backscattering* sobre la cara (100) a temperatura ambiente y a  $T = 80$  K en muestras sin dopar de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . En contraposición a lo que sucede con la determinación de la frecuencia de los modos TO de los compuestos binarios, los modos TO prohibidos del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  no pueden ser resueltos de los modos LO, por lo que las frecuencias de los modos TO de la aleación a temperatura ambiente han sido tomadas de la referencia 23, mientras que los valores de las frecuencias de los modos TO a  $T = 80$  K se han estimado considerando la misma dependencia con la temperatura que presentan los modos TO del InAs y GaAs. En la tabla 5.2 se muestran las frecuencias de los modos LO y TO correspondientes al GaAs, InAs y  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , junto con las permitividades  $\varepsilon_\infty$  y los coeficientes de Faust-Henry del InAs y GaAs.

Por otra parte, para la determinación de la susceptibilidad del plasma es preciso conocer la dispersión con el vector de onda de las bandas de menor energía. La banda de menor energía de la banda de conducción del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  presenta una importante falta de parabolicidad debido a que la distancia energética entre las bandas de conducción y de valencia es pequeña en este caso. Con tal de evaluar la integral de Lindhard, se ha calculado la dispersión con el vector de onda de las bandas de conducción del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  utilizando un modelo de  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  con  $14 \times 14$  elementos de matriz [29–31], donde han sido incluidas explícitamente las interacciones con las bandas de valencia  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_8$  y las bandas de conducción  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  y  $\Gamma_8$ . Las energías de los puntos críticos y los elementos de matriz utilizados como valores de entrada en el modelo  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  se han tomado a partir de la aproximación de cristal virtual mediante medias ponderadas con la composición de los correspondientes valores de los compuestos extremos, InAs y GaAs [28, 30]. Los resultados obtenidos del cálculo del  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$   $14 \times 14$  se promediaron de forma que se obtuviera una dispersión isotrópica para que pudiera ser utilizado en el cálculo de la ecuación 5.8.

### 5.3.3. Evolución de los modos acoplados LO–plasmón en función de la densidad de carga

Contrariamente a lo que se podría esperar para el comportamiento de los LOPCMs, los dos modos acoplados de menor frecuencia que se observan en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  tipo  $n$  muestran una disminución de su frecuencia cuando la densidad electrónica aumenta. Este comportamiento se debe al hecho de que estos modos se encuentran en un régimen donde existe un gran amortiguamiento de Landau, y es una consecuencia del conjunto de masa efectiva pequeña y bajas energías de los fonones ópticos en esta aleación. La masa efectiva electrónica en el fondo de la banda de conducción en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  ( $m_e^* = 0.041m_0$ ) es mucho menor que la del  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  ( $m_e^* = 0.092m_0$ ) [28]. Como resultado, el cruce de la frontera de SPE y de la región de las frecuencias de los fonones



**Fig. 5.5:** Frecuencias de los LOPCMs en función de la densidad electrónica  $N_e$  a  $T = 80$  K (líneas continuas) para (a)  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  y (b)  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . La línea discontinua indica la frontera de la región de SPE, calculada para  $q = 1.06 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ . Las líneas punteadas indican las frecuencias de los modos TO y LO tipo (a) InAs (A) y GaAs (B), y (b) GaAs (A) y AlAs (B). En (a) se han incluido las frecuencias experimentales determinadas por Raman (ver sección 5.3.4 para más detalles) de los modos  $L_+$  (cuadros), IFCM (cruces) y LFCM (círculos). En el cuadro de (a) se muestra una ampliación de la región correspondiente a las ramas IFCM y LFCM.

ópticos ocurre a densidades de carga menores en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  que en el  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ . Para ilustrar este punto, hemos calculado las frecuencias de los picos correspondientes a los LOPCMs *versus* la densidad electrónica usando el modelo descrito en este capítulo. Los cálculos se han realizado para  $T = 80$  K, despreciando los efectos de absorción, utilizando el vector de onda del plasmón  $q = 1.06 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  (correspondiente al vector de onda excitado por la utilización de la línea de 528.7 nm en geometría *backscattering*) y fijando el amortiguamiento electrónico a  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Los cálculos de las frecuencias de los modos acoplados en función de la densidad de carga se muestran en la figura 5.5, donde también hemos representado la frontera de la región de SPE determinada para  $q = 1.06 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  en el límite degenerado utilizando el  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  para la banda de conducción del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . La disminución de frecuencia que se observa en la frontera de la zona de SPE para altas concentraciones de carga es debida a la falta de parabolicidad de la banda de conducción. En la figura 5.5a, podemos ver como las frecuencias de los fonones ópticos

del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  entran en la región de amortiguamiento de Landau para densidades de alrededor  $N_e \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Por ello, los modos IFCMs y LFCMs están fuertemente amortiguados debido al decaimiento de las excitaciones del plasma en SPE. Un cálculo similar aplicado al  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ , figura 5.5b, muestra que esta situación tiene lugar para densidades de carga un orden de magnitud superior, a  $N_e \approx 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Fuera de la región de SPE, la rama de menor frecuencia del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , que es una reminiscencia del modo  $L_0$  del modelo clásico, coincide prácticamente con la frecuencia del modo LO tipo InAs para bajas concentraciones de carga. Cuando aumenta la concentración de carga, el modo entra en la región de amortiguamiento de Landau, dando lugar a un modo LO tipo InAs fuertemente apantallado que se acerca asintóticamente a la frecuencia del modo TO tipo InAs. Ambas ramas de modos acoplados de baja frecuencia, IFCM y LFCM, adquieren un carácter tipo fonón muy marcado cuando penetran en el interior de la región de amortiguamiento de Landau. Ningún modo acoplado aparece a frecuencias menores a la del modo TO tipo InAs, debido a que las excitaciones colectivas de plasma están totalmente amortiguadas y no pueden existir en este régimen.

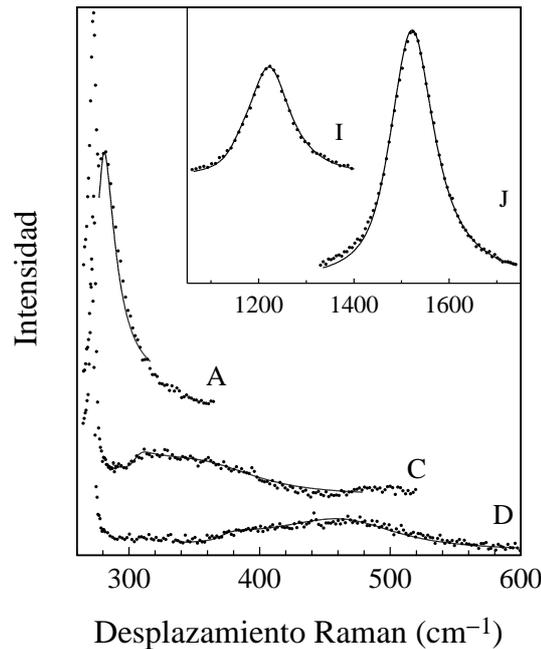
De acuerdo con los resultados del modelo y los espectros obtenidos, el modo  $L_+$  se sitúa fuera de la región de SPE para bajas densidades electrónicas y se presenta como un pico estrecho y bien definido. Al aumentar la densidad de carga, el modo  $L_+$  da lugar a un pico mal definido cuando penetra en la frontera de SPE para  $N_e \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , volviendo a salir para densidades  $N_e \gtrsim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  y a presentarse como un pico intenso y simétrico. Esto se refleja en los espectros Raman que se muestran en las figuras 5.3 y 5.4. De hecho, mientras que un pico  $L_+$  estrecho y bien definido se observa para las muestras con menor densidad de carga (A, B), para las muestras del rango intermedio (C, D) el pico  $L_+$  se ensancha y disminuye su intensidad, y recupera su forma y su intensidad anteriores para densidades de carga elevadas cuando se aleja de la región de SPE.

En resumen, el modelo empleado consigue explicar satisfactoriamente el comportamiento anómalo de los modos acoplados de inferior frecuencia obteniendo un muy buen acuerdo entre las frecuencias de los modos acoplados observadas experimentalmente y las deducidas a partir del modelo. El satisfactorio acuerdo entre los cálculos proporcionados por el modelo de LM y los puntos experimentales obtenidos de las medidas Raman confirman que el comportamiento anómalo de los LOPCMs en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  es debido a los efectos de amortiguamiento de Landau, que aumentan en este compuesto por su pequeña masa efectiva y por sus bajas frecuencias de fonones ópticos que sitúan la región de los modos acoplados en el interior de la región de SPE. Estas condiciones pueden tener lugar en otras aleaciones ternarias y en semiconductores binarios, y pueden explicar la dificultad para observar el modo  $L_-$  en semiconductores binarios con masas efectivas pequeñas.

### 5.3.4. Determinación de la densidad de carga a partir de las medidas de dispersión Raman

A partir de ajustes con el modelo de curvas Raman antes descrito a los espectros de los modos  $L_+$  obtenidos experimentalmente de las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  (A–J), se han determinado la densidad y el amortiguamiento electrónicos correspondientes a dichos modos. El modo calculado  $L_+$  se ajusta perfectamente a los espectros experimentales en todo el rango de densidades estudiado, reproduciendo las variaciones que va presentando el pico  $L_+$ . En la figura 5.6 puede observarse como el modo  $L_+$  evoluciona desde un pico estrecho para densidades de carga bajas, espectro (A), hasta llegar a un pico ancho y algo asimétrico para densidades alrededor de  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , espectros (C, D), evolucionando otra vez a un pico bien definido y simétrico para altas densidades de carga, espectros (I, J). Los cambios observados en los espectros de las muestras (C) y (D) pueden ser explicados por la proximidad de la frecuencia del modo  $L_+$  a la frontera de la región de amortiguamiento de Landau. En las proximidades de esta frontera y debido a la incertidumbre del vector de onda asociada a la fuerte absorción óptica del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , modos perfectamente definidos procedentes de fuera de la región de SPE, como también modos amortiguados del interior de la región, contribuyen a la forma del pico  $L_+$ . Este hecho aumenta la anchura y la forma asimétrica de las curvas (C) y (D) que se presentan en las figuras 5.3 y 5.6. Lejos de la zona de SPE, solamente modos bien definidos contribuyen a la superposición de vectores de onda y el pico  $L_+$  presenta un ensanchamiento simétrico.

En la tabla 5.1, se comparan los valores de densidades de carga obtenidos a partir de los ajustes teóricos al modo acoplado  $L_+$  con los obtenidos mediante medidas eléctricas. Se observa una buena concordancia para todo el rango de concentraciones. En particular, los resultados Raman muestran muy buen acuerdo con las densidades de carga obtenidas por efecto Hall en las muestras con mayor dopaje, muestras (H–J). Para estas densidades de carga tan elevadas, la banda de conducción del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  presenta una falta de parabolicidad importante y, por lo tanto, el acuerdo entre las determinaciones de carga por dispersión Raman y por efecto Hall confirma la necesidad de haber introducido dicho efecto en el modelo. Los valores de la densidad de carga obtenidos de las medidas de CV en las muestras de la (A) a la (G) presentan una dispersión mayor respecto a los obtenidos por Hall, en relación a los valores obtenidos a partir de Raman. Esto no es sorprendente si tenemos en cuenta la elevada indeterminación asociada a las medidas de CV. Los valores de los amortiguamientos electrónicos obtenidos a partir de los ajustes a los espectros Raman del modo  $L_+$  son consistentes con los altos valores de movilidad Hall de las muestras (H–J) (2270, 1860 y  $1010 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). La excelente concordancia entre los resultados Raman y los obtenidos por la caracterización eléctrica, por una parte, y el gran desplazamiento del modo  $L_+$  (más de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  entre  $1 \times 10^{17}$  y  $5 \times 10^{19}$



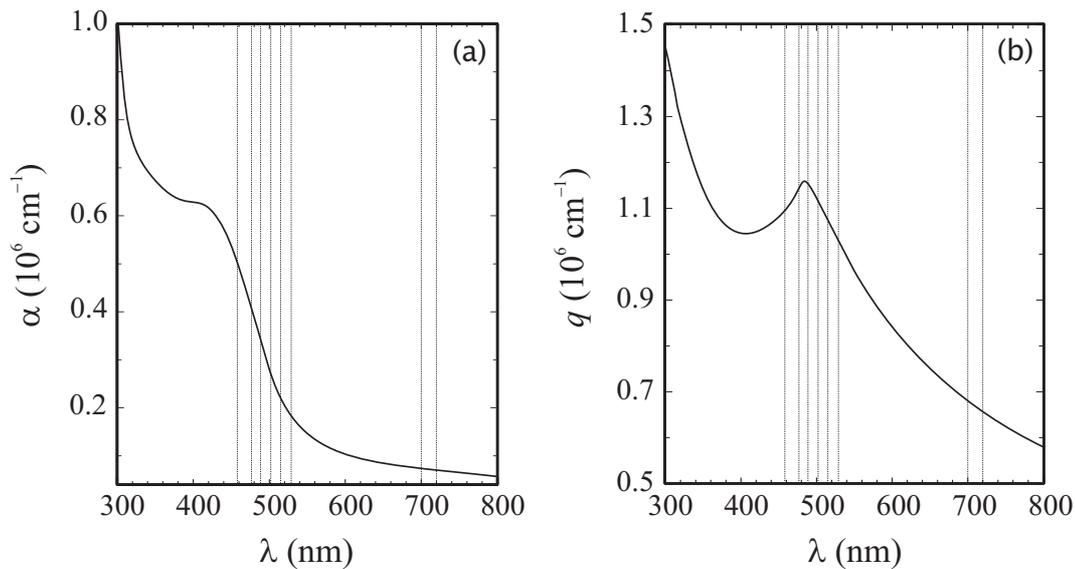
**Fig. 5.6:** *Curvas teóricas del modo  $L_+$  (línea continua) calculadas a partir del modelo de Lindhard-Mermin ajustadas a los espectros Raman obtenidos a  $T = 80$  K (línea punteada) de las muestras  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Las diferentes formas de las curvas experimentales en las muestras con menor dopaje (A, C, D) pueden ser reproducidas mediante el modelo utilizado y se obtienen ajustes excelentes en las muestras con mayor dopaje.*

$\text{cm}^{-3}$ ) por otra, confirman que la espectroscopia Raman es una técnica particularmente adecuada, no destructiva, y muy sensible para la determinación de la densidad de carga libre en estructuras  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  de tipo  $n$ . De hecho, la técnica de dispersión Raman ha demostrado ser una potente técnica no destructiva para determinar la concentración de portadores en semiconductores, dando valores de densidades de carga en concordancia con los obtenidos mediante medidas eléctricas y de magneto-transporte [18,32].

### 5.3.5. Dispersión de los modos acoplados con el vector de onda

#### Introducción

El incremento de los gradientes de presión del plasma originados por la dependencia espacial de los campos eléctricos que afectan a los electrones hace crecer las fuerzas recuperadoras y, por tanto, la frecuencia de plasma se incrementa a medida que el vector de onda asociado a la excitación aumenta. Consecuentemente, la energía de los modos acoplados fonón LO–plasmón muestra también un aumento con el vector de onda. La susceptibilidad electrónica de LM (ecuaciones 5.8 y 5.10) tiene en cuenta dicha dependencia



**Fig. 5.7:** Coeficiente de absorción y vector de onda en función de la longitud de onda de excitación Raman en configuración *backscattering*, (a) y (b), respectivamente. Estas dependencias han sido calculadas a partir de medidas de elipsometría [26]. Las líneas discontinuas se corresponden con las longitudes de onda de excitación que han sido empleadas.

de forma explícita y puede ser utilizada para describir la dispersión con el vector de onda de los modos acoplados.

Dado que en los procesos Raman se conserva el momento, es posible variar el vector de onda  $q$  del plasmón mediante la longitud de onda de la luz utilizada como fuente de excitación en las experiencias Raman. Se ha de tener presente que la absorción de la luz también juega un papel importante sobre la forma y la frecuencia de los picos Raman, especialmente en un material tan absorbente como el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . La absorción provoca una indeterminación en el vector de onda de los modos acoplados observados por Raman, que da lugar a la participación de vectores de onda en torno al vector de onda  $q$  excitado por la radiación incidente. Imponiendo la conservación del momento en el proceso Raman y considerando la configuración de *backscattering*, el vector de onda del plasmón es  $q = 4\pi n/\lambda$ , siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación de excitación Raman. Debido al máximo que presenta el índice de refracción en torno a las transiciones  $E_1$  y  $E_1 + \Delta_1$  (ver figura 2.6 de la sección 2.2), la función  $q(\lambda)$  presenta un máximo relativo en el rango del visible. Esto da lugar a que puedan excitarse modos de plasma con idénticos vectores de onda para distintas longitudes de onda de excitación. En la figura 5.7 se han representado los valores del coeficiente de absorción  $\alpha$  y del vector de onda  $q$  del plasma en función de la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación de excitación Raman para la geometría

de *backscattering*. La dependencia  $q(\lambda)$  presenta un máximo localizado a una longitud de onda  $\lambda = 486$  nm. Para longitudes de onda comprendidas entre 415 y 486 nm, se vuelven a tener los mismos valores de  $q$  que para longitudes comprendidas entre 488 y 524 nm. Al aumentar longitud de onda hasta el rango del infrarrojo cercano, el vector de onda presenta una tendencia decreciente. Por otro lado, el coeficiente de absorción presenta una tendencia creciente con la energía de excitación, lo que provoca que a medida que la longitud de onda de excitación disminuye, la incertidumbre con el vector de onda aumenta [27].

En esta sección se estudiará la dispersión con el valor del vector de onda  $q$  de los LOPCMs. La dispersión que presentan los modos LFCM y IFM cae dentro del error experimental y no ha podido ser observada, por lo que el estudio se centrará en el modo  $L_+$ .

### Descripción de las muestras y condiciones experimentales

De cara al estudio de la dispersión con el vector de onda de los modos acoplados, se ha utilizado la muestra de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  que presenta carga nominal de  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (ver tabla 5.1). Esta muestra presenta una densidad de portadores suficientemente elevada como para asegurar que el modo acoplado  $L_+$  esté fuera de la región de amortiguamiento de Landau para todos los valores de  $q$  utilizados (ver figura 5.5). Los espectros Raman se realizaron a 300 K sobre la cara (100), en polarización cruzada y en la configuración de *backscattering*  $x(yz)\bar{x}$ , utilizando diferentes líneas del láser de  $\text{Ar}^+$ ,  $\lambda = 528.7$  nm, 514.5 nm, 501.7 nm, 488.0 nm, 476.5 nm y 457.9 nm, y dos líneas del infrarrojo cercano,  $\lambda = 720$  nm y 700 nm. No se ha podido extender más el rango de longitudes de onda estudiadas debido a que, por una parte, para longitudes de onda corta, la absorción es tan elevada que el volumen de dispersión Raman es muy pequeño y apenas se obtiene señal Raman del material y únicamente se observa la zona libre de carga; por otro lado, al aumentar la longitud de onda, la luminiscencia procedente de la transición  $E_0 + \Delta_0$  da lugar a un fondo en el espectro Raman que, junto con la baja eficiencia Raman de los compuestos basados en (In,As) en la región del infrarrojo cercano, enmascara la observación de toda posible señal Raman

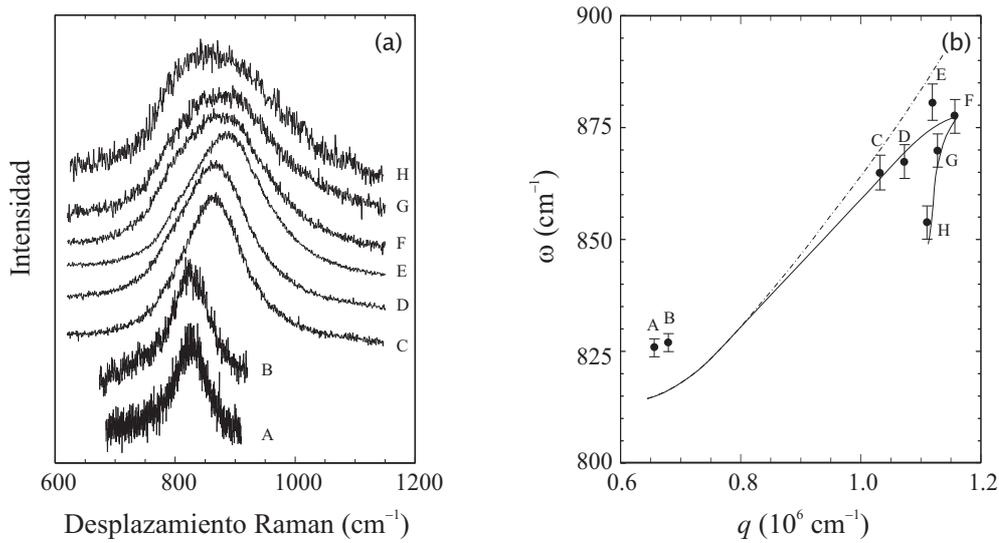
La potencia del láser sobre las muestras en la realización de los espectros Raman fue de  $\approx 50$  mW. Para cada una de las longitudes de onda utilizadas, se han realizado medidas en distintos puntos de la muestra con objeto de considerar el error en la frecuencia del modo  $L_+$  debido a las variaciones de la composición de la aleación [33] y/o de la concentración de carga en el plano paralelo a la superficie de las muestras.

### Resultados y discusión

En la figura 5.8a se presentan los espectros del modo  $L_+$  de la muestra con carga nominal  $N_e = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  para las distintas longitudes de onda utilizadas. Los cambios en el coeficiente de absorción de la luz y en la eficiencia Raman del material respecto a la energía de la radiación incidente hacen que la relación señal/ruido de los espectros sea diferente para cada uno de los espectros obtenidos. Es por ello que para una mejor comparación entre los espectros de las diferentes longitudes de onda utilizadas, su intensidad ha sido normalizada.

A medida que va disminuyendo la longitud de onda, la anchura del pico correspondiente al modo  $L_+$  aumenta y se va volviendo asimétrico, especialmente por la parte correspondiente a bajas energías. Dicho ensanchamiento es debido a la incertidumbre que existe en el vector de onda por la elevada absorción que presenta el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , y aumenta a medida que la energía de la radiación incidente aumenta (ver figura 5.7). Este efecto se hace claramente patente al comparar las anchuras de los picos  $L_+$  de los espectros (A) y (F) de la figura 5.8a, donde el coeficiente de absorción es alrededor 5 veces mayor para la longitud de onda del azul que para la del infrarrojo cercano, y las contribuciones de los diferentes vectores de onda provocan un incremento de alrededor un factor 2 entre las anchuras a media altura de dichos picos. En cuanto a la frecuencia del modo acoplado  $L_+$ , en la figura 5.8a se observa que a medida que la longitud de onda de excitación va disminuyendo, la frecuencia del modo aumenta desde  $827 \text{ cm}^{-1}$ , espectro (A), hasta  $880 \text{ cm}^{-1}$ , espectro (E). Para longitudes de onda de excitación menores, se observa que la frecuencia del pico  $L_+$  disminuye hasta  $853 \text{ cm}^{-1}$ , espectro (H). Para intentar explicar el comportamiento observado, se ha evaluado la dispersión en frecuencia del modo acoplado  $L_+$  con el valor de  $q$  mediante el modelo descrito en la sección 5.3.2. La curva  $\omega(q)$  ha sido calculada para vectores de onda comprendidos entre los correspondientes para el infrarrojo cercano ( $q \approx 6.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) y el máximo de la relación  $q(\lambda)$  en el visible ( $q \approx 1.16 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ), puesto que no es posible la excitación de plasmones con vectores de onda mayores mediante experiencias Raman en configuración *backscattering* (ver figura 5.7). En la figura 5.8 se presenta en línea discontinua la frecuencia calculada del modo  $L_+$  en función del vector de onda, junto con las frecuencias experimentales. La frecuencia calculada del modo  $L_+$  aumenta a medida que el vector de onda aumenta para el rango de  $q$  considerado. Este modelo consigue explicar el aumento de frecuencia del pico  $L_+$  a medida que la longitud de onda disminuye, pero no consigue explicar la disminución en frecuencia que se observa para las longitudes de onda menores que  $\lambda \approx 488.0 \text{ nm}$ .

El  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  presenta una fuerte absorción para la luz en el rango del visible y, en especial, para las longitudes de onda pertenecientes al azul. Por ello se ha considerado oportuno incluir los efectos de absorción en el modelo, teniendo en cuenta simultáneamente



**Fig. 5.8:** (a) Espectros Raman del modo acoplado  $L_+$  de la muestra de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  con  $N_e = 5.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , realizados a  $T = 300 \text{ K}$  con las líneas  $\lambda = 720$  (A),  $700$  (B),  $528.7$  (C),  $514.5$  (D),  $501.7$  (E),  $488.0$  (F),  $476.5$  (G) y  $457.9 \text{ nm}$  (H). (b) Dispersión del modo  $L_+$  de la muestra anterior en función del vector de onda asociado al plasma. Los círculos corresponden a las frecuencias experimentales del modo  $L_+$  para las diferentes longitudes de onda utilizadas. La línea continua ha sido calculada a partir del modelo de LM, teniendo en cuenta la absorción asociada con cada uno de los vectores de onda. La línea discontinua corresponde a la dispersión de modo sin considerar la absorción de cada longitud de onda.

las dependencias con la longitud de onda del coeficiente de absorción y del vector de onda que se muestran en la figura 5.7. En la figura 5.8b se presenta en línea continua la dispersión teórica del pico  $L_+$  con el vector de onda considerando los efectos de absorción y la susceptibilidad de LM. A valores bajos de  $q$ , las dispersiones considerando y sin considerar los efectos de absorción son prácticamente coincidentes. Para  $q \approx 0.9 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  las dos curvas comienzan a separarse, obteniendo una mayor dispersión del modo  $L_+$  si los efectos de absorción no se consideran. A medida que el valor del vector de onda aumenta, se va incrementando la diferencia entre ambas curvas. Hasta  $q \approx 1.16 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda \approx 486 \text{ nm}$ ) el incremento en el valor del vector de onda ha ido acompañado de un aumento en la energía de los fotones incidentes. Este valor de  $q$  se sitúa en un máximo relativo de la relación  $q(\lambda)$  (ver figura 5.7b) y el incremento de energía de los fotones incidentes provoca una disminución del valor de  $q$ , es decir, que a pesar de que se excite con longitudes de onda menores que  $486 \text{ nm}$  (longitud de onda muy cercana a la correspondiente al espectro (F) de la figura 5.8a), no se puede tener acceso a valores del vector de onda mayores que  $q \approx 1.16 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, el coeficiente de

absorción presenta una dependencia creciente con el aumento de la energía de los fotones incidentes para todo el rango de longitudes de onda estudiado, lo que da lugar a que la indeterminación en el vector de onda del plasmón excitado aumente a medida que aumenta la energía de la luz de excitación y, como resultado, el pico  $L_+$  desciende en frecuencia.

Cuando en el modelo se consideran las dependencias  $q(\lambda)$  y  $\alpha(\lambda)$  se consigue explicar, por una parte, el descenso en frecuencia del modo  $L_+$  respecto a la curva  $\omega(q)$  en la que no se consideran los efectos de absorción y, por otra, la obtención de dos ramas distintas  $\omega(q)$  para longitudes de onda de excitación que dan lugar a iguales valores de  $q$  pero presentan distinta absorción. En la figura 5.8b se puede observar como el pico  $L_+$  de los espectros correspondientes a las longitudes de onda  $\lambda = 476.5$  (G) y  $\lambda = 457.9$  nm (H) presentan una considerable disminución de su frecuencia respecto a las longitudes de onda mayores que presentan el mismo vector de onda que éstas,  $\lambda = 497$  y  $508$  nm, respectivamente, en concordancia con los resultados obtenidos mediante la modelización del sistema. La longitud de onda  $\lambda = 486$  nm corresponde en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  de tipo  $n$  a un máximo relativo de  $\omega = \omega[q(\lambda), \alpha(\lambda)]$ . En la figura 5.8b se observa una buena coincidencia entre las frecuencias determinadas experimentalmente y las frecuencias calculadas del pico  $L_+$  mediante el modelo de LM, considerando la dispersión en  $q$  y la variación del coeficiente de absorción con la longitud de onda de excitación. Por consiguiente, el modelo de LM consigue modelizar la dependencia de la frecuencia del modo  $L_+$  del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  de tipo  $n$  observado por espectroscopia Raman con el vector de onda cuando se consideran los efectos de absorción del sistema.

#### 5.4. Acoplamiento fonón LO–plasmón en InGaAs tipo $p$

En los apartados anteriores se ha tratado en profundidad el comportamiento de los modos acoplados fonón LO–plasmón en semiconductores ternarios III-V tipo  $n$ . En esta sección se estudiará el acoplamiento de los modos LO con modos de plasma tipo  $p$  en semiconductores ternarios.

En la sección 5.1 se describió el acoplamiento entre los modos de plasma y el modo LO en los compuestos binarios dopados tipo  $p$ . Para este caso, existe un único modo acoplado que presenta una frecuencia próxima a la del modo LO para frecuencias de plasma cercanas a cero. A medida que la densidad de carga aumenta, la frecuencia del modo disminuye y se aproxima asintóticamente a la frecuencia del modo TO. Wan y Young demostraron experimental y teóricamente este comportamiento para GaAs tipo  $p$  [10]. El comportamiento observado es notablemente diferente al de los compuestos binarios tipo  $n$  y fue explicado como consecuencia del gran amortiguamiento del modo de plasma que está asociado a la elevada masa efectiva de los huecos pesados. Anteriormente a dicho

trabajo, se interpretaban los modos acoplados en semiconductores binarios III-V de tipo  $p$  en base a los modos  $L_-$  y  $L_+$  establecidos para los compuestos binarios de tipo  $n$  [34] y la ausencia del modo  $L_+$  fue atribuida por algunos autores al amortiguamiento del modo por situarse en la región de SPE [35]. Dicho amortiguamiento era justificado por un aumento del vector de onda asociado al plasma por la dispersión del mismo con las impurezas.

Los estudios realizados hasta la fecha sobre modos acoplados en aleaciones ternarias tipo  $p$  conciben el comportamiento de los modos de la misma forma que en los compuestos tipo  $n$ , en términos de los modos  $L_-$ ,  $L_0$  y  $L_+$ . A diferencia de lo que ocurre en los compuestos binarios tipo  $p$ , donde el modelo de LM ha sido aplicado para incluir correctamente los efectos de amortiguamiento provocados por la elevada masa efectiva de los huecos pesados [10], para la descripción de los modos acoplados en aleaciones ternarias de tipo  $p$  únicamente se ha utilizado hasta el presente el modelo hidrodinámico [9, 34]. Yuasa *et al.* [34] estudiaron la aleación  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  para concentraciones de huecos comprendidas entre  $2 \times 10^{16}$  y  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  por medio de espectroscopia Raman, observando únicamente modos dependientes con la densidad de carga a frecuencias cercanas a los modos LO tipo AlAs y GaAs del  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ , sin tener evidencias claras de la observación del modo  $L_+$  con carácter de plasma.

Hasta la fecha solamente han sido publicados dos trabajos acerca del acoplamiento fonón LO–plasmón tipo  $p$  en  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [8, 9]. Qi *et al.* [8] observaron un único modo acoplado en  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  a frecuencias cercanas e inferiores al modo TO tipo GaAs. La ausencia de un modo acoplado entre el fonón LO tipo InAs y el plasmón se explicó en términos de la baja concentración de In en la aleación y, como resultado, el acoplamiento del modo de plasma con este modo LO era poco eficiente y no podía ser detectado experimentalmente. Mintairov y Temkin [9] observaron una serie de modos en muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  de tipo  $p$  en la región de los modos ópticos, que se asociaron a la existencia de un comportamiento de fonones ópticos de 4 modos (4 modos TO y 4 modos LO) relacionados con la existencia de dos fases diferentes de cristalización. Se asignaron unos picos de débil intensidad a modos acoplados únicamente en el rango de los fonones ópticos del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , con una discutible dependencia con la densidad de portadores. Estos modos fueron interpretados en términos de una susceptibilidad de los huecos basada en el modelo hidrodinámico. El grupo de Groenen demostró más adelante que los modos adicionales que observaron Mintairov y Temkin no corresponden al acoplamiento con los modos LO de una segunda fase del cristal, sino que eran producto del desorden intrínseco de la aleación [22].

En consecuencia, hasta la fecha no existe ningún trabajo publicado que proporcione evidencias experimentales y teóricas acerca del comportamiento de los LOPCMs en sistemas ternarios tipo  $p$  y se hace necesario un estudio en profundidad de estos modos. En

esta sección se profundizará en el acoplamiento fonón LO–plasmón en aleaciones ternarias dopadas tipo *p*. El estudio se realizará en muestras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  con composición  $x = 0.2$  utilizando el modelo de curvas Raman ya utilizado en las secciones anteriores y teniendo en cuenta la susceptibilidad de LM.

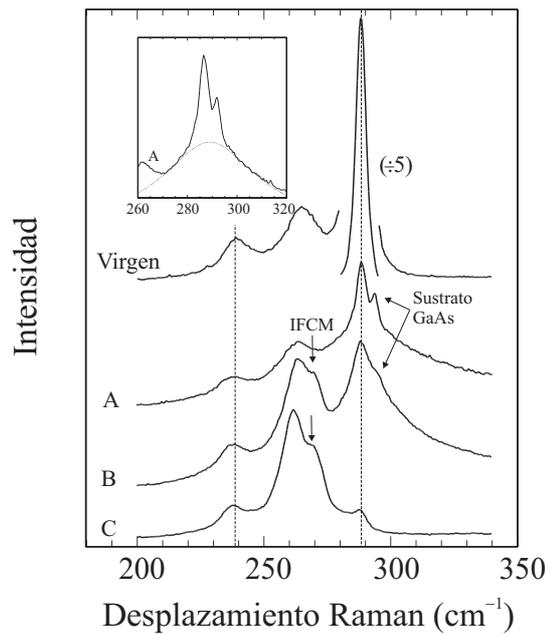
### Descripción de las muestras y condiciones experimentales

Se han empleado cuatro muestras de  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ , crecidas mediante MBE sobre sustratos de GaAs orientados sobre la cara (100). Tres de las muestras se han dopado epitaxialmente con  $\text{Be}^+$  con cargas nominales de  $N_h = 5 \times 10^{18}$ ,  $10^{19}$  y  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . El espesor nominal de las capas dopadas es de  $0.3 \mu\text{m}$ , mientras que la muestra sin dopar presenta un espesor de  $2.2 \mu\text{m}$ .

Las medidas Raman han sido realizadas a  $T = 80 \text{ K}$  sobre la cara (100) en configuración *backscattering* y en polarización cruzada  $x(yz)\bar{x}$ . La línea del láser empleada fue de  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ , utilizando una potencia sobre las muestras de  $\approx 50 \text{ mW}$ . Esta línea fue utilizada por ser más absorbente que la de  $\lambda = 528.7 \text{ nm}$  y disminuir, de esta forma, la observación de los modos procedentes del sustrato de GaAs en las muestras con menor espesor.

### Resultados y discusión

En la figura 5.9 se presentan los espectros de las muestras de  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  dopadas, de la (A) a la (C), con densidades de huecos  $N_h = 5 \times 10^{18}$ ,  $10^{19}$  y  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente, comparadas con una muestra sin dopar. En la muestra sin dopar se observan dos picos situados a  $237$  y  $286 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los modos LO tipo InAs y GaAs a  $T = 80 \text{ K}$ , respectivamente. Entre los modos LO tipo GaAs y tipo InAs se encuentra una estructura situada a  $\approx 264 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de desorden propio de las aleaciones del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [22]. Los modos TO no están presentes en el espectro puesto que en la configuración utilizada están prohibidos. En los espectros (A) y (B) de las muestras dopadas puede observarse un pico de baja intensidad situado a frecuencia mayor que la del modo LO tipo GaAs. Este pico corresponde al modo LO del GaAs del sustrato y es consecuencia de señal Raman que consigue atravesar más allá de los  $0.3 \mu\text{m}$  nominales de las capas de  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ . En el espectro (C) no se observa este pico, probablemente debido a que el espesor real de la muestra con una densidad de huecos de  $N_h = 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  es superior a los  $0.3 \mu\text{m}$  nominales de la capa de  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ . A pesar de que el espesor de las capas dopadas de  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  sea de  $\approx 0.3 \mu\text{m}$ , las frecuencias de sus modos propios permanecen invariables con respecto a los de la muestra virgen, que está relajada debido a su espesor. En consecuencia, las tensiones internas en las muestras dopadas pueden considerarse también nulas.



**Fig. 5.9:** (a) Espectros Raman de muestras de  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  a  $T = 80$  K dopadas tipo  $p$  con densidades de huecos, de la (A) a la (C),  $N_h = 5 \times 10^{18}$ ,  $10^{19}$  y  $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente, comparados con el espectro de una muestra libre de carga. En el cuadro de la figura se muestra el espectro (A) en línea continua junto con la deconvolución del modo acoplado que está superpuesto con los modos LO tipo GaAs y el modo LO del GaAs del sustrato. Las líneas discontinuas corresponden a las frecuencias de los modos LO tipo GaAs y tipo InAs.

Adicionalmente a los modos propios del  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ , en las muestras dopadas (A–C) puede verse un modo a frecuencias cercanas a los modos TO y LO tipo GaAs que presenta variación en frecuencia al variar la concentración de huecos. Este modo, en las tres muestras que se han estudiado, se solapa con algún modo propio de la estructura cristalina, por lo que ha sido necesaria una deconvolución de los picos. Para ello se han realizado ajustes con lorentzianas a los resultados experimentales poder determinar la frecuencia de los modos. En la muestra con  $N_h = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  este modo está solapado con los modos LO tipo GaAs de la aleación y con el modo LO del GaAs del sustrato. Después de realizar la deconvolución (ver cuadro de la figura 5.9), se ha observado la existencia de un modo con una anchura de aproximadamente  $25 \text{ cm}^{-1}$ , centrado a una frecuencia de  $289 \text{ cm}^{-1}$ . En los espectros de las muestras (B) y (C), este modo está superpuesto con el pico correspondiente al modo de desorden intrínseco del  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ , por lo que también ha sido necesaria su deconvolución. En dichos espectros se observa que el modo baja en frecuencia al aumentar la concentración de portadores y se sitúa a  $269$  y  $267 \text{ cm}^{-1}$  para las muestras (B) y (C), respectivamente. Este modo presenta un comportamiento similar

al IFCM que anteriormente se había observado en las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  tipo *n*. Más adelante se estudiará su comportamiento en base al modelo de LM.

En las muestras dopadas, se observa también un ensanchamiento y un leve descenso de la frecuencia del modo LO tipo InAs de la aleación respecto a la muestra de  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  sin dopar. De hecho, el modo LO tipo InAs está originado en la zona libre de carga y la variación que presenta está producida por el solapamiento entre dicho modo y la contribución del modo acoplado LO tipo InAs con el plasma de huecos. Se ha encontrado que el modo acoplado presenta una variación de tan solo  $2 \text{ cm}^{-1}$  respecto al modo LO tipo InAs, desplazándose desde la frecuencia del modo LO tipo InAs,  $237 \text{ cm}^{-1}$ , hasta  $235 \text{ cm}^{-1}$ .

Para poder explicar el comportamiento de los dos modos observados, se ha utilizado el modelo descrito en la sección 5.3.2, teniendo en cuenta las frecuencias de los modos de la aleación para la composición  $x = 0.2$ . La susceptibilidad de LM ha sido también utilizada y se han incluido las contribuciones de los plasmas de huecos ligeros y huecos pesados en la integral de Lindhard.

De la misma forma que para el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  tipo *n*, para la aplicación del modelo de LM, es preciso conocer las frecuencias de los fonones ópticos de la aleación y de sus compuestos extremos. Las frecuencias de los modos TO y LO de los compuestos extremos de la aleación han sido determinadas experimentalmente y los correspondientes valores pueden verse en la tabla 5.3. Para la aleación, se han determinado las frecuencias de los modos LO a  $T = 80 \text{ K}$  a partir de las medidas Raman realizadas en una muestra virgen de  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ , obteniendo  $\omega_{\text{LO}}^{\text{InAs}} = 237$  y  $\omega_{\text{LO}}^{\text{GaAs}} = 286 \text{ cm}^{-1}$ . Dado que los modos TO están prohibidos en configuración *backscattering* sobre la cara (100) y no han podido ser resueltos de los modos LO, sus frecuencias se han tomado de la referencia 22 para  $T = 300 \text{ K}$ . Las frecuencias a  $T = 80 \text{ K}$  se han estimado a partir de los valores a temperatura ambiente suponiendo la misma dependencia con la temperatura que los modos de los compuestos extremos, obteniendo  $\omega_{\text{TO}}^{\text{InAs}} = 234$  y  $\omega_{\text{TO}}^{\text{GaAs}} = 264 \text{ cm}^{-1}$ .

Para poder evaluar la integral de Lindhard, ecuación 5.8, la dispersión de las bandas de valencia se ha considerado parabólica, ya que tanto la banda de huecos pesados como la de huecos ligeros presentan una buena parabolicidad en torno al punto  $\Gamma$ . La aproximación de bandas parabólicas está justificada en este caso, ya que las energías de Fermi involucradas no exceden de  $100 \text{ meV}$ . En la literatura pueden encontrarse las masas efectivas de huecos ligeros y pesados del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  para composiciones  $x = 0$ ,  $x = 1$  y  $x = 0.53$ . Con los datos de los que se dispone, se ha realizado una interpolación parabólica para la determinación de las masas efectivas de huecos en el  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ , obteniendo  $m_{lh}^* = 0.0695m_0$  para los huecos ligeros y  $m_{hh}^* = 0.53m_0$  para los huecos pesados. Mediante la relación entre las masas efectivas de los huecos pesados y ligeros propuesta por Wan y Young [10],

**Tabla 5.3:** *Parámetros de la aleación  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  necesarios en el modelo de modos acoplados.*

Símbolo	Descripción	Valor ( $T = 80$ K)
$\omega_{\text{LO},A}^0$	Modo InAs LO	242 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
$\omega_{\text{LO},B}^0$	Modo GaAs LO	294.5 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
$\omega_{\text{TO},A}^0$	Modo InAs TO	218 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
$\omega_{\text{TO},B}^0$	Modo GaAs TO	270.5 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
$\Gamma_A$	Constante de amortiguamiento del fonón tipo InAs	16 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
$\Gamma_B$	Constante de amortiguamiento del fonón tipo GaAs	5 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
$\omega_{\text{LO},A}$	Modo LO tipo InAs ( $x = 0.20$ )	237 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
$\omega_{\text{LO},B}$	Modo LO tipo GaAs ( $x = 0.20$ )	286 $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
$\omega_{\text{TO},A}$	Modo TO tipo InAs ( $x = 0.20$ )	234 $\text{cm}^{-1}$ <sup>b</sup>
$\omega_{\text{TO},B}$	Modo TO tipo GaAs ( $x = 0.20$ )	264 $\text{cm}^{-1}$ <sup>b</sup>
$C_A^0$	Coficiente de Faust-Henry del InAs	-0.53 <sup>c</sup>
$C_B^0$	Coficiente de Faust-Henry del GaAs	-0.55 <sup>c</sup>
$\varepsilon_{\infty,A}$	Constante dieléctrica a alta frecuencia del InAs	12.3 <sup>d</sup>
$\varepsilon_{\infty,B}$	Constante dieléctrica a alta frecuencia del GaAs	10.9 <sup>d</sup>
$m_{lh}^*$	Masa efectiva de huecos ligeros ( $x = 0.20$ )	$0.0695m_0$ <sup>e</sup>
$m_{hh}^*$	Masa efectiva de huecos pesados ( $x = 0.20$ )	$0.53m_0$ <sup>e</sup>

<sup>a</sup>Determinado experimentalmente a partir de medidas Raman a  $T = 80$  K.

<sup>b</sup>Valor a  $T = 80$  K estimado a partir de los datos a temperatura ambiente de la referencia 22 (ver texto).

<sup>c</sup>Referencia 22.

<sup>d</sup>Referencia 28.

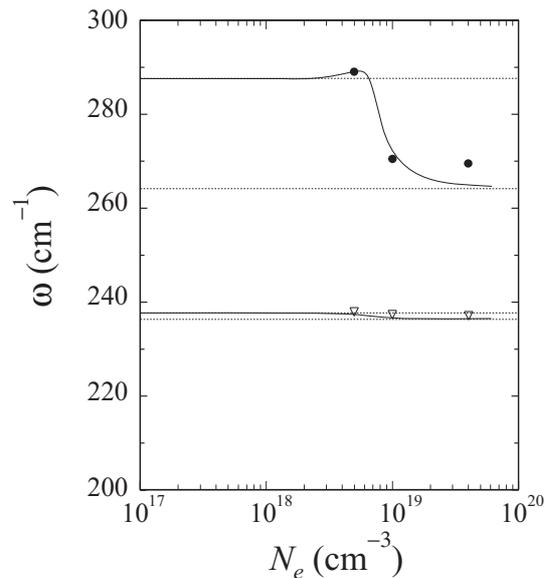
<sup>e</sup>Valor determinado mediante una interpolación parabólica para  $x = 0.20$  a partir de los valores reportados de las diferentes composiciones [28].

es posible expresar las constantes de amortiguamiento asociadas a los plasmones formados por los huecos pesados y por huecos ligeros y reducir así un parámetro en el modelo.

$$\frac{\Gamma_{lh}}{\Gamma_{hh}} = \left( \frac{m_{lh}^*}{m_{hh}^*} \right)^{3/2}. \quad (5.22)$$

En la tabla 5.3 se presentan los parámetros necesarios para la descripción de los modos acoplados en el  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ .

Debido al solapamiento de picos que existe en la región de frecuencias de los modos ópticos del  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ , no se han realizado ajustes a los datos experimentales. En su lugar, se ha calculado teóricamente la dependencia con la carga de los modos acoplados fonón LO–plasmón. En la figura 5.10 se ha representado la evolución de los modos acoplados para el  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  tipo *p* en función de la densidad de portadores a partir del modelo teórico descrito en la sección 5.3.2. Los cálculos han sido realizados teniendo en cuenta la absorción de la línea  $\lambda = 514.5$  nm ( $\alpha = 2.24 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) [26], y considerando el vector de onda  $q = 1.085 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la longitud de onda de excitación  $\lambda = 514.5$  nm en configuración *backscattering*. Como resultado se obtienen dos modos acoplados en la región de los modos ópticos del  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ . El modo correspondiente a mayor frecuencia aumenta ligeramente por encima de la frecuencia del modo LO tipo



**Fig. 5.10:** (b) Frecuencias de los LOPCMs en función de la densidad de huecos calculadas a  $T = 80$  K mediante el modelo descrito en el texto (líneas continuas) junto con los valores de las frecuencias determinadas a partir de los espectros de la figura 5.9. Los círculos corresponden al IFCM y los triángulos, al LFCM. Las líneas discontinuas corresponden a las frecuencias de los modos TO y LO tipo GaAs y tipo InAs.

GaAs hasta densidades de carga de  $N_h \approx 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , donde presenta su frecuencia máxima, y desciende asintóticamente hasta la frecuencia del modo TO tipo GaAs. El modo de menor frecuencia presenta una disminución progresiva de su frecuencia desde el modo LO tipo InAs hasta el modo TO tipo InAs, mostrando un desplazamiento de sólo  $3 \text{ cm}^{-1}$ .

El modelo utilizado muestra que únicamente se generan los dos modos acoplados que se han discutido, sin dar lugar al modo  $L_+$ . Esto concuerda con lo observado experimentalmente, donde se observan dos modos acoplados. La modelización realizada nos presenta una tendencia en ambos modos acoplados similar a la observada para los modos acoplados de frecuencias baja e intermedia que se habían observado en la sección 5.3 para el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  tipo  $n$ . La evolución teórica de la frecuencia en función de la densidad de huecos de dichos modos se ajusta a las frecuencias de los modos determinadas a partir de los espectros Raman. Un comportamiento similar fue observado en GaAs tipo  $p$ , donde se observaba un único modo acoplado que descendía en frecuencia sin que se observase el modo  $L_+$  [10]. Este comportamiento de los modos acoplados tiene su origen en el amortiguamiento que presenta el modo de plasma de huecos puesto que, principalmente, el plasma está constituido por huecos pesados y su masa efectiva es un orden de magnitud mayor que la masa efectiva de los electrones, por lo que el modo de plasma experimenta

un fuerte amortiguamiento e imposibilita su existencia. En consecuencia, el modo tipo plasmón, que en los compuesto tipo  $n$  ha sido asignado al modo  $L_+$ , no puede existir y el descenso en frecuencia observado en ambos modos acoplados se debe al apantallamiento progresivo del campo eléctrico asociado a los modos LO por la presencia del plasma de huecos y, por tanto, las frecuencias de los modos acoplados tienden a las frecuencias de los modos TO. Respecto a lo que se había observado en aleaciones  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  tipo  $p$ , Qi *et al.* [8] observaron en  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  un único modo acoplado en torno a la frecuencia del modo LO tipo GaAs que presentaba una tendencia similar a la observada en las muestras de  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  dopadas. El modo acoplado de menor frecuencia no pudo ser detectado. Experimentalmente, hemos observado que dicho modo presenta un desplazamiento de  $2\text{ cm}^{-1}$  para el rango estudiado y no ha podido ser resuelto del modo LO tipo InAs debido a que la distancia entre los modos LO y TO tipo InAs de la aleación es de tan sólo  $\Delta\omega_{\text{LO-TO}} \approx 3\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.5. Estudio de los modos acoplados fonón LO–plasmón por medio de transmisión infrarroja

Los cristales polares, al ser iluminados por luz infrarroja, reflejan totalmente la radiación perteneciente a la región del espectro comprendida entre las frecuencias de los modos TO y LO, dando lugar a la banda *reststrahlen* [36]. Cuando el espesor del material se reduce hasta ser menor que la longitud de onda de la luz incidente, la banda *reststrahlen* del espectro de transmisión se ve modificada dando lugar a una serie de mínimos de transmisión localizados en la frecuencia de los modos TO [37], por lo que los experimentos de transmisión o reflexión permiten medidas directas de las frecuencias de estos modos en capas finas polares.

En la configuración usual de incidencia normal en la que se realizan las experiencias de infrarrojo, el campo eléctrico de la radiación no puede interactuar con los modos LO, por lo que no pueden ser observados mediante este tipo de experimentos. Tal como demostró Berreman [38], dicha limitación puede ser superada realizando los experimentos en incidencia oblicua, de forma que pueden ser observados directamente los modos TO y LO de la estructura mediante reflexión o transmisión infrarroja. Los modos longitudinales de una capa fina pueden ser excitados a través de radiación polarizada paralela al plano de incidencia ( $p$ , modos TM) mediante incidencia oblicua, puesto que el campo eléctrico de la radiación posee una componente en la dirección de propagación de los modos longitudinales. En cambio, los modos longitudinales de un material polar no pueden ser excitados por medio de radiación con el campo eléctrico perpendicular al plano de incidencia ( $s$ , modos TE), ya que en este caso el campo eléctrico de la radiación es perpendicular al campo

eléctrico de los modos longitudinales y la interacción entre ellos no puede producirse. A partir de estas ideas, se han observado modos LO en materiales semiconductores II-VI, semiconductores III-V, superredes y otros sistemas [37–39].

Cuando en un semiconductor polar existen portadores libres, tal como se ha visto en las secciones anteriores, las excitaciones colectivas de los portadores se acoplan con los modos LO a través de sus campos eléctricos. Existen pocos trabajos acerca del acoplamiento fonón LO–plasmón por medio de reflexión infrarroja en semiconductores III-V [2, 40, 41]. Chandrasekhar y Ramdas observaron mediante reflectividad infrarroja los modos acoplados  $L_-$  y  $L_+$  en función de la densidad de carga para GaAs tipo  $n$  [40]. Los espectros fueron analizados a partir del modelo de Drude y, mediante ajustes a los espectros obtenidos, fue determinada la falta de parabolicidad de las bandas de GaAs. Posteriormente, otro trabajo de reflectividad infrarroja sobre GaAs tipo  $n$  fue realizado por Grosse *et al.* [41], donde se utilizó la geometría de Berreman para la observación de los modos acoplados  $L_-$  y  $L_+$ . Kim y Spitzer [2] estudiaron mediante reflectividad infrarroja la aleación  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  para concentraciones comprendidas entre  $x = 0$  y  $x = 0.47$ , en donde fue observado por primera vez el modo acoplado  $L_0$ . Por contra, no existe ningún estudio de modos acoplados fonón LO–plasmón hasta la fecha mediante transmisión infrarroja.

En experiencias de transmisión infrarroja sobre capas gruesas dopadas, la luz incidente está fuertemente absorbida por los portadores libres para frecuencias por debajo de la frecuencia de plasma. Por el contrario, cuando el espesor de la muestra se reduce, los portadores libres no pueden absorber totalmente la luz incidente y, por tanto, es posible observar los modos acoplados en incidencia oblicua. En consecuencia, la espectroscopia infrarroja puede ser también utilizada como una técnica alternativa a las técnicas eléctricas para la determinación de la carga libre en un material.

En esta sección presentamos un estudio de transmisión infrarroja basado en el efecto Berreman sobre muestras de GaAs y  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  tipo  $n$ . A partir del análisis de los espectros se discutirán los rasgos principales de las muestras sin dopar y realizarán un estudio cuantitativo de las densidades de carga determinadas a partir de los espectros de transmisión. Los resultados se compararán con los encontrados a partir de las experiencias Raman.

### Modelo teórico de la transmisión infrarroja

La transmisión de una capa fina de espesor  $d$  y constante dieléctrica  $\varepsilon(\omega) = n^2(\omega)$  para radiación electromagnética de frecuencia  $\omega$  que incide sobre la superficie formando

un ángulo  $\theta_i$  respecto a la normal puede expresarse como

$$T_{\text{TE}} = \left| \left[ \cos \kappa d - i \left( \frac{\kappa^2 + k^2}{2\kappa k} \right) \sin \kappa d \right]^{-1} \right|^2, \quad (5.23)$$

para el caso de los modos TE, y como

$$T_{\text{TM}} = \left| \left[ \cos \kappa d - i \left( \frac{\kappa^2 + n^2 k^2}{2\kappa n^2 k} \right) \sin \kappa d \right]^{-1} \right|^2, \quad (5.24)$$

para el caso de los modos TM [38], donde  $k = (\omega/c) \cos \theta_i$  y  $\kappa = (\omega/c)[n^2 - \sin^2 \theta_i]^{(1/2)}$ . En el caso de que la luz incidente sea no polarizada, la transmisión total del sistema se obtiene mediante el promedio sobre todas las direcciones de polarización, obteniendo para la transmisión total del sistema

$$T = \frac{1}{2} (T_{\text{TE}} + T_{\text{TM}}) \quad . \quad (5.25)$$

El índice de refracción del sistema viene dado por

$$n^2(\omega) = \varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + 4\pi(\chi_I + \chi_e) \quad , \quad (5.26)$$

siendo  $\chi_I$  la susceptibilidad iónica descrita en la ecuación 5.2, para el caso de compuestos binarios, y en la ecuación 5.12, para el caso de aleaciones ternarias, y  $\chi_e$  corresponde a la susceptibilidad eléctrica.

Es necesario remarcar que las medidas de espectroscopia Raman e infrarroja involucran vectores de onda  $q$  con valores muy distintos, y esto influye en el comportamiento de los modos acoplados observados mediante el uso de estas técnicas. Mientras que en experimentos de infrarrojo se puede asumir que las excitaciones de plasma presentan un vector de onda nulo, los vectores de onda involucrados en experimentos Raman excitando con longitudes de onda del visible no pueden ser despreciados, tal como se ha mostrado en la sección 5.3.5. La distribución espacial del campo de polarización asociado a los modos acoplados excitados en los experimentos Raman es diferente a la obtenida por el acoplamiento de los modos excitados mediante medidas de infrarrojo, y esto se refleja en el comportamiento de los modos acoplados. Por otro lado, dado el pequeño vector de onda de la luz perteneciente al infrarrojo lejano, el decaimiento de los modos acoplados en SPE no es relevante en las medidas de infrarrojo, lo que permite que pueda utilizarse la aproximación de Drude para la susceptibilidad del plasma (ver ecuación 5.3). Para incluir los efectos de la falta de parabolicidad de las bandas, se ha sustituido la masa efectiva de los portadores por la masa efectiva óptica a  $T = 0$  K, considerando las bandas isotrópicas y teniendo en cuenta la expresión de la masa efectiva óptica  $m_{opt}^*$  (ecuación 5.7) [16]. La dispersión de la banda de conducción se ha obtenido, tanto para el GaAs como para el

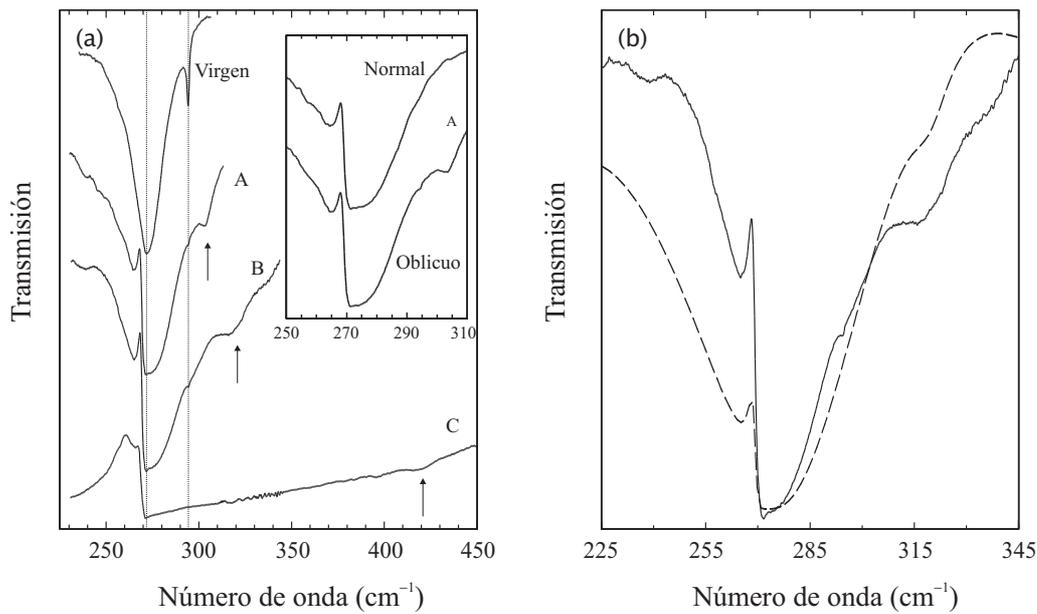
$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , de la misma forma que en las secciones anteriores, calculando el  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  con  $14 \times 14$  elementos de matriz [31], incluyendo las interacciones de las bandas  $\Gamma_7$  y  $\Gamma_8$  de la banda de valencia y las interacciones de  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  y  $\Gamma_8$  de la banda de conducción.

### Descripción de las muestras y condiciones experimentales

Se han realizado medidas de transmisión infrarroja basadas en el efecto Berreman en dos series de muestras de GaAs y  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Se ha utilizado una muestra de GaAs virgen y tres muestras dopadas tipo  $n$  con  $\text{Si}^+$  con densidades nominales de carga de  $3 \times 10^{17}$ ,  $6 \times 10^{17}$  y  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , muestras (A–C). Las muestras de GaAs han sido crecidas mediante MBE sobre sustratos de GaAs con 200 Å de AlAs sobre éste. Las capas de GaAs fueron separadas de su sustrato mediante un ataque químico selectivo sobre las capas de AlAs y fueron seguidamente colocadas sobre una oblea de Si. En la tabla 5.4 se presentan las muestras de GaAs utilizadas, mostrando el espesor de cada muestra, su densidad nominal de carga, y la densidad de carga y el amortiguamiento electrónico determinados a partir del análisis de los espectros de transmisión.

En cuanto a las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , se ha tomado una muestra virgen y las muestras (A,B,G–J) dopadas con Si utilizadas en las secciones anteriores. Las muestras con menor densidad de carga están crecidas sobre InP semiaislante, mientras que el resto están crecidas sobre InP dopado  $n^+$ . Para evitar la absorción debida a los portadores libres de los sustratos de InP dopado  $n^+$ , los sustratos se han eliminado mediante un ataque químico selectivo y, posteriormente, las capas de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  resultantes fueron montadas sobre obleas de Si. Para evitar reflexiones múltiples en el interior de los sustratos de InP semiaislante o de Si, los sustratos se pulieron en forma de cuña. En la tabla 5.5 se presentan las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  utilizadas, mostrando el espesor de cada muestra, así como sus densidades nominales de carga, determinadas a partir de medidas eléctricas y Raman, y la densidad y el amortiguamiento electrónico determinado mediante el análisis de los espectros de transmisión.

Los espectros de transmisión infrarroja se han realizado mediante un espectrómetro BOMEM DA.8 de escaneo rápido por transformada de Fourier. Para las números de onda inferiores a  $800 \text{ cm}^{-1}$ , se ha utilizado una lámpara de alta presión de Hg, un *beam-splitter* de mylar y un bolómetro de Si a  $T = 4.2 \text{ K}$ . Para números de onda por encima de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , se ha utilizado una lámpara de globar, un *beam-splitter* de KBr y un detector MCT. Los espectros fueron adquiridos con una resolución de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  a partir de 100 co-adiciones. Las medidas fueron realizadas sin polarizar a  $T = 5 \text{ K}$  utilizando un criostato óptico Janis Supervaritemp 10DT con ventanas de polipropileno para los espectros del infrarrojo lejano y de ZnS para el rango espectral del infrarrojo medio.



**Fig. 5.11:** (a) Espectros de transmisión infrarroja de las muestras de GaAs dopadas tipo  $n$  con densidades de carga nominales de  $3 \times 10^{17}$  (A),  $6 \times 10^{17}$  (B) y  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (C), comparados con el espectro de la muestra virgen de GaAs. Las líneas discontinuas corresponden a los modos TO y LO del GaAs a  $T = 5 \text{ K}$ . En el cuadro de la figura se han representado los espectros de la muestra (A) obtenidos en incidencia normal y oblicua. (b) Curva teórica de la muestra (B) calculada mediante el modelo de transmisión que se discute en el texto (línea discontinua) para  $T = 5 \text{ K}$ ,  $N_e = 4.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  y  $\Gamma_e = 45 \text{ cm}^{-1}$ , comparada con el espectro de transmisión (línea continua). Las flechas indican los mínimos de transmisión correspondientes al modo  $L_+$ .

### 5.5.1. Modos acoplados en $n$ -GaAs

En la figura 5.11a se presenta el espectro de transmisión adquirido en incidencia oblicua ( $\theta_i \approx 45^\circ$ ) para las cuatro muestras de GaAs estudiadas. Los espectros han sido desplazados verticalmente de forma que puedan interpretarse y compararse con facilidad. La muestra virgen sin dopar de GaAs presenta dos mínimos de transmisión, correspondientes al modo TO situado a  $271.5 \text{ cm}^{-1}$ , para la banda ancha, y al modo LO situado a  $293.5 \text{ cm}^{-1}$ , para el pico estrecho [37]. La observación del modo LO es consecuencia del efecto Berreman, que puede ser observado por la componente de la radiación polarizada paralela respecto al plano de incidencia.

Las muestras dopadas tipo  $n$  de GaAs, curvas (A–C), presentan tres mínimos de transmisión. La banda de mayor anchura y de menor transmisión está asociada a absorción por el modo TO que, a medida que la carga aumenta, se va ensanchando hacia altas frecuen-

cias progresivamente como consecuencia de la absorción debida a los portadores libres. El mínimo situado a  $263\text{ cm}^{-1}$  no está originado por absorción debida al modo acoplado  $L_-$ , puesto que también puede ser observado en incidencia normal, tal como muestra el cuadro de la figura 5.11a. En realidad estos mínimos son resultado de interferencias de frontera como consecuencia del elevado incremento de la función dieléctrica a frecuencias cercanas y menores a la frecuencia del polo del modo TO [37], tal como veremos más adelante. Por último, existe un pico de absorción situado a frecuencias  $303.5$ ,  $320.5$  y  $421\text{ cm}^{-1}$  que aparece marcado en los espectros (A–C) de la figura 5.11a, respectivamente. Este pico presenta una variación hacia mayores frecuencias a medida que aumenta la concentración de portadores y no es posible observarlo en la muestra virgen ni en incidencia normal (figura 5.11a y su cuadro). En consecuencia, este mínimo de transmisión está asociado al modo  $L_+$ . Por tanto, gracias al efecto Berreman es posible observar los modos acoplados por medio de espectroscopia de infrarrojos.

A partir del modelo de la transmisión Berreman, junto con la expresión de la función dieléctrica del sistema GaAs y los parámetros expuestos en la tabla 5.2, es posible analizar las curvas de transmisión en incidencia oblicua. A partir de este modelo es posible determinar la densidad electrónica de las muestras realizando ajustes de las curvas teóricas a las obtenidas experimentalmente tomando, de la misma forma que para los ajustes a los espectros Raman,  $N_e$  y  $\Gamma_e$  como parámetros libres.

En la tabla 5.4 se presenta un resumen de las muestras utilizadas y los resultados obtenidos. En la cuarta columna se han expuesto los valores de las concentraciones obtenidas a partir de los ajustes a los espectros de transmisión. Los valores obtenidos de la densidad de portadores son cercanos a los valores de dopaje nominales de cada una de las capas. La buena concordancia entre los resultados de los ajustes a partir de la teoría del efecto Berreman y los valores nominales sugieren que la espectroscopia infrarroja de transmisión es una técnica adecuada para la evaluación de la densidad electrónica en capas delgadas para materiales semiconductores, teniendo la ventaja, de la misma forma que el Raman, de no necesitar contactos para su estudio.

Los valores de los amortiguamientos electrónicos obtenidos a partir de los ajustes se presentan en la quinta columna de la tabla 5.4. Para la determinación se han utilizado incrementos de  $5\text{ cm}^{-1}$ , debido a que la anchura a media altura de los mínimos de transmisión es muy sensible a las variaciones del ángulo de incidencia, magnitud que experimentalmente no presenta un fácil control. Incrementos menores en el amortiguamiento no producen sustanciales mejoras en la calidad de los ajustes. Asimismo, los valores obtenidos de los amortiguamientos reflejan la disminución de la vida media de los electrones al incrementar el nivel de dopaje.

En la figura 5.11b se muestra la curva de transmisión teórica, calculada para incidencia

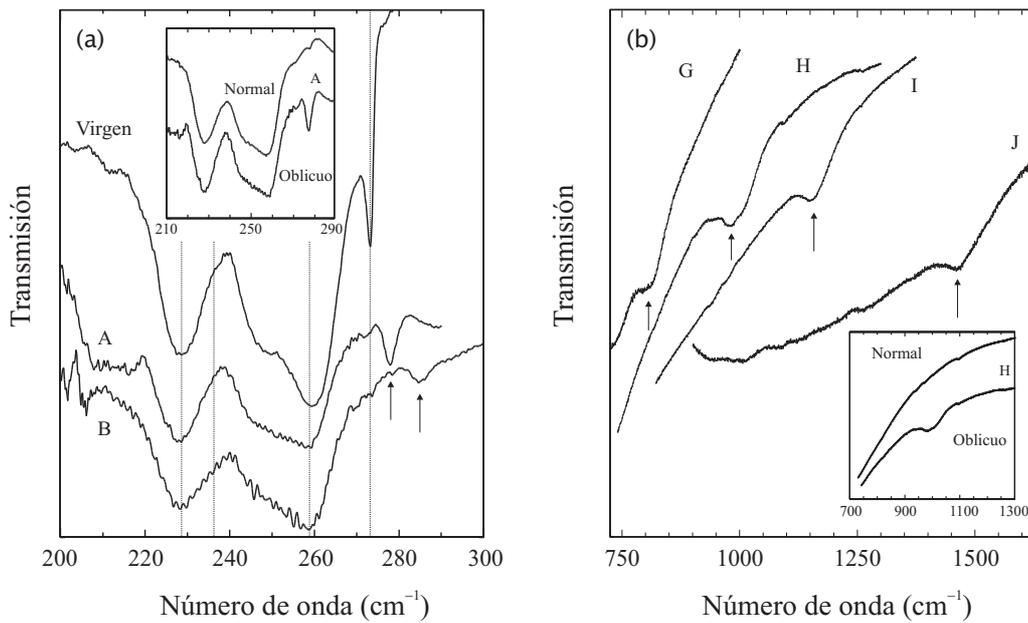
**Tabla 5.4:** Lista de las muestras de GaAs tipo  $n$  estudiadas. En las diferentes columnas se presenta el espesor de las muestras, su concentración nominal,  $N_D$ , la densidad de portadores y el amortiguamiento electrónico determinados a partir de los ajustes a los espectros de infrarrojo (IR).

Muestra	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_e^{(\text{IR})}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\Gamma_e^{(\text{IR})}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Virgen	2	–	–	–
A	2	$3 \times 10^{17}$	$2.6 \times 10^{17}$	40
B	2	$6 \times 10^{17}$	$4.9 \times 10^{17}$	45
C	2.5	$1 \times 10^{18}$	$1.4 \times 10^{18}$	50

oblicua,  $\theta_i = 45^\circ$ , comparada con el espectro real de la muestra (B). Los valores de  $N_e = 4.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  y  $\Gamma_e = 45 \text{ cm}^{-1}$  han sido tomados para reproducir el mínimo de transmisión asociado al modo  $L_+$  que aparece en el espectro. El mínimo asociado al modo TO, las interferencias de frontera por debajo del modo TO y el mínimo del modo  $L_+$  aparecen en las curvas simuladas, reproduciendo de forma correcta las características principales de los espectros. De la misma forma que ocurría en los espectros en incidencia normal, en las simulaciones considerando incidencia normal, el modo  $L_+$  no aparece. Por el contrario, el pico situado a menor frecuencia del modo TO aparece en las curvas calculadas tanto para incidencia normal como en oblicua, confirmando de esta forma que este pico no tiene su origen en el modo  $L_-$ , sino que está asociado a las interferencias de frontera. De hecho, el valor de la frecuencia del modo  $L_-$ , determinado a partir de los ceros de la función dieléctrica para la densidad de carga encontrada a partir del modo  $L_+$  (ver, por ejemplo, figura 5.1, es significativamente menor que la frecuencia de pico asociado a las interferencias. En consecuencia, a pesar de su carácter longitudinal, el modo  $L_-$  no aparece en los espectros adquiridos en incidencia oblicua, posiblemente debido a la elevada variación de la función dieléctrica en esta región de frecuencias, donde domina la respuesta óptica del material.

### 5.5.2. Modos acoplados en $n\text{-In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$

En la figura 5.12 se presentan los espectros de transmisión adquiridos en incidencia oblicua,  $\theta_i \approx 45^\circ$ , para las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  tipo  $n$  presentadas en la tabla 5.5, que fueron estudiadas en las secciones anteriores por medio de espectroscopia Raman. Los espectros de las muestras virgen, (A) y (B) han sido adquiridos utilizando el bolómetro de Si como detector. Estos espectros presentan tres mínimos de transmisión claramente diferenciados característicos del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Los mínimos situados a  $228.5$  y  $258.5 \text{ cm}^{-1}$



**Fig. 5.12:** (a) Espectros de transmisión infrarroja de las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  dopadas tipo  $n$  con densidades nominales de carga de  $N_e = 5 \times 10^{16}$  (A),  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (B), comparados con la muestra virgen de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Las líneas discontinuas corresponden a los modos TO y LO tipo InAs y tipo GaAs del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  a  $T = 5 \text{ K}$ . En el cuadro de la figura se han representado los espectros obtenidos de la muestra (A) en incidencia normal y oblicua. En (b) se presentan los espectros de transmisión de las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  dopadas tipo  $n$  con densidades nominales de  $5 \times 10^{18}$  (G),  $10^{19}$  (H),  $2 \times 10^{19}$  (I) y  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (J). Las flechas indican los mínimos de transmisión correspondientes al modo  $L_+$ .

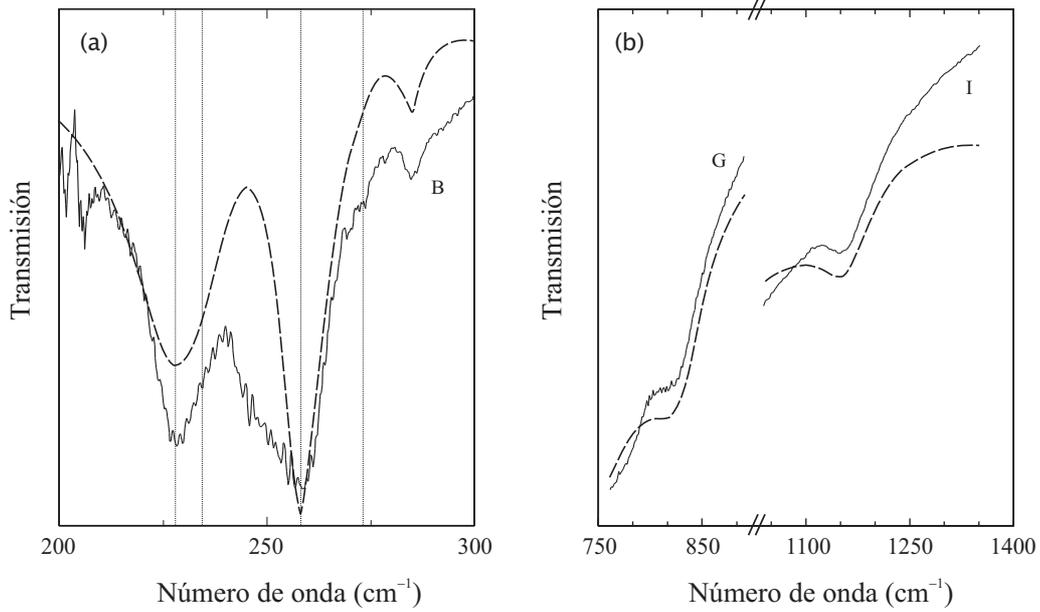
corresponden a los modos TO tipo InAs y tipo GaAs, respectivamente [22,23]. El tercero de los mínimos, situado a  $\omega \approx 247 \text{ cm}^{-1}$ , presenta una forma asimétrica y es claramente observable en la muestra virgen. Este mínimo está asociado al modo de desorden propio de la aleación [22,23]. Por otra parte, en los espectros de estas muestras a frecuencias 273 (virgen), 278 (A) y  $285 \text{ cm}^{-1}$  (B) se observa un mínimo que no aparece en incidencia normal (ver el cuadro de la figura 5.12a) y está asociado al modo LO tipo GaAs, en la muestra virgen, y al modo acoplado  $L_+$ , en las muestras (A) y (B).

Mediante las medidas Raman realizadas sobre estas mismas muestras, pudieron ser observados dos modos acoplados, además del modo  $L_+$ , situados entre los modos TO y LO tipo InAs y tipo GaAs, que fueron denominados LFCM y IFM por presentar un comportamiento claramente diferenciado a los modos acoplados  $L_-$  y  $L_0$  observados en  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [2,4]. Debido a que ahora estamos en el rango del infrarrojo, el vector de onda asociado a los modos de plasma es mucho menor que en el rango del visible y los

modos acoplados se sitúan fuera de las región de SPE, por lo que los dos modos acoplados de menor frecuencia deberían presentar un comportamiento similar al de los modos  $L_-$  y  $L_0$  (ver figura 5.2). A pesar de que estos modos no están sobre-amortiguados, no es posible su observación por medio de transmisión infrarroja debido a que los modos LO y TO están muy cerca en frecuencia y los mínimos de absorción asociados a los modos TO presentan una anchura considerable, como consecuencia de la elevada variación de la función dieléctrica en esta región de frecuencias, enmascarando a los modos acoplados de esta región.

En la figura 5.12b se han representado los espectros de transmisión de las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  (G–J), realizados mediante el detector MCT. Para estas muestras no se ha adquirido el rango de frecuencias correspondiente al de la región de los modos ópticos puesto que, para los niveles de dopajes de las muestras, la transmisión en esta región presenta una intensidad muy baja debido a la absorción de la radiación incidente por parte de los portadores libres. Para el modo  $L_+$  se observa un mínimo de absorción que se desplaza a frecuencias mayores a medida que la concentración de portadores aumenta. Los espectros adquiridos en incidencia normal (ver el cuadro de la figura 5.12b) no presentan un mínimo de transmisión debido al modo  $L_+$ , corroborando el carácter longitudinal del mismo.

Se han analizado los espectros de transmisión para las capas de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  mediante el modelo utilizado para el GaAs, teniendo en cuenta la nueva función dieléctrica del sistema ternario. A partir de ajustes al modo  $L_+$  tomando como parámetros libres  $N_e$  y  $\Gamma_e$ , se ha determinado la carga libre de las distintas capas. La sexta columna de la tabla 5.5 muestra los valores de la concentración de carga obtenidos a partir de los cálculos realizados, comparados con los valores obtenidos a partir de las medidas eléctricas (columna 4) y de los obtenidos en la sección 5.3.4 a partir de espectroscopia Raman (columna 5). Se puede observar un buen acuerdo entre las tres técnicas y la carga nominal. Para la muestra (A) con carga nominal de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  la diferencia entre los valores de Raman (y CV) y la resultante del análisis de los espectros de transmisión es notable. La diferencia entre las densidades de carga determinadas mediante los ajustes a los espectros de Raman e infrarrojo podría, en parte, explicarse en términos de carga fotoexcitada. La luz utilizada en los experimentos de espectroscopia Raman da lugar a una densidad de portadores apreciable en las bandas de valencia y conducción [17]. Teniendo en cuenta lo observado en las muestras con bajo nivel de dopaje mediante experiencias de Raman, la carga fotoexcitada es del orden de  $10^{16}$ – $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , que es suficiente para modificar sensiblemente la densidad de portadores libres de las muestras con menor densidad de carga. En cambio, la iluminación de la muestra con luz en el rango del infrarrojo no dispone de energía suficiente como para crear pares electrón-hueco y, por tanto, no hay efectos



**Fig. 5.13:** Curvas teóricas (líneas discontinuas) comparadas con los espectros reales de transmisión infrarroja. En (a) se presentan las curvas correspondientes a la muestra (B), dopada nominalmente con  $N_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  y en (b) se presentan las correspondientes a (G),  $N_e = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , y (I),  $N_e = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Las líneas discontinuas de (a) corresponden a los modos TO y LO tipo InAs y tipo GaAs del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  a  $T = 5 \text{ K}$ .

de fotoexcitación de carga. Por otra parte, los amortiguamientos asociados a las técnicas Raman e infrarrojo no pueden ser comparados directamente puesto que ambas técnicas están basadas en mecanismos diferentes, los modos de plasma son distintos (no existe dispersión espacial en los espectros adquiridos mediante infrarrojo) y sus amortiguamientos asociados, a priori, son diferentes.

En la figura 5.13 se muestran las simulaciones de los espectros de transmisión en configuración oblicua ( $\theta = 45^\circ$ ) para las muestras (B), (G) y (I), que han sido calculados teniendo en cuenta los valores presentados en la tabla 5.5. De la misma forma que para los casos anteriores, estas curvas han sido calculadas tomando como parámetros libres la densidad de carga  $N_e$  y el amortiguamiento electrónico  $\Gamma_e$  para llegar a reproducir la anchura y la posición de los mínimos de transmisión del modo  $L_+$ . El modelo utilizado reproduce de forma correcta el rango de frecuencias de los modos ópticos del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ ,  $\approx 200\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$ , corroborando la correcta modelización de la susceptibilidad de la aleación desarrollada por Groenen *et al.* [22]. En el caso de los modos  $L_+$  de mayor frecuencia, las simulaciones reproducen de forma correcta las tendencias generales de los mínimos de transmisión, tal como se puede ver en la figura 5.13b para el caso de las muestras (G) y (I).

**Tabla 5.5:** Lista de las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  tipo  $n$  estudiadas en este trabajo. En las diferentes columnas se presenta el espesor de las muestras, su concentración nominal,  $N_D$ , determinada a partir de medidas eléctricas, Raman y la densidad de portadores y el amortiguamiento electrónico determinados a partir de los ajustes a los espectros de infrarrojo (IR).

Muestra	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_e^{(\text{eléctrica})}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_e^{(\text{Raman})}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_e^{(\text{IR})}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\Gamma_e^{(\text{IR})}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Virgen	2	–	–	–	–	–
A	1	$5 \times 10^{16}$	$1.1 \times 10^{17}$	$1.3 \times 10^{17}$	$8.2 \times 10^{16}$	10
B	1	$1 \times 10^{17}$	$1.8 \times 10^{17}$	$1.8 \times 10^{17}$	$1.6 \times 10^{17}$	20
G	1	$5 \times 10^{18}$	$4.7 \times 10^{18}$	$5.4 \times 10^{18}$	$4.6 \times 10^{18}$	75
H	0.5	$1 \times 10^{19}$	$1.0 \times 10^{19}$	$9.8 \times 10^{18}$	$7.9 \times 10^{18}$	100
I	0.5	$2 \times 10^{19}$	$1.4 \times 10^{19}$	$1.5 \times 10^{19}$	$1.3 \times 10^{19}$	110
J	0.5	$5 \times 10^{19}$	$3.4 \times 10^{19}$	$3.2 \times 10^{19}$	$2.7 \times 10^{19}$	125

A partir de la frecuencia del modo  $L_+$  se han determinado las densidades de carga de las muestras utilizadas para el estudio Raman de los modos acoplados. Al igual que la espectroscopia Raman, la espectroscopia de infrarrojo permite la evaluación de la densidad de carga gracias al efecto Berreman, a partir del acoplamiento entre los modos de plasma y los longitudinales ópticos de la estructura del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Para este tipo de estructuras no es posible la observación de los modos acoplados de menor frecuencia debido a la variación que presenta la función dieléctrica en torno a los modos TO, por una parte, y a la fuerte absorción que se produce a frecuencias menores que la frecuencia de plasma cuando la densidad de carga es elevada.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ver, por ejemplo, G. Abstreiter, M. Cardona, y S. Pinczuk, en *Light Scattering in Solids IV*, editado por M. Cardona y G. Güntherodt, Topics in Applied Physics Vol. **54** (Springer-Verlag, Berlin, 1984), y referencias en su interior.
- [2] O.K. Kim y W.G. Spitzer, Phys. Rev. B **20**, 3258 (1979).
- [3] D. Kirillov, Y. Chai, C. Webb, y G. Davis, J. Appl. Phys. **59**, 231 (1985).
- [4] T. Yuasa, S. Naritsuke, M. Mannoh, K. Shjinozaki, K. Yamanaka, Y. Nomura, M. Mihara, y M. Ishii, Phys. Rev. B **33**, 1222 (1986).
- [5] J.E. Maslar, J.F. Dorsten, P.W. Bohn, S. Agarwala, I. Adesida, C. Caneau, y R. Bhat, Phys. Rev. B **50**, 17143 (1994).
- [6] H. Lee y M.V. Klein, J. Appl. Phys. **81**, 1899 (1997).
- [7] K. Sinha, A. Mascarenhas, S.R. Kurtz, y J.M. Olson, J. Appl. Phys. **78**, 2515 (1995).
- [8] M. Qi, M. Konagai, y K. Takahashi, J. Appl. Phys. **78**, 7265 (1995).
- [9] A.M. Mintairov, y H. Temkin, Phys. Rev. B **55**, 5117 (1997).
- [10] K. Wan, y J.F. Young, Phys. Rev. B **41**, 10772 (1990).
- [11] J. Ibáñez, R. Cuscó, y L. Artús, Physica Status Solidi (b) **223**, 715 (2001).
- [12] U. Nowak, W. Richter, y G. Sachs, Phys. Status Solidi B **108**, 131 (1981).
- [13] *Quantum Processes in Semiconductors*, B.K. Ridley, editado por Oxford University Press, New York (1988).
- [14] B. Tell y R.J. Martin, Phys. Rev. **167**, 381 (1968).
- [15] J.E. Kardontchik y E. Cohen, Phys. Rev. Lett. **42**, 669 (1979).
- [16] M. Cardona, Phys. Rev. **121**, 752 (1961).
- [17] R. Cuscó, J. Ibáñez, y L. Artús, Phys. Rev. B **57**, 12197 (1998).

- [18] L. Artús, R. Cuscó, J. Ibáñez, N. Blanco, y G. González-Díaz, *Phys. Rev. B* **60**, 5456 (1999).
- [19] N.D. Mermin, *Phys. Rev B* **1**, 2362 (1970).
- [20] G. Abstreiter, R. Trommer, M. Cardona, y A. Pinczuk, *Solid State Commun.* **30**, 703 (1979).
- [21] R. Ramsteiner, J. Wagner, P. Hiesinger, K. Köhler, y J. Rössler, *J. Appl. Phys.* **73**, 5023 (1993).
- [22] J. Groenen, R. Carles, G. Landa, C. Guerret-Piécourt, C. Fontaine, y M. Gendry, *Phys. Rev. B* **58**, 10452 (1998).
- [23] T.P. Pearsall, R. Carles, y J.C. Portal, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 436 (1983).
- [24] J.P. Estrera, P.D. Stevens, R. Glosser, W.M. Duncan, Y.C. Kao, H.Y. Liu, y E.A. Beam III, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1927 (1992).
- [25] D.T. Hon y W.L. Faust, *Appl. Phys.* **1**, 241 (1973).
- [26] S.M. Kelso, D.E. Aspnes, M.A. Pollack, y R.E. Nahory, *Phys. Rev. B* **26**, 6669 (1982).
- [27] G. Dresselhaus y A.S. Pine, *Solid State Commun.* **16**, 1001 (1975).
- [28] O. Madelung, W. von der Osten, y U. Rössler, en *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, editado por O. Madelung, Landolt-Brörnstein, New Series, Group II, Vol. **22**, Pt. a(Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- [29] E.O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 82 (1956); *ibid.* **1**, 249 (1957).
- [30] M. Cardona, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 1543 (1963).
- [31] U. Rössler, *Solid State Commun.* **49**, 943 (1984).
- [32] R. Cuscó, L. Artús, J. Ibáñez, N. Blanco, G. González-Díaz, M. Rahman, y A.R. Long, *J. Appl. Phys.* **88**, 6567 (2000).
- [33] J.C Mikkelsen, Jr. y J.B. Boyce, *Phys. Rev. B* **28**, 7130 (1983).
- [34] T. Yuasa y M. Ishii, *Phys. Rev. B* **35**, 3962 (1987).
- [35] D. Olego, y M. Cardona, *Phys. Rev B* **24**, 7271 (1981).
- [36] *Fundamentals of Semiconductors*, Peter Y. Yu, y Manuel Cardona, editado por Spinger-Verlag, Berlin (1984).

- 
- [37] M.D. Sciacca, A.J. Mayur, E. Oh, A.K. Ramdas, S. Rodriguez, J.K. Furdyna, M.R. Melloch, C.P. Beetz, y W.S. Yoo, *Phys. Rev. B* **51**, 7744 (1995).
- [38] D.W. Berreman, *Phys. Rev.* **130**, 2193 (1963).
- [39] M. Aigle, H. Pascher, H. Kim, E. Tarhan, A.J. Mayur, M.D. Sciacca, A.K. Ramdas, G. Springholz, y G. Bauer, *Phys. Rev. B* **64**, 35316 (2001).
- [40] H.R. Chandrasekhar y A.K. Ramdas, *Phys. Rev. B* **21**, 1511 (1980).
- [41] P.Grosse, B. Harbecke, B. Heinz, W. Jantz, y M. Maier, *Appl. Phys. A* **50**, 7 (1990).



## 6. FONONES EN *self-assembled quantum dots* FORMADOS POR InAs SOBRE GaAs

En los últimos años, ha habido un creciente avance en las técnicas de crecimiento de cristales para la fabricación de nanoestructuras. El crecimiento epitaxial (epitaxia por haces moleculares, deposición química organo-metálica en fase vapor, epitaxia de capas atómicas...) ha permitido la creación de estructuras cuánticas que muestran comportamientos electrónicos de gran interés de cara a posteriores aplicaciones. La existencia de tales técnicas de crecimiento ha permitido la obtención de sistemas de dos dimensiones mediante epitaxia capa a capa, de sistemas cuantizados además en la dirección lateral, *one-dimensional quantum wires*, y en las tres dimensiones del espacio, *zero-dimensional quantum dots*. En estos sistemas, las direcciones cuantizadas presentan dimensiones del orden de unas pocas capas atómicas.

Un método simple para obtener puntos cuánticos, *quantum dots* (QDs), de dimensión cero es el crecimiento bajo el modo Stranski-Krastanov. Este modo de crecimiento sólo es posible cuando el material constituyente de la estructura nanométrica y el sustrato sobre el que se crece tienen un parámetro de red diferente. En consecuencia, la tensión presente en la interficie, debida a la diferencia entre parámetros de red, proporciona una fuerza natural que provoca la nucleación de islas de escala nanométrica, QDs, sobre una capa bidimensional del mismo material, denominada *wetting layer* (WL). Por esta razón, a estos sistemas de dimensión cero se les denomina puntos cuánticos autoensamblados, *self-assembled quantum dots* (SAQDs).

Los QDs presentan unas características muy interesantes tanto desde el punto de vista tecnológico como de las propiedades físicas. En cuanto a las propiedades electrónicas, estas estructuras de escala nanométrica proporcionan un potencial de confinamiento tridimensional a los portadores de carga que da lugar a un espectro de energía discreto con densidades de estados tipo  $\delta$  de Dirac similar al de los átomos. Sistemas de dimensión cero han sido utilizados en aplicaciones de dispositivos cuánticos, como pueden ser aplicaciones en diodos emisores de luz (LEDs), láseres [1, 2], transistores con un sólo electrón [3, 4] y estructuras de memorias ópticas [5].

En particular, heteroestructuras basadas en InAs sobre GaAs han mostrado un gran interés debido al pequeño *gap* del InAs y a la facilidad de crecimiento mediante el modo

Stranski-Krastanov por la diferencia parámetros de red que presentan [6, 7]. La emisión de estas estructuras está en la banda de las aplicaciones en comunicaciones mediante fibra óptica, comprendiendo el rango entre 1.3 y 1.5  $\mu\text{m}$  [8]. El confinamiento de electrones en QDs de InAs/GaAs es muy efectivo y pequeñas variaciones en su estructura modifican considerablemente la posición energética del nivel fundamental y, en consecuencia, la energía de emisión [9–12].

Por otro lado, el tiempo de vida de los estados electrónicos excitados de los QDs viene determinado por la energía de los fonones permitidos en la estructura, ya que la relajación a niveles inferiores está condicionada por los modos vibracionales de la estructura (efecto cuello de botella) [11, 13]. De esta forma, los fonones modifican la eficiencia de las posibles transiciones radiativas. Por lo tanto, no sólo desde un punto de vista básico, sino que también desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas es necesario estudiar los fonones de estos sistemas.

Aunque en general la técnica más apropiada para el análisis de fonones es la espectroscopia Raman, son muy pocos los estudios publicados hasta la fecha sobre fonones en QDs por medio de dicha técnica. Hay que destacar que no es posible llevar a cabo por medio de espectroscopia Raman un análisis selectivo de los QDs independizándolo del de la WL, del sustrato o de la capa de protección de los QDs, puesto que las dimensiones del haz que excita la muestra son muy superiores a las dimensiones de los QDs. Tampoco es posible diferenciar de una manera inequívoca el origen de los fonones en base a una energía claramente diferenciada entre los procedentes de la WL o de los QDs, contrariamente a lo que sucede con las medidas de fotoluminiscencia en relación a las recombinaciones radiativas procedentes de una u otra parte de la muestra [14]. Como resultado, domina el espectro del sustrato, enmascarando los fonones de QDs y WL, ya que su volumen de dispersión Raman es muy inferior al del sustrato. Esto obliga a realizar medidas con largos tiempos de adquisición y en las condiciones óptimas para maximizar la relación señal/ruido de los espectros Raman de los QDs.

En general, se sabe muy poco acerca de los fonones en QDs pese a su influencia sobre los electrones de estados excitados. De manera indirecta se ha podido obtener información de los fonones de QDs a partir de fotoluminiscencia (PL), fotoluminiscencia excitada (PLE) y fotoluminiscencia resonante (RPL) [11, 15, 16], mediante la relajación de electrones excitados. Aparentemente la energía de los fonones encontrada mediante estas técnicas parece no depender del tamaño de los QDs, dependiendo únicamente de la heteroestructura que los forman.

En este capítulo se llevará a cabo un estudio por medio de espectroscopia Raman de los fonones de SAQDs de InAs/GaAs en función del espesor de la capa InAs depositada, proporcionando evidencias de que los fonones observados están originados en los

QDs y no en la WL. También se ha empezado un estudio en SAQDs de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  sobre GaAs ( $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ ) con objeto de analizar, por vez primera, los fonones de dichos QDs y observar la influencia de la disminución de la deformación en estas estructuras. Previo al análisis de los fonones, se presentará la caracterización de las muestras de  $\text{InAs}/\text{GaAs}$  y  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$  mediante microscopía de fuerzas atómicas, *atomic force microscopy* (AFM), y PL, para conocer la morfología y las propiedades electrónicas de los QDs existentes. Para finalizar, se ha estudiado por medio de espectroscopia Raman y PL la relajación de la deformación en multicapas apiladas de SAQDs de  $\text{InA}/\text{GaAs}$  en función de la separación existente entre capas de QDs.

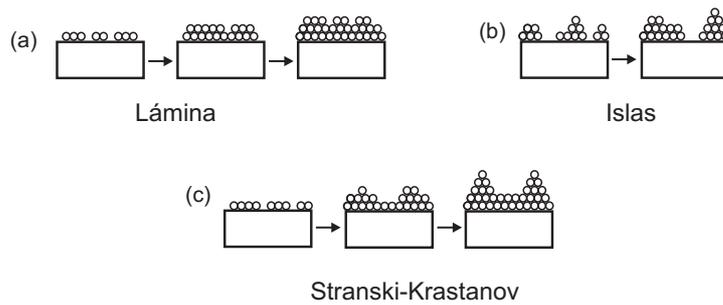
### 6.1. Estructura y morfología de *self-assembled quantum dots* formados por $\text{InAs}/\text{GaAs}$ y $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$

Los QDs son estructuras cristalinas tridimensionales de escala nanométrica que pueden tener formas y dimensiones muy variadas. Diferentes procesos de crecimiento permiten la creación de QDs semiconductores con distribución de tamaños seleccionable y bien definida. Las formas y dimensiones que poseen dependen del tipo de proceso de crecimiento. Por ejemplo, existen QDs incluidos en una matriz amorfa crecidos por descomposición de fase controlada por difusión de soluciones sólidas, QDs crecidos por química coloidal y QDs crecidos sobre un sustrato con diferencias entre parámetros de red por métodos epitaxiales usando el modo Stranski-Krastanov [17, 18].

El crecimiento por el modo Stranski-Krastanov produce la formación espontánea de islas de escala nanométrica, consideradas SAQDs. La formación de los SAQDs está gobernada por la deformación (*strain*) debida a la gran diferencia en los parámetros de red entre sustrato y material constituyente de los QDs. El material minoritario es el que se adapta al parámetro de red del sustrato sin que este último se vea modificado y, como resultado, se obtienen islas pseudomórficas. El crecimiento de estas heteroestructuras puede ser llevado a cabo mediante MBE [19–21], obteniendo *clusters* libres de dislocaciones con tamaños del orden de 10 a 20 nm de anchura y de 1 a 5 nm de altura.

#### 6.1.1. Crecimiento en modo Stranski-Krastanov

Dependiendo de la deformación y de las condiciones de crecimiento (temperatura, presión, velocidad de crecimiento...), a medida que se va depositando material sobre el sustrato, la estructura pasa de formar una capa bidimensional a formar estructuras tridimensionales, obteniendo una estructura compuesta formada por una lámina fina correspondiente a una estructura bidimensional, o WL, más islas con una estructura piramidal o cónica como primera aproximación [22], o SAQDs.



**Fig. 6.1:** Tipos de crecimiento que pueden tener lugar al crecer epitaxialmente heteroestructuras con distinto parámetro de red entre sus componentes: (a) crecimiento bidimensional, (b) crecimiento tridimensional y (c) crecimiento Stranski-Krastanov. Los rectángulos representan el sustrato mientras que los círculos representan los átomos depositados.

El crecimiento Stranski-Krastanov es un proceso de crecimiento intermedio entre el crecimiento bidimensional y tridimensional. Existen materiales que, bajo ciertas condiciones de crecimiento, tienen la tendencia a disponerse sobre el sustrato formando capas homogéneas. Otros, durante el proceso de crecimiento, minimizan su energía elástica si el material depositado se coloca sobre sí mismo, formando estructuras tridimensionales irregulares con formas alargadas. Estas tendencias vienen determinadas por la energía elástica de formación de la estructura, minimizándose en cada caso para que la estructura pueda ser estable. El crecimiento Stranski-Krastanov es un proceso intermedio a los dos anteriores (figura 6.1). En un primer momento, el material que se está depositando consigue minimizar su energía construyendo una estructura homogénea en el espacio de un espesor de algunas capas atómicas. El espesor sigue aumentando hasta llegar al espesor crítico  $L_c$ , en el que la tensión acumulada provoca el comienzo del crecimiento tridimensional. Puesto que el crecimiento está dirigido por la deformación, el espesor crítico en el que se obtiene la transición entre crecimiento 2D y 3D será mayor cuanto menor sea la deformación, y viceversa.

A medida que se va depositando más material y después del comienzo del crecimiento 3D, llega un momento en el que las dimensiones laterales de los QDs alcanzan sus valores máximos y, a partir de entonces, el material se continúa disponiendo tridimensionalmente aumentando la altura de los QDs, pero sin variar considerablemente las dimensiones laterales. El material depositado, además de aumentar el tamaño de los QDs ya existentes, también contribuye a aumentar su número por unidad de superficie (densidad superficial), manteniéndose el espesor de la WL aproximadamente constante e igual al espesor crítico  $L_c$ . Continuando con el depósito, llega un momento en el que la densidad de los QDs no puede seguir aumentando debido a que deja de haber superficie libre y se llega a la saturación de la densidad superficial de QDs. Es entonces cuando comienza el régimen de

coalescencia de los QDs, en el que las estructuras comienzan a superponerse unas sobre otras provocando un descenso en su densidad superficial [23]. Al acabar el depósito, se suelen recubrir los QDs con el mismo material que el sustrato con la finalidad de protegerlos y evitar su deterioro, *capping process*.

La velocidad de deposición, las interrupciones durante el proceso de crecimiento y el tiempo de espera antes de depositar la capa de protección modifican el crecimiento de los QDs ya que influyen sobre el reordenamiento del material. Estudios recientes a cerca de SAQDs de InAs/GaAs realizados por Mukhametzhanov *et al.* [24] han demostrado un crecimiento bimodal cuando se realiza una interrupción en el crecimiento una vez llegado a un depósito de material igual al espesor crítico  $L_c$ . Se observó una distribución de QDs alrededor de dos anchuras diferentes y, con la adición de más material, la separación entre los dos modos de crecimiento se estrechaba transformándose en una distribución aparentemente unimodal.

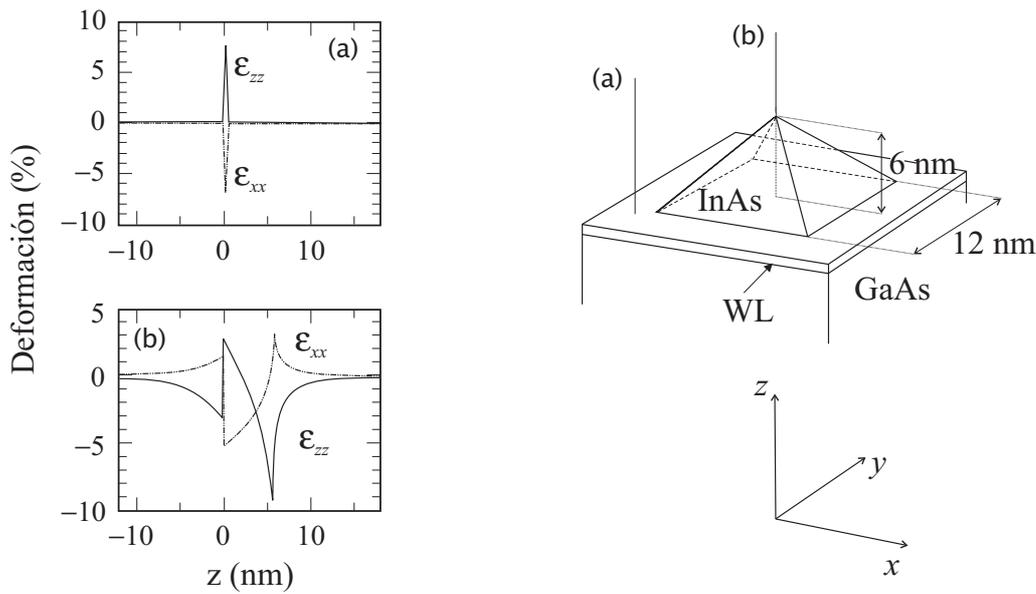
El problema principal asociado al crecimiento Stranski-Krastanov está en la excesiva acumulación de energía elástica. Dependiendo de la deformación a la que están sometidos los QDs, las estructuras acumularán una cierta energía elástica en su interior, que aumentará con la existencia de una capa protectora sobre los QDs. Es evidente que el material del que están constituidos los QDs tenderá a relajarse para reducir su energía elástica y adquirir su disposición propia de *bulk*. Cuando los QDs son demasiado grandes (del orden de 10 ML depositadas para el sistema InAs/GaAs), la energía acumulada es lo suficientemente elevada como para que la estructura se relaje y presente dislocaciones [25], lo que provocará que sus propiedades físicas se vean afectadas. La difusión de los átomos del sustrato hacia los QDs es otro problema importante a la hora de crecer las muestras, ya que provoca la formación de aleaciones [26].

Todas estas tendencias están sujetas a las condiciones de crecimiento aunque, bajo condiciones apropiadas, estas islas de escala nanométrica están aisladas, son coherentes y suficientemente pequeñas como para poder ser consideradas QDs [6]. Además, mediante el modo Stranski-Krastanov se consigue que la distribución de tamaños y formas sea poco dispersiva, de forma que se obtienen propiedades similares en todos los QDs.

Una vez fijadas las condiciones de crecimiento, el tipo de crecimiento únicamente depende de los materiales del sustrato y el depositado, que determinan la deformación causante del crecimiento de los SAQDs.

### 6.1.2. La deformación en *self-assembled quantum dots* formados por InAs/GaAs y $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$

Debido a la diferencia que existe entre los parámetros de red de sustrato y material constituyente de los QDs, en el interior de la WL se crean tensiones y deformaciones. En



**Fig. 6.2:** Distribución de la deformación alrededor y en el interior de un QD [28] para las líneas representadas en el esquema de la derecha: (a) a través de la WL en un punto alejado del QD, línea a, y (b) a lo largo del QD atravesando la punta de la pirámide perpendicularmente al plano de la WL, la línea b. La línea continua corresponde a  $\epsilon_{zz}$  y la línea punteada, a  $\epsilon_{xx}$ .

el crecimiento Stranski-Krastanov, la deformación es la causante de la formación de los QDs y sigue presente una vez formadas las estructuras (WL y QDs). En una capa pseudomórfica, como podría ser la estructura bidimensional formada en las primeras etapas del crecimiento Stranski-Krastanov, la distribución de la deformación es constante en su interior, sin depender del espesor de la capa [27]. Al contrario ocurre cuando se forman QDs, donde la distribución de la deformación en su interior no es uniforme. Mediante cálculos teóricos realizados por Grundmann *et al.* [28] utilizando la teoría del continuo elástico, se ha conseguido determinar la distribución de la deformación de un QD de InAs/GaAs con estructura piramidal de base cuadrada y suponiendo que no existe influencia entre los QDs vecinos. En las figuras 6.2a y 6.2b se presentan las deformaciones relativas paralela,  $\epsilon_{xx}$ , y perpendicular,  $\epsilon_{zz}$ , al plano de la WL a lo largo de dos líneas diferentes [28]. Una de las líneas atraviesa la WL en una zona alejada al QD, figura 6.2a, mientras que la otra atraviesa al QD por la punta de la pirámide perpendicularmente a la base, figura 6.2b. Bajo las hipótesis empleadas por Grundmann *et al.*, se observa que la WL manifiesta una deformación similar a la de una capa pseudomórfica, por lo que la teoría de deformación uniaxial puede ser utilizada para esta estructura y, mediante un cálculo simple, es posible cuantificar la deformación en su interior. En el interior de un QD, la deformación en la base de la pirámide es similar a la encontrada en la WL y cambia de signo y aumenta

**Tabla 6.1:** *Parámetros elásticos de InAs y  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  extraídos de la referencia 29. En las dos últimas columnas se presentan los valores de la deformación para estas estructuras, teniendo en cuenta que se hallan sobre GaAs ( $a_{\text{GaAs}} = 5.65 \text{ \AA}$ ).*

	$a$ (Å)	$C_{11}$ ( $\times 10^{11}$ dyn/cm <sup>2</sup> )	$C_{12}$ ( $\times 10^{11}$ dyn/cm <sup>2</sup> )	$\varepsilon_{xx}$ (%)	$\varepsilon_{zz}$ (%)
InAs	6.06	8.329	4.526	-7.0	7.5
$\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$	5.86	10.105	4.953	-3.6	3.5

a medida que el valor de la altura crece y se aproxima a la punta de la pirámide. La deformación permanece invariable respecto a los cambios de tamaño del QD, pero no a los cambios en su forma [28]. Por tanto, las variaciones en la cantidad de depósito pueden provocar variaciones en la densidad superficial y en la relación de tamaños entre base y altura y causar así modificaciones en la distribución de la deformación.

Teniendo en cuenta que puede ser aplicada la teoría uniaxial para el cálculo de la deformación en el interior de la WL, la deformación  $\varepsilon_{xx}$  acumulada en el plano de la WL puede ser calculada mediante la expresión

$$\varepsilon_{xx} = -\frac{a_{\text{WL}} - a_{\text{sustrato}}}{a_{\text{sustrato}}} , \quad (6.1)$$

siendo  $a_{\text{sustrato}}$  y  $a_{\text{WL}}$  los parámetros de red del sustrato y material depositado cuando no están sometidos a tensiones externas.

Para la componente perpendicular al plano definido por la WL, la deformación  $\varepsilon_{zz}$  resulta ser

$$\varepsilon_{zz} = -2\frac{C_{12}}{C_{11}}\varepsilon_{xx} , \quad (6.2)$$

donde  $C_{ij}$  son los coeficientes de deformación elástica.

Considerando el sustrato de GaAs y el material de la WL, InAs y  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ , la deformación en el plano de la WL es del  $-7.0\%$  para la WL de InAs y del  $-3.6\%$  para la WL de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ , y la deformación en el plano perpendicular a la WL es de  $7.5\%$  y  $3.5\%$  para las WL de InAs y  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ , respectivamente (ver tabla 6.1). Cabe destacar que de acuerdo con las definiciones de las respectivas deformaciones, una deformación en el plano de la WL negativa corresponde a una tensión biaxial compresiva. La deformación calculada en las heteroestructuras formadas por InAs/GaAs es el doble que en las formadas por  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ . Por lo tanto, el espesor crítico  $L_c$  en el InGaAs ha de ser, en primera aproximación, el doble que para el InAs. Este comportamiento ha sido comprobado experimentalmente en estudios anteriores sobre estos sistemas [6].

La distribución de la deformación en QDs formados por InGaAs/GaAs no ha sido determinada. Puesto que la distribución de la deformación en la WL de InGaAs experimenta una reducción a la mitad respecto al caso del InAs, en primera aproximación es de esperar una distribución de la deformación en el interior del QD proporcional a la observada en los QDs de InAs/GaAs, a pesar de que los tamaños de WL y QDs son diferentes en los dos sistemas, tal y como veremos a lo largo de esta sección.

### 6.1.3. Morfología de *self-assembled quantum dots* formados por InAs/GaAs y In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As/GaAs

Los estudios de caracterización estructural realizados hasta la fecha inducen a tratar los SAQDs, en primera aproximación, como próximos a formas piramidales, cónicas, tronco-piramidales o tronco-cónicas. Mediante cálculos teóricos basados en la minimización de la energía superficial se ha determinado la estructura de los QDs, mostrando un buen acuerdo con los datos obtenidos experimentalmente [22].

Para estudiar la morfología de los SAQDs de InAs/GaAs y In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As/GaAs, se han crecido muestras en las que no se ha depositado una capa de protección de GaAs a fin de poder caracterizarlas por medio de AFM. Así, se han estudiado por medio de AFM las muestras de  $L = 1.8$  ML de InAs/GaAs y  $L = 3.7$  ML y  $L = 5.8$  ML de In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As/GaAs.

#### Detalles experimentales del crecimiento

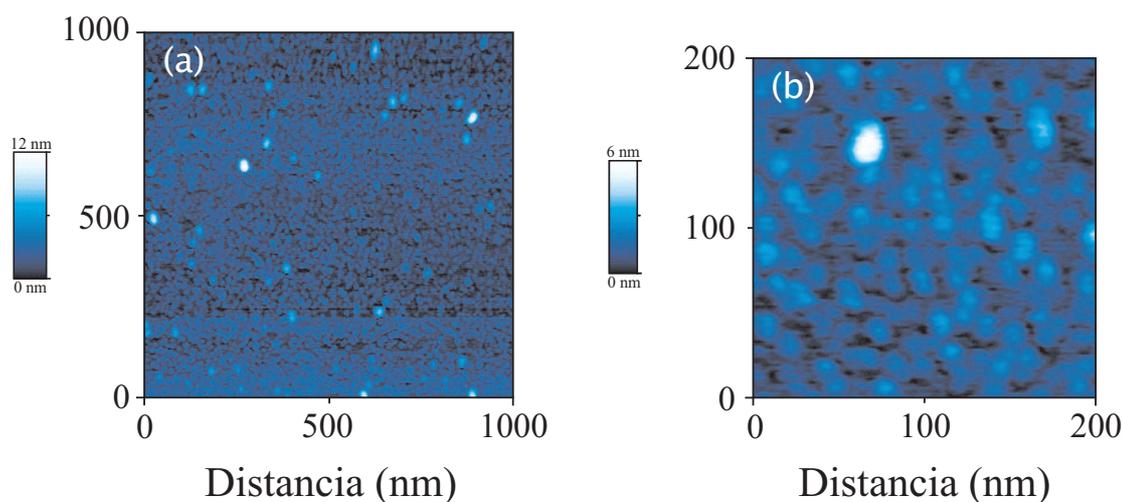
Las muestras de SAQDs de InAs/GaAs y In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As/GaAs que se han utilizado para la realización de las medidas de AFM han sido crecidas mediante MBE sobre sustratos de GaAs con orientación cristalográfica (100) bajo el modo Stranski-Krastanov. Para el crecimiento de las muestras, los sustratos de GaAs fueron calentados para eliminar el óxido superficial de la base. Posteriormente, una capa de  $0.7 \mu\text{m}$  de GaAs fue depositada, siendo las primeras  $0.2 \mu\text{m}$  crecidas a  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  y las restantes  $0.5 \mu\text{m}$ , a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Antes de la deposición de InAs o InGaAs, hubo una interrupción en el crecimiento mientras la temperatura del sustrato se reducía hasta  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se ha crecido una muestra de InAs/GaAs con un depósito de InAs de  $L = 1.8$  ML y dos muestras de In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As/GaAs con depósitos de In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As de  $3.7$  ML y  $5.8$  ML, respectivamente. Durante el crecimiento de las capas, se monitorizó el proceso mediante la difracción de electrones, comprobando así la transición entre crecimiento bidimensional y tridimensional.

Para las condiciones de crecimiento utilizadas, no han sido observados efectos de difusión apreciables de átomos de Ga desde el sustrato a la capa, o viceversa [26], de forma que los efectos de formación de aleaciones ternarias pueden considerarse despreciables.

Imágenes de microscopía de fuerzas atómicas de *self-assembled quantum dots* formados por InAs/GaAs y  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$

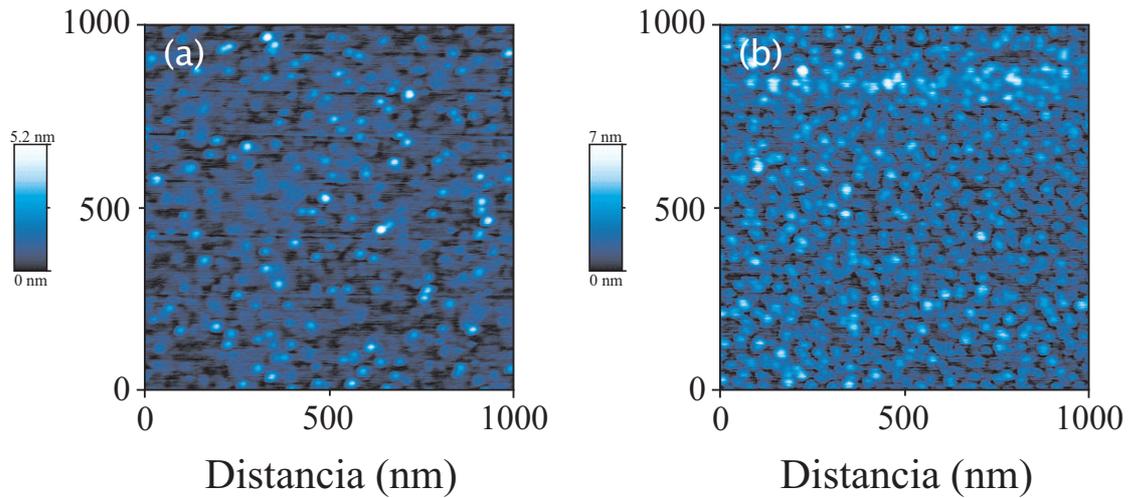
La figura 6.3 presenta imágenes de AFM de la muestra de SAQDs formados por InAs/GaAs con  $L = 1.8$  ML. En la figura 6.3a se puede observar la homogeneidad de la distribución de tamaños de QDs sobre la WL. La ampliación de la imagen, figura 6.3b, confirma dicha homogeneidad. En cuanto a la forma, las imágenes muestran estructuras con bases aparentemente circulares, por lo que los QDs pueden ser considerados cónicos. A partir de las imágenes de AFM se ha determinado una densidad de  $2 \times 10^{11}$  QDs/cm<sup>2</sup>, con una longitud media de base de los QDs de 16 nm y una altura media de 1.6 nm.

A partir de los datos acerca de la densidad y tamaño de los QDs extraídos de las imágenes de AFM y considerando que los QDs disponen de una base circular, podemos calcular el factor de empaquetamiento de los QDs (relación entre superficie de QD y superficie total). Para la muestra de InAs con  $L = 1.8$  ML obtenemos que, aproximadamente y en promedio, el 40% de la superficie está recubierta por QDs, mientras que el resto está compuesto por una fina capa de estructura bidimensional.



**Fig. 6.3:** Imágenes de AFM para la muestra SAQDs de InAs/GaAs con  $L = 1.8$  ML a escala (a)  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  y (b)  $0.2 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$ . La gama de grises muestra la distribución en alturas, correspondiéndose con la leyenda situada a la izquierda de cada imagen. El origen de alturas se sitúa sobre la WL.

La figura 6.4a presenta la imagen de AFM de la muestra de InGaAs con  $L = 3.7$  ML. En esta muestra existen dos distribuciones de QDs con tamaños similares, donde se observa la existencia de QDs con alturas entre 4 y 5 nm y QDs con alturas alrededor de 2 nm, a pesar de que la altura media es de 2.2 nm. Las bases de los QDs son circulares, sin observar distribuciones de radios diferentes, de forma que la longitud media de base



**Fig. 6.4:** Imágenes de AFM a escala  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  para las muestra de SAQDs de InGaAs/GaAs con (a)  $L = 3.7$  ML y (b)  $L = 5.8$  ML. La gama de grises muestra la distribución en alturas, correspondiéndose con la leyenda situada a la izquierda de la imagen. El origen de alturas se sitúa sobre la WL.

es de 36 nm. La densidad superficial es elevada, presentando  $4.5 \times 10^{10}$  QDs/cm<sup>2</sup>.

La figura 6.4b presenta la imagen de AFM de la muestra de InGaAs con  $L = 5.8$  ML. En esta figura podemos ver como la densidad de QDs ha aumentado significativamente respecto a la muestra anterior, donde pueden observarse zonas en las que la acumulación de QDs es tan elevada que llegan a superponerse unos sobre otros. La distribución de QDs presente en esta muestra revela una densidad media de  $1.5 \times 10^{11}$  QDs/cm<sup>2</sup>, de longitud media de base de 28 nm y altura media de 2.4 nm. Suponiendo bases circulares, el recubrimiento de QDs sobre dicha muestra resulta ser del 92%. Mediante la hipótesis de bases circulares, hemos calculado el empaquetamiento máximo posible de los QDs.

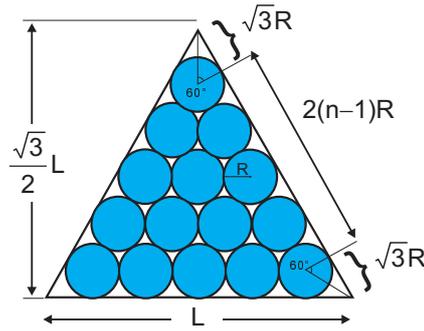
Consideremos una superficie finita triangular llena de QDs idénticos y distribuidos de forma que tengamos el máximo número de ellos en su interior (figura 6.5). La superficie interior recubierta por los QDs vendrá dada por la expresión

$$\sum_i A_i = \frac{n(n+1)}{2} \pi R^2 \quad , \quad (6.3)$$

donde  $A_i$  y  $R$  son la superficie y el radio de cada QD y  $n$  es el número de QDs que hay en cada lado del triángulo. La superficie total del triángulo es simplemente:

$$A_T = \frac{\sqrt{3}}{4} R^2 \left[ 12 + 4(n-1)^2 + 8\sqrt{3}(n-1) \right] \quad , \quad (6.4)$$

Realizando el cociente entre estos dos resultados y haciendo tender el lado del triángulo



**Fig. 6.5:** Detalle de la estructura teórica considerada para la realización del cálculo del empaquetamiento superficial máximo. Los círculos representan las bases de los QDs.

a infinito (i.e.,  $n \rightarrow \infty$ ), se obtiene el resultado

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum A_i}{A_T} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 91 \% . \quad (6.5)$$

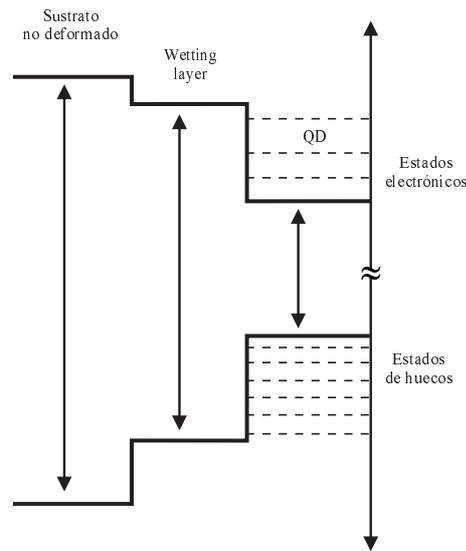
El recubrimiento máximo es del 91%. Por consiguiente, teniendo en cuenta que según las medidas de AFM realizadas, la muestra con mayor depósito de InGaAs tiene un recubrimiento de un 92%, podemos considerar que esta muestra ha alcanzado el empaquetamiento máximo y está al límite del régimen de saturación.

Comparando los espesores necesarios para conseguir densidades superficiales de QDs del mismo orden en los QDs de InAs y In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As crecidos sobre GaAs,  $L = 1.8$  ML y  $L = 5.8$  ML, respectivamente, se observa como la deformación en ambos sistema desempeña un papel importante en el crecimiento de los QDs. Ello provoca que, para muestras con densidades superficiales del mismo orden, las dimensiones de los QDs de InGaAs sean superiores a las de los QDs de InAs, aumentando la diferencia para sus dimensiones laterales.

## 6.2. Niveles electrónicos en *self-assembled quantum dots* formados por InAs/GaAs y In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As/GaAs

La fotoluminiscencia es una técnica que se basa en el análisis de las recombinaciones radiativas de pares electrón-hueco excitados previamente. La excitación de electrones se lleva a cabo por medio de fotones, creando de esta forma una distribución de electrones en estados excitados fuera del equilibrio que se desexcitan a través de distintos caminos energéticos posibles, algunos de ellos no radiativos y otros radiativos, siendo los fotones generados por estos últimos los que se recogen y se analizan espectralmente.

Para QDs de InAs/GaAs, debido a que los QDs se hallan en el interior de otras estructuras con un *gap* mayor (GaAs / WL / QDs de InAs / GaAs), la alineación de bandas



**Fig. 6.6:** Estructura esquemática de los niveles electrónicos de un SAQD. Los estados electrónicos están situados en un pozo de potencial proveniente del sustrato y la WL que los rodean.

da lugar a un pozo de potencial situado en los QDs tal y como muestra el esquema de la estructura de niveles electrónicos de la estructura cuántica y su entorno de la figura 6.6. Las dimensiones espaciales que presentan los QDs son lo suficientemente pequeñas como para que los efectos cuánticos del confinamiento de electrones en el pozo de potencial sean apreciables. Debido al confinamiento existente, en los QDs se localizan los pares electrón-hueco de las estructuras vecinas (sustrato y WL) y, como resultado, la emisión luminiscente en estas estructuras es muy elevada [14]. Debido a las dimensiones del pozo, únicamente estarán permitidas las funciones de onda que tengan un vector determinado del espacio recíproco  $\mathbf{k}$ , imponiendo restricciones sobre las energías permitidas en su interior. En consecuencia, se pierde la estructura de bandas, y se obtiene una estructura de niveles electrónicos discretos similar a la existente en los átomos [30].

En esta sección se estudian los estados electrónicos de los QDs y, en particular, de los sistemas SAQDs de InAs/GaAs y  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ . Para ello se han utilizado unas muestras similares a las estudiadas en la sección anterior, incluyendo un amplio rango de cantidades de depósito  $L$ . El estudio nos permitirá garantizar la existencia de QDs en las muestras que posteriormente serán utilizadas en la siguiente sección para realizar el estudio de los fonones en estos sistemas cuánticos.

### 6.2.1. Estados electrónicos de *self-assembled quantum dots* formados por InAs/GaAs y In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As/GaAs

En primera aproximación, un QD puede ser considerado como un pozo de potencial. Consideremos entonces, un pozo unidimensional de anchura  $b$  y altura de barrera  $V_0$ . La ecuación de Schrödinger para este sistema es

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \phi(x) = E\phi(x) \quad , \quad (6.6)$$

donde  $m^*$  es la masa efectiva de los electrones (o huecos) en los QDs y muestra la influencia del potencial periódico de la red. El potencial  $V(x)$  toma los valores de 0 para  $|x| \leq b/2$  y  $V_0$  para  $|x| > b/2$ .

Resolviendo la ecuación 6.6 se obtienen estados permitidos confinados en el pozo para energías que son solución de la ecuación trascendente

$$\tan \left( \frac{\sqrt{2m^*E}}{\hbar} b \right) = 2 \frac{\sqrt{E(V_0 - E)}}{2E - V_0} \quad , \quad (6.7)$$

y un continuo de estados para energías superiores a  $V_0$  con función de onda de tipo onda plana. Los estados confinados solución de la ecuación 6.7 presentan una distancia energética entre los distintos niveles excitados que va aumentando a medida que los niveles aumentan su estado de excitación. Si los QDs se consideran como pozos infinitos ( $V_0 \rightarrow \infty$ ), es posible resolver de forma analítica la ecuación 6.6 y se obtienen niveles electrónicos de energía

$$E = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* b^2} \quad , \quad n \in \mathbb{N} \quad , \quad (6.8)$$

los cuales se disponen con una separación cuadrática al aumentar la energía de los estados confinados. Para este caso en particular y suponiendo una misma estructura, los distintos niveles electrónicos únicamente dependen de las dimensiones espaciales del pozo, de forma que al aumentar la dimensión espacial  $b$ , la separación entre niveles disminuye como consecuencia de la reducción del confinamiento electrónico en estas estructuras. Podemos considerar, en primera aproximación, que la estructura electrónica de un QD vendrá determinada por las dependencias anteriores.

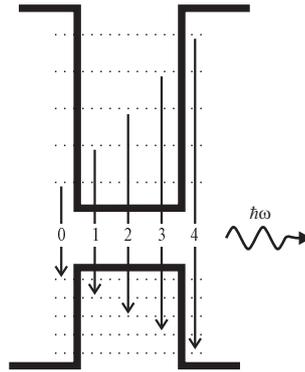
Por otra parte, el número de estados confinados depende tanto del ancho del pozo como de su altura, incrementándose con el aumento de las dimensiones de la barrera aunque siempre existirá un estado permitido como mínimo. Así, cuando el efecto del confinamiento es mayor (reducción de las dimensiones espaciales del pozo y aumento de la barrera energética), los estados de los QDs tienden a separarse en energía, dando lugar a que las transiciones entre ellos sean más energéticas. Fijadas las dimensiones espaciales, el número de estados confinados de un QD depende de la barrera de potencial de confinamiento, y

viene determinado por la distancia energética entre los niveles fundamentales de WL y QD. Para los huecos, debido a que su masa efectiva es mayor que la de los electrones, la separación energética entre niveles confinados es menor y, por tanto, el número de estados confinados puede ser mayor [31]. Para un sistema dado, como pueden ser SAQDs de InAs/GaAs, los tamaños de los QDs presentan un aumento con la cantidad de material depositado  $L$  y, como consecuencia, sus estados electrónicos se acercarán al fondo de la banda, pero sin que el sustrato ni la WL presenten ninguna modificación estructural o electrónica. Como resultado, para un mismo sistema, la única variable libre que afecta al confinamiento electrónico es el tamaño de los QDs.

En resumen, la posición energética de los estados electrónicos y de huecos en los QDs está fuertemente condicionada tanto al tipo de material como a la deformación a la que está sometida la estructura (el entorno que encuentra) [9], a la temperatura [10] y a sus dimensiones y geometría [11], produciendo variaciones en el número de estados confinados, aunque cada QD por separado presenta unos niveles energéticos bien definidos [12, 32, 33].

Mediante la fabricación de QDs a partir de interdifusión térmica inducida por láser de una estructura bidimensional, ha podido ser observado por PL y PLE la emisión de un único QD de 450 nm de lado [32]. Más recientemente, a partir de procesos litográficos, ha sido posible aislar regiones de hasta  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  en muestras de SAQDs formados por InAs/GaAs con tamaños similares a los estudiados en este capítulo. Mediante la realización de medidas de micro-fotoluminiscencia en dichas regiones, pudieron ser observadas transiciones electrónicas bien definidas procedentes de un número muy reducido de QDs, con picos asociados de anchuras a media altura del orden de 0.1 meV [33]. Al realizar medidas en los dominios del orden de  $5000 \times 5000 \text{ nm}^2$  sobre las muestras (o, lo que es equivalente, mediante macro-fotoluminiscencia), se observa un pico asociado a estas estructuras que es el resultado de la superposición de las emisiones del conjunto de QDs que participan en el proceso [12, 33]. La anchura del pico de PL (típicamente de unos 50 meV) proporciona una estimación de la homogeneidad de la distribución de los QDs [6]. Es por ello que es posible observar mediante luminiscencia la formación de SAQDs simplemente con un estudio de la anchura del pico resultante, el factor de intensidad y su posición, ya que las emisiones de la WL tienen lugar a energías mayores, presentan una variación con el espesor conocida [34] y la anchura del pico de emisión es un orden de magnitud menor [35].

Hay que tener en cuenta que una distribución simétrica de tamaños no da lugar a una distribución de emisión simétrica en energías, debido a que la relación entre la energía de las emisiones y el tamaño de los QDs no es lineal, tal como muestra la aproximación del QD como un pozo cuántico. Recientemente, se ha logrado fabricar estructuras de SAQDs con dispersión en tamaños que han dado lugar a picos de emisión con anchuras



**Fig. 6.7:** Esquema de las transiciones electrónicas radiativas posibles entre niveles electrónicos de un SAQD. Las recombinaciones únicamente son posibles cuando los electrones y huecos se hallan en el mismo estado de excitación.

de 25 meV [24]. También fueron observados dos picos asociados al crecimiento de dos distribuciones de QDs de tamaños diferentes, que muestran la influencia del tamaño de los QDs en la energía de las emisiones.

Asimismo, la desexcitación radiativa de los pares electrón-hueco previamente excitados sigue reglas de selección, de forma que no pueden darse entre niveles cualesquiera, siendo solamente posibles las transiciones entre niveles electrónicos y de huecos en el mismo estado de excitación, tal y como se presenta en el esquema de la figura 6.7. Este efecto fue observado por Schmidt *et al.* [11] en SAQDs formados por InAs/GaAs. La eficiencia para las posibles transiciones radiativas disminuye cuando es posible la relajación de portadores a un nivel inferior por medio del acoplamiento de un múltiplo de un fonón, por lo que el tiempo de vida media de los estados electrónicos viene condicionado por la energía de las vibraciones de cada estructura. Es preciso que se conserve la energía para que se puedan dar estas transiciones no radiativas a niveles más bajos, siguiendo la relación

$$\Delta E_{xy,e} + \Delta E_{xy,h} = nE_{fonón} \quad , \quad n \in \mathbb{N} \quad , \quad (6.9)$$

donde  $\Delta E_{xy,e}$  y  $\Delta E_{xy,h}$  son la diferencia energética entre los estados iniciales y finales de electrones y huecos, respectivamente. Puesto que la posición energética de los niveles electrónicos en un QD es muy sensible a los cambios de tamaño, la disminución de la eficiencia de unas transiciones para aumentar otras sólo puede ocurrir en los QDs que presenten una diferencia entre transiciones muy concreta, justamente la de un múltiplo de un fonón. A este efecto de desexcitación selectiva a niveles más bajos mediante fonones se le conoce por el nombre de efecto cuello de botella, *bottleneck effect*. Mediante dicha característica intrínseca de los QDs, se han podido estimar indirectamente las energías propias de los fonones de QDs gracias a la relajación de portadores vía fonones a través

de medidas basadas en técnicas de fotoluminiscencia (PL, RPL y PLE) [11, 15, 16, 28, 34, 36, 37].

### 6.2.2. Medidas de Fotoluminiscencia

Se han utilizado muestras de SAQDs de InAs/GaAs y  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$  para estudiar su transiciones radiativas mediante medidas de PL y poder asegurar la existencia de QDs en todas las muestras mediante esta técnica no destructiva. En esta sección se presenta la caracterización por medio de PL de las muestras que han sido utilizadas para el estudio de los fonones en la siguiente sección.

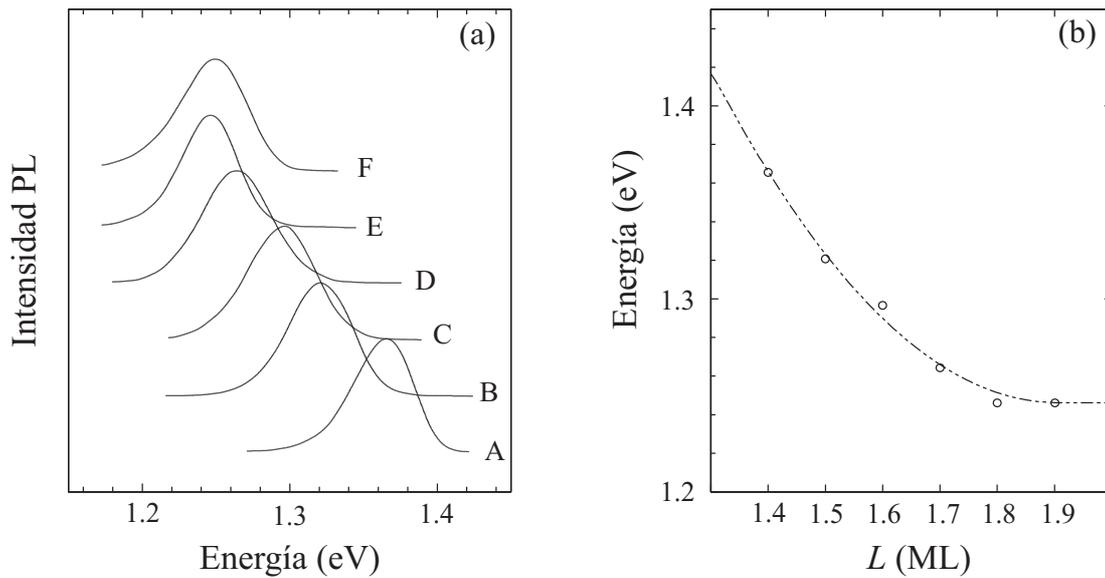
#### Detalles experimentales

Se han utilizado muestras de SAQDs de InAs/GaAs y  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$  con espesores de  $L = 1.4$  a  $1.9$  ML a intervalos de  $0.1$  ML para las muestras de InAs, y espesores de  $L = 3.7$  ML y  $5.8$  ML para las muestras de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ . El crecimiento de las muestras de SAQDs de InAs/GaAs y  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$  se ha realizado de la misma forma que el crecimiento de las muestras estudiadas en la sección anterior, a excepción de la adición de una capa de protección de  $25$  nm de GaAs sobre los QDs crecidos a  $450$  °C. Tanto para las muestras de InAs/GaAs como para las dos muestras de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$  de las que se dispone, se observa la formación de QDs en todas ellas [6]. Para las condiciones de crecimiento utilizadas, no se han observado efectos de difusión de átomos de Ga desde el sustrato o la capa de apreciables [26], de forma que los efectos de formación de aleaciones ternarias pueden considerarse despreciables.

Las medidas de PL fueron adquiridas a  $5$  K de temperatura en el intervalo de energías comprendido entre  $1.2$  y  $1.4$  eV. Como fuente de excitación se utilizó la línea  $514.5$  nm de un láser de  $\text{Ar}^+$  cuya energía es superior a los correspondientes *gaps* del InAs y  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  y presenta una absorción pequeña para el GaAs [38]. La densidad de potencia utilizada fue de  $P \approx 30$  W/cm<sup>2</sup> con el fin de observar únicamente la transición fundamental. El uso de mayores densidades de potencia podría resultar en una población apreciable de los posibles estados excitados y, en consecuencia, la observación de transiciones de orden superior [11].

#### Resultados y discusión

Los espectros de PL obtenidos para las muestras de InAs/GaAs se muestran en la figura 6.8a. Se puede observar una sola banda ancha asociada a los QDs para cada uno de los espesores depositados correspondiente a la recombinación de portadores en el nivel fundamental. El pico de PL muestra un desplazamiento desde  $1.37$  eV para la muestra de



**Fig. 6.8:** (a) Espectros de PL a  $T = 5$  K,  $\lambda_{\text{exc}} = 514.5$  nm,  $P = 30$  W/cm<sup>2</sup> para la serie de muestras de SAQDs de InAs/GaAs con capa de protección de GaAs, donde los espectros (A), (B), (C), (D), (E) y (F) corresponden a las muestras  $L = 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8$  y  $1.9$  ML, respectivamente. En (b) se observa el desplazamiento hacia energías menores del pico de PL al aumentar el espesor de la capa de InAs. La línea discontinua es simplemente una guía visual.

1.4 ML hasta 1.25 eV para la muestra 1.9 ML atribuido al confinamiento de los electrones (y huecos) en los QDs tal y como se muestra en la figura 6.8b. En la tabla 6.2 se resumen valores que pueden extraerse de la figura 6.8a, tales como la posición central de los picos de PL, su semianchura y anchura total.

El desplazamiento de los picos de PL hacia energías mayores a medida que disminuye el número de monocapas es debido a la disminución del tamaño de los QDs. En las muestras con menor depósito de InAs, el tamaño de los SAQDs es menor y el efecto del confinamiento es mayor, por lo que las energías de las transiciones radiativas son mayores. Ocurre lo contrario en las muestras con mayor cantidad de depósito, donde se tiene una distribución de QDs de tamaños mayores y, por tanto, el confinamiento electrónico es menor. Para este último caso, los niveles energéticos de los electrones y huecos se encuentran más cerca del fondo de la banda y la energía de la transición es menor. A medida que el espesor va aumentando, se observa una tendencia a la saturación y a mostrar variaciones en la posición central cada vez menores [34] tal y como se observa en la figura 6.8b. Este desplazamiento nos muestra un creciente y progresivo aumento en el tamaño de los QDs a medida que se acerca a su densidad superficial máxima.

Analizando la anchura del pico de la emisión de PL a media altura, se puede ver

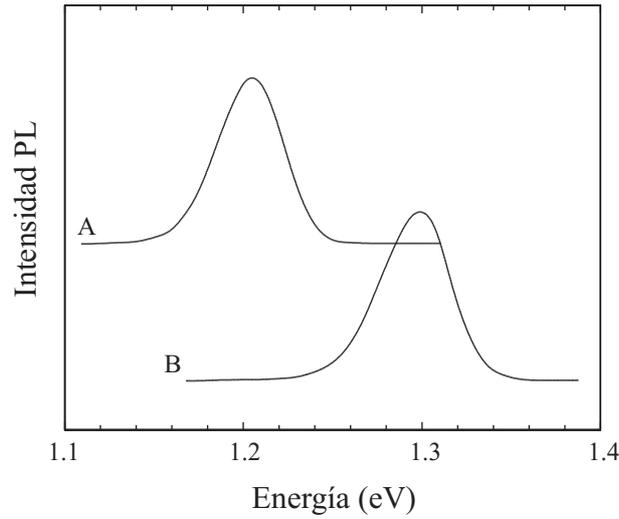
**Tabla 6.2:** Energías  $E_0$ , semianchuras a media altura por las partes de alta energía  $\Gamma_h$  y baja  $\Gamma_l$  y anchura total  $\Gamma$  de las emisiones de PL de los SAQDs de InAs/GaAs para cada espesor  $L$ .

$L$ (ML)	$E_0$ (eV)	$\Gamma_l$ (meV)	$\Gamma_h$ (meV)	$\Gamma$ (meV)
1.4	1.37	26.28	21.54	47.72
1.5	1.32	26.30	25.05	51.35
1.6	1.30	29.35	24.65	54.00
1.7	1.26	28.39	25.81	54.20
1.8	1.25	23.84	21.43	45.27
1.9	1.25	28.49	25.32	53.81

como se mantiene aproximadamente constante y alrededor de unos 50 meV para todas las muestras de esta serie. Esta anchura típica del pico de PL es un orden de magnitud superior a la de la WL (del orden de 5 meV) [35]. El ensanchamiento del pico de emisión, como ya se dijo anteriormente, es debido a la existencia de QDs con una cierta distribución de tamaños, que dan lugar a un pico de fotoluminiscencia que es superposición de las emisiones procedentes de los distintos QDs.

En ninguna de las muestras puede observarse la aparición de la transición electrónica originada en la WL debido a que los pares electrón-hueco situados en su interior son capturados por el pozo de potencial que presentan los QDs, donde se recombinan radiativamente. Por tanto, la emisión de PL de los QDs aumenta sensiblemente a expensas de la reducción de eficiencia de luminiscencia de la WL. Para densidades de QDs suficientemente grandes, la emisión de PL viene dominada por la recombinación en los QDs [39]. Según los valores publicados con anterioridad, la emisión de la WL varía de 1.48 eV para  $L = 0.8$  ML hasta 1.44 eV para  $L = 1.4$  ML [35], por lo que la emisión de la WL se sitúa a energías mayores que la correspondiente a los SAQDs que disponemos. Consecuentemente, el pico de PL observado en las muestras únicamente puede proceder de los QDs, por lo que las medidas de PL corroboran que todas las muestras analizadas contienen QDs, y el tamaño crítico para la formación de QDs en el sistema InAs/GaAs es  $L_c \leq 1.4$  ML. Es necesario decir que las energías de emisión de la WL obtenidas de la literatura han de ser tomadas como una estimación de la energía de emisión de la WL para las muestras aquí estudiadas, puesto que tanto el espesor de la WL como el tamaño y la densidad de los QDs dependen fuertemente de las condiciones de crecimiento y, a su vez, determinan el espectro de PL.

El análisis de la amplitud de los picos de PL obtenidos revela la existencia de una asimetría en las emisiones de fotoluminiscencia, mostrando mayor anchura por el lado



**Fig. 6.9:** Espectros de PL a  $T = 5$  K,  $\lambda_{\text{exc}} = 514.5$  nm,  $P = 30$  W/cm<sup>2</sup> para las muestras In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As/GaAs QDs, donde (A) y (B) corresponden a los espectros de las muestras 5.8 ML y 3.7 ML, respectivamente.

**Tabla 6.3:** Energías  $E_0$ , semianchuras a media altura por las partes de alta energía  $\Gamma_h$  y baja  $\Gamma_l$  y anchura total  $\Gamma$  de las emisiones de PL de las muestras de SAQDs de In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As/GaAs para cada espesor  $L$ .

$L$ (ML)	$E_0$ (eV)	$\Gamma_l$ (meV)	$\Gamma_h$ (meV)	$\Gamma$ (meV)
3.7	1.30	27.40	19.56	46.96
5.8	1.21	23.38	19.84	43.22

correspondiente a las bajas energías. La magnitud de dicha asimetría es un índice de la heterogeneidad de la distribución de tamaños de los QDs en cada muestra. Así, la muestra con 1.8 ML es la que presenta una mayor homogeneidad en la distribución de tamaños de los QDs.

La figura 6.9 muestra los espectros de PL obtenidos de las muestras de SAQDs de In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As. Se tiene un comportamiento similar al del InAs con la cantidad de material depositado. En los espectros se observa una única característica de emisión para cada una de las muestras que se desplaza hacia energías menores conforme mayor es  $L$ . El pico de emisión de la muestra con  $L = 3.7$  ML está centrado a 1.30 eV mientras que el correspondiente a la muestra con  $L = 5.8$  ML se sitúa a 1.21 eV, siendo sus amplitudes de alrededor de 45 meV. En comparación al pico de luminiscencia de la WL, las energías de emisión de ambas muestras son sensiblemente inferiores y sus amplitudes superiores [6], corroborando la formación de QDs en las muestras estudiadas.

Las dos muestras presentan un pico de luminiscencia con una asimetría apreciable, como ocurría con las muestras de SAQDs de InAs/GaAs. La emisión de la muestra con  $L = 5.8$  ML es la que presenta una menor asimetría y, por tanto, es la que presenta una mayor homogeneidad de tamaños de los QDs, tal y como mostraron las imágenes de AFM. Las medidas de PL que se han realizado, conjuntamente con las imágenes de AFM, demuestran la presencia de QDs en las muestras analizadas, y el espesor crítico de la transición entre crecimiento bidimensional y tridimensional en el sistema  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$  debe ser  $L_c \leq 3.7$  ML.

### 6.3. Fonones en *self-assembled quantum dots* formados por InAs/GaAs

En las secciones anteriores han sido estudiadas las propiedades estructurales y electrónicas de los SAQDs formados por  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sobre GaAs. Dichas propiedades han sido extensamente estudiadas por otros autores en diversos sistemas [14]. En cambio, los pocos artículos experimentales publicados hasta la fecha sobre dispersión inelástica de luz no proporcionan una explicación satisfactoria de sus propiedades vibracionales. Cálculos teóricos de la distribución de la deformación en SAQDs han predicho un desplazamiento hacia frecuencias mayores en la energía de los fonones de los SAQDs respecto a los fonones de la WL correspondiente [28]. Tal como hemos explicado en la sección anterior, las medidas de PL y PLE permiten distinguir entre las transiciones radiativas originadas en los QDs y las procedentes de la WL. En cambio, los trabajos basados en dispersión inelástica de luz no presentan una evidencia que esclarezca la procedencia de los modos observados, que podrían ser originados tanto en la WL como en los mismos QDs.

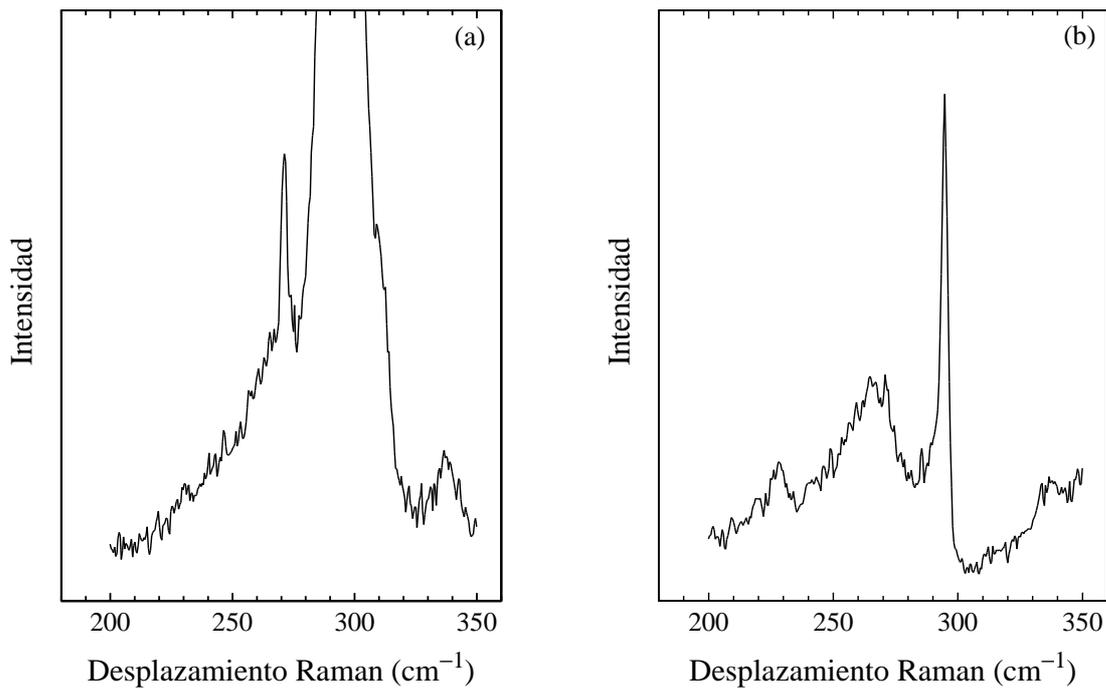
Han sido ampliamente estudiados los diferentes mecanismos de relajación de portadores de carga excitados de los QDs en los que están involucrados fonones [11, 15, 28, 34, 36, 37]. Tal como hemos explicado anteriormente, estos estudios muestran que la relajación de portadores aumenta cuando la separación de los niveles energéticos de los QDs coincide con un múltiplo entero de la energía de un fonón del mismo QD [28, 36, 37]. Recientemente se ha demostrado que la localización de los excitones en SAQDs aumenta la interacción excitón–fonón LO [16]. Por lo tanto, el conocimiento de los fonones de los QDs es un tema importante no sólo para la comprensión de la física fundamental de los sistemas de dimensión cero, sino también para sus posteriores aplicaciones en dispositivos. A pesar de que la dependencia de la energía de las transiciones electrónicas con el tamaño de los QDs ha sido bien establecida en estos trabajos, la energía de los fonones de los QDs ha sido considerada independiente del tamaño. Sin embargo, Steer *et al.* [36] encontraron dos valores diferentes para la energía del fonón fundamental de QDs de InAs/GaAs deducidas

mediante experimentos de PLE en dos muestras con distribuciones de tamaños de QDs diferentes. Este hecho se explicó como consecuencia de la observación de dos fonones distintos con distinta energía, o bien, en base a un único fonón cuya energía dependía del tamaño de los QDs.

Fonones en diferentes sistemas de SAQDs han sido estudiados mediante dispersión Raman. Un estudio por medio de espectroscopia Raman de SAQDs sin capa de protección formados por (In,Ga,Al)Sb sobre GaAs reveló la existencia de picos adicionales sobre el espectro de GaAs, asignados a fonones procedentes de los QDs, aunque la ausencia de señal Raman de la WL se atribuyó a su rápida oxidación [40]. En sistemas SAQDs formados por InAs sobre InP, Groenen *et al.* [41] observaron picos Raman diferentes en las polarizaciones paralela y cruzada que fueron asignados a QDs y WL, respectivamente. Sin embargo, esta asignación no se justifica en el trabajo y no se explica la ausencia de señal procedente de los QDs en polarización cruzada. En otro trabajo, para incrementar el pequeño volumen de dispersión, se estudiaron QDs de InP sobre InGaP haciendo uso de la configuración *forward scattering* dentro de una geometría de guía de ondas donde los QDs se hallaban incluidos entre dos *cladding layers* de InAlP [42]. Se realizaron medidas de dispersión Raman resonante realizadas en el plano de la guía de ondas, que mostraron un pico adicional entre los modos ópticos tipo InP y GaP, atribuido a contribuciones de los fonones de los QDs de InP y de la matriz de InGaP.

Hasta el momento, solamente dos estudios de fonones en SAQDs de InAs/GaAs se han realizado con espectroscopia Raman [43, 44]. Fueron detectados tres modos entre el TO y LO del GaAs mediante el uso de una energía de excitación cercana a la transición electrónica  $E_0 + \Delta_0$ , siendo asignados a modos de interficie tipo GaAs localizados en los extremos de los QDs [43]. Basado en la asignación de estos modos de interficie, el mismo grupo publicó un estudio topológico de los QDs [44]. En la región de frecuencias de los fonones ópticos del InAs, dos modos extremadamente débiles de intensidad fueron detectados y asignados a los fonones LO y TO de los QDs [43].

Por consiguiente, la cuestión de la procedencia de los fonones observados no ha sido todavía resuelta. Uno de los principales objetivos de este capítulo es dilucidar la procedencia de fonones originados en la estructura WL-QDs. Para ello, hemos realizado un estudio Raman de SAQDs formados por InAs/GaAs. Asimismo, se ha realizado un estudio preliminar en muestras de SAQDs formados por  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$  para poder observar la influencia de la disminución de la deformación sobre sus modos vibracionales. Cabe destacar que hasta el presente no existe ningún estudio publicado sobre los fonones de QDs de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ .

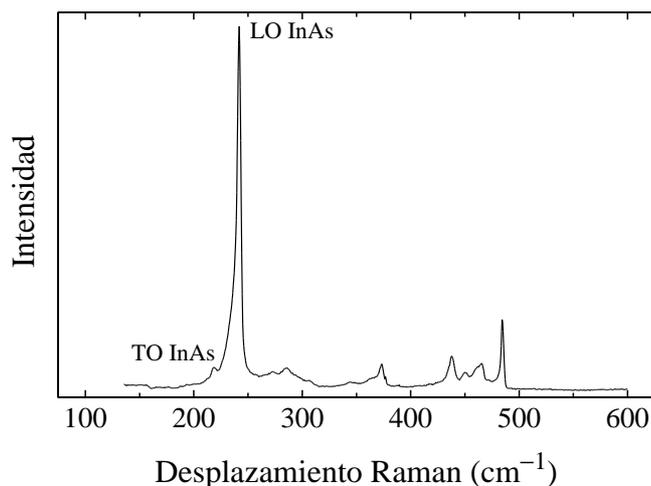


**Fig. 6.10:** Espectros Raman de GaAs en *bulk* tomado a  $T = 80$  K, potencia de 50 mW sobre la muestra, con la línea de excitación  $\lambda = 476.5$  nm. (a) en configuración  $x(yz)\bar{x}$  y (b) en configuración  $x(yy)\bar{x}$ .

### 6.3.1. Espectros Raman de GaAs y de InAs en *bulk*

Los QDs de InAs/GaAs se hallan entre el sustrato y la capa de protección de GaAs. Como resultado, los espectros Raman estarán superpuestos al de GaAs, con el problema adicional de tener las energías de los fonones de las diferentes estructuras muy cercanas entre ellas. Por ello, es necesario realizar un estudio preliminar del espectro de GaAs en la región de frecuencias en la que se hallan los modos vibracionales de los QDs. Por otro lado, teniendo en cuenta que el InAs se encuentra en el QD sometido a la deformación de las estructuras de GaAs que lo rodean, es imprescindible también el estudio de los fonones del InAs en *bulk*, es decir, cuando se encuentran libres de cualquier deformación.

En primer lugar, se presenta en la figura 6.10a el espectro Raman del GaAs obtenido en configuración  $x(yz)\bar{x}$  a  $T = 80$  K. El pico más intenso de la figura 6.10a corresponde al modo LO del GaAs, que está permitido en dicha configuración, y se halla situado a  $294.5 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que el pico cercano a éste y a menor frecuencia, de baja intensidad y situado a  $270.5 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo TO del GaAs, prohibido en esta configuración. En la figura 6.10b se observa el espectro en configuración  $x(yy)\bar{x}$ , para la que el modo LO está también prohibido. Se pueden observar los mismos modos que en la configuración cruzada, pero la intensidad del modo LO es varios órdenes de magnitud menor. El resto



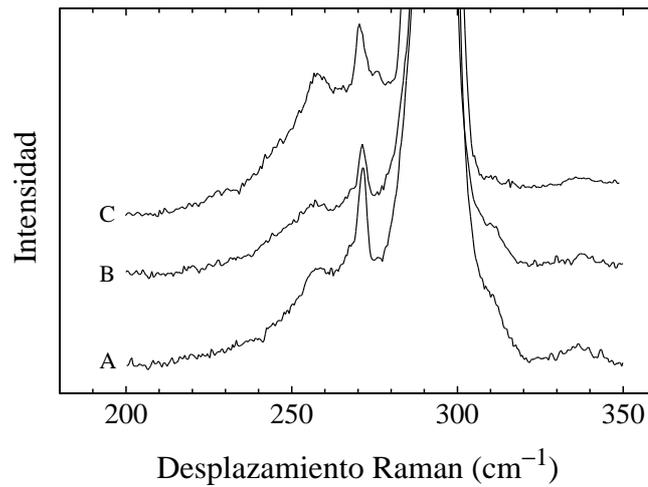
**Fig. 6.11:** Espectro Raman de InAs en bulk tomado a  $T = 80$  K, con línea de excitación  $\lambda = 476.5$  nm, potencia de 50 mW sobre la muestra en configuración  $x(y'y')\bar{x}$ .

de picos y bandas que muestran los espectros se atribuyen a modos de segundo orden acústicos.

En la figura 6.11 se muestra el espectro Raman de InAs a  $T = 80$  K en la configuración  $x(y'y')\bar{x}$ , en la que el modo LO está permitido y el TO prohibido. El espectro de InAs muestra un pico de gran intensidad situado a  $242 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo LO. Junto a éste y a menor frecuencia, observamos una pequeña estructura a  $218.5 \text{ cm}^{-1}$  asociada al modo TO, prohibido en esta configuración. Entre  $420$  y  $490 \text{ cm}^{-1}$  se encuentran los modos correspondientes a segundos órdenes ópticos. El resto de modos comprendidos entre el LO y la región de frecuencias del segundo orden óptico corresponden a combinaciones de modos ópticos y acústicos [45, 46]. Tal y como discutiremos más adelante, para la energía de excitación utilizada nos encontramos cerca de la resonancia  $E_1$  del material. Como consecuencia, los picos correspondientes al LO y al 2LO dominan sobre el resto de los modos.

### 6.3.2. Determinación de las condiciones experimentales óptimas para la observación de los fonones en sistemas *self-assembled quantum dots* de InAs/GaAs

Los QDs tienen un volumen de dispersión Raman muy pequeño, lo que nos lleva a buscar las condiciones experimentales óptimas con las que se obtiene mayor intensidad Raman. En el caso de QDs de InAs/GaAs, cabría pensar en la posibilidad de realizar las experiencias con una longitud de onda de excitación que fuera transparente a la capa de GaAs que protege a los QDs. No obstante, el InAs posee una eficiencia Raman muy



**Fig. 6.12:** Espectros Raman de la muestra de 1.9 ML de InAs en configuración  $x(yz)\bar{x}$  y a  $T = 80$  K. Los espectros (A), (B) y (C) se han realizado con las líneas  $\lambda = 528.7$ , 488.0 y 476.5 nm, respectivamente.

baja para tales longitudes de onda. Para líneas de excitación cercanas al azul, la eficiencia Raman del InAs es considerablemente mayor, pero para estas líneas existe una gran absorción en la capa de protección de GaAs [38], lo que implica una dificultad adicional para observar los fonones de los QDs de InAs.

En la figura 6.12 se presentan los espectros Raman de la muestra de SAQDs de InAs/GaAs con  $L = 1.9$  ML para diferentes líneas de excitación en los que se observan tres picos. El pico a  $294.5 \text{ cm}^{-1}$ , que está fuera de escala, corresponde al modo LO del GaAs y situado a menor frecuencia, se encuentra el modo TO del GaAs a  $270.5 \text{ cm}^{-1}$ . Ambos modos proceden de la capa de protección de GaAs. El pico restante, que no está presente en los espectros de GaAs en *bulk* (ver figura 6.10a), se sitúa a  $258 \text{ cm}^{-1}$  y está relacionado con la estructura de InAs. La intensidad Raman de este modo aumenta significativamente con la línea 476.5 nm pese al aumento de la absorción del GaAs para dicha línea. El aumento de señal observado puede ser explicado por la proximidad de la línea de excitación con la transición  $E_1$  del InAs. En realidad, esta transición tiene lugar a 2.46 eV en el InAs a temperatura ambiente [47] y, suponiendo una dependencia con la temperatura similar a la del InSb [48], se ha estimado que la energía  $E_1$  es de  $\approx 2.58$  eV para el InAs a 80 K, muy cercana a la energía de excitación utilizada, 2.60 eV ( $\lambda = 476.5$  nm). Esto ha permitido seleccionar esta longitud de onda como la más apropiada para realizar las experiencias de dispersión Raman sobre los QDs de InAs/GaAs.

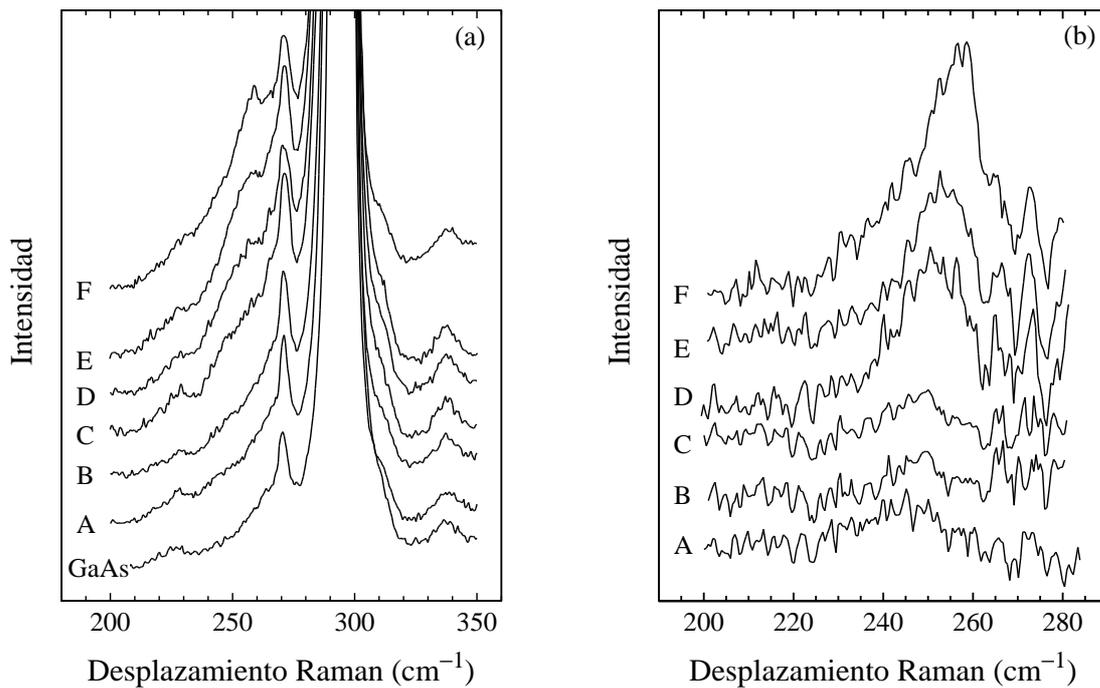
Para estudiar los fonones de los SAQDs, se han utilizado las muestras de SAQDs de InAs/GaAs caracterizadas mediante PL, que presentan incrementos de 0.1 ML en la can-

tividad de InAs depositado, para poder estudiar la influencia del espesor de la capa de InAs sobre los fonones. Los espectros Raman se han realizado en configuración *backscattering* a una temperatura de 80 K con polarización  $x(z\bar{y})\bar{x}$  y haciendo uso de la línea 476.5 nm, que es la que ha mostrado mayor eficiencia Raman sobre estas estructuras.

### 6.3.3. Resultados y discusión

La figura 6.13a muestra los espectros Raman de QDs de InAs/GaAs en el rango de  $L = 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9$  ML. A modo de comparación, también se muestra el espectro de la muestra GaAs virgen. Todos los espectros muestran los picos correspondientes al modo TO prohibido y al modo LO permitido procedentes de la capa de protección de GaAs, a frecuencias 270.5 y 294.5  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A frecuencia menor al modo TO del GaAs, las muestras de InAs/GaAs presentan un modo adicional a la estructura del GaAs que aumenta en frecuencia al aumentar el espesor de la capa de InAs depositada. Este nuevo modo, presente en todos los espectros de las muestras con depósito de InAs de la figura 6.13a y cuya frecuencia varía con el espesor de la capa, debe estar asociado a un modo LO del InAs bajo la deformación compresiva originada por la diferencia de parámetro de red con el GaAs del sustrato y de la capa de protección. La cuestión que está por resolver es si corresponde al InAs sometido a la deformación existente en la WL o en los QDs. En la figura 6.13b se ha representado la parte del espectro de los modos de los SAQDs de InAs/GaAs después de sustraer el espectro de GaAs. A pesar de su débil intensidad, este pico puede ser observado incluso para la muestra con menor depósito ( $L \approx 1.4$  ML). Con el objetivo de determinar el desplazamiento en frecuencia de este modo respecto al modo LO del InAs, se ha tomado la frecuencia del modo LO del InAs virgen a  $T = 80$  K como 242  $\text{cm}^{-1}$ , deducida del espectro que se muestra en la figura 6.11. En la figura 6.14 se han representado los desplazamientos medidos del pico asociado a este fonón respecto al modo LO del InAs.

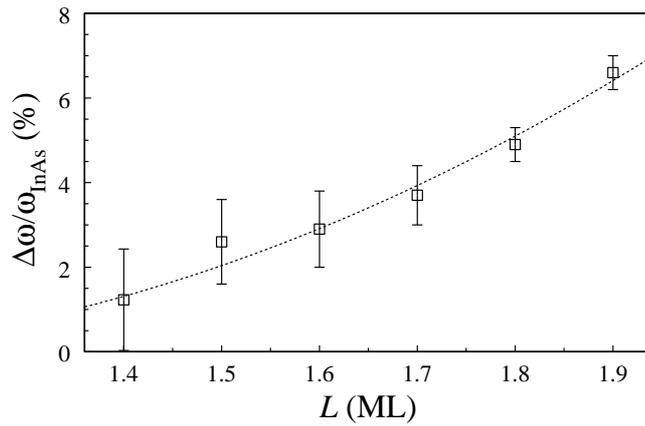
Independientemente del origen del pico adicional, que puede venir tanto de la WL como de los QDs, el desplazamiento observado hacia frecuencias mayores que las del modo LO en el InAs en *bulk*, no puede ser explicado por posibles efectos de confinamiento ya que éste produce un desplazamiento hacia energías menores [41]. El desplazamiento tampoco puede ser explicado por un posible efecto de aleación ternaria debido a la difusión de átomos de Ga procedentes del sustrato y/o de la capa protectora. Además de que, para las condiciones experimentales de depósito y cantidad de material depositado, la formación de aleación ternaria no es significativa [26], la variación de los fonones de  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  con la composición permite también descartar una posible explicación de la variación de la frecuencia del fonón como debida a la formación de una aleación ternaria. Tal y como se expuso en el capítulo 2, los fonones en el  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  tienen un comportamiento de



**Fig. 6.13:** (a) Espectros Raman a  $T = 80$  K de SAQDs de InAs/GaAs para diferentes espesores de depósito  $L$ , comparados con el espectro del GaAs en *bulk*, en configuración  $x(yz)\bar{x}$  y con la línea 476.5 nm. (b) Pico del fonón de los SAQDs después de sustraer el fondo de GaAs. Los espectros de la (A) a la (F) corresponden respectivamente a las muestras con depósito de 1.4 hasta 1.9 ML con intervalos de 0.1 ML.

dos modos y, para  $x \leq 0.5$ , el modo LO tipo InAs muestra un desplazamiento muy pequeño hacia frecuencias menores en relación al modo puro LO del InAs [49]. Por tanto, la deformación compresiva inducida por el desajuste de parámetros de red entre el InAs y el GaAs debe ser la causa predominante que explique el aumento relativo de frecuencia respecto al modo LO del InAs en *bulk*. Por otra parte, puesto que los picos de la figura 6.13 aparecen a frecuencias menores que la del modo TO del GaAs y los espectros se han realizado lejos de cualquier resonancia del GaAs, se descarta la posibilidad de que el pico esté relacionado con modos de interficie tipo GaAs.

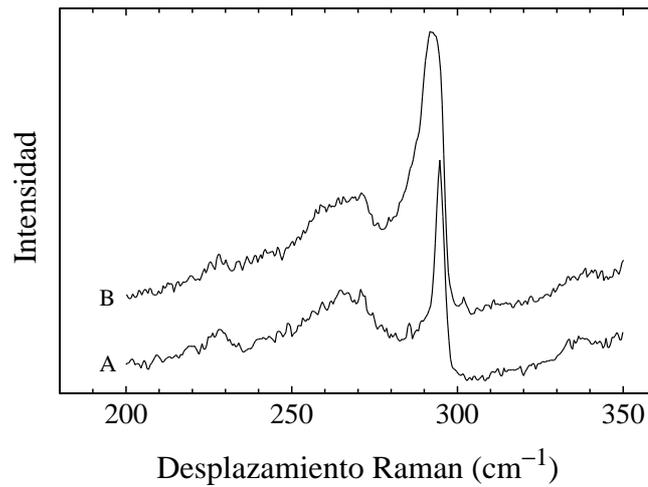
Un punto clave para identificar el origen de los fonones detectados en las muestras de SAQDs es la observación experimental de la dependencia de la frecuencia con el espesor de la monocapa  $L$ . En una capa pseudomórfica bidimensional deformada, el tensor de la deformación depende de los parámetros de red de la capa y del sustrato, pero no del espesor de la capa [27]. Por lo tanto, incluso en el caso que el espesor de la WL variase con  $L$ , no habría cambio en su deformación y, por tanto, los fonones de la WL no presentarían ninguna dependencia con  $L$  asociada a la deformación. Hay que resaltar, además, que



**Fig. 6.14:** Desplazamiento en frecuencia de los fonones de los SAQDs de InAs/GaAs observado a  $T = 80$  K, relativo a la frecuencia del modo LO del InAs en bulk,  $242 \text{ cm}^{-1}$ , en función del espesor de depósito  $L$  de InAs. La línea punteada es una guía visual.

el espesor de la WL se mantiene constante una vez que se empiezan a formar los QDs [23, 24, 34] por lo que la contribución del posible efecto del confinamiento de los fonones en el interior de la WL es el mismo para las muestras estudiadas y no habría de existir variación de frecuencia alguna al aumentar la cantidad de depósito. Consecuentemente, la dependencia observada de la frecuencia de este modo con el espesor de la capa depositada  $L$  y su incremento de intensidad son indicaciones claras de que dichos modos de InAs sujetos a una deformación compresiva están originados en los QDs y la posibilidad de que procedan de la WL queda descartada. Ésta es la primera prueba inequívoca publicada hasta el presente de que el origen de los fonones proviene de los QDs y no de la WL. De los resultados aquí obtenidos no es posible evaluar la deformación de forma cuantitativa ya que, tal como se comentó en la sección 6.1.2, la distribución de la deformación no es constante en el interior de un QD [28]. Los estudios teóricos realizados por Grundmann *et al.* [28] sobre la influencia de la deformación en QDs de InAs/GaAs permitieron obtener un valor de  $32.1 \text{ meV}$  para el modo LO de los QDs. Esta energía del fonón LO es próxima a las determinadas experimentalmente para las muestras de SAQDs con mayor espesor de InAs.

Asimismo, las energías de los fonones de los SAQDs de InAs/GaAs que hemos observado por medio de espectroscopia Raman están en muy buena concordancia con los valores de las energías de dichos fonones deducidas mediante medidas de transiciones electrónicas radiativas que han sido publicadas. Las energías deducidas para los fonones de los QDs de InAs/GaAs por medio de RPL ( $30 \text{ meV}$ ) [11], PLE ( $31.9 \text{ meV}$  [15],  $29$  y  $32.3 \text{ meV}$  [36]), y PL ( $32 \text{ meV}$  [34],  $32.3$  y  $35.7 \text{ meV}$  [16]) se hallan principalmente entre los valores de  $32.9$  y  $30.3 \text{ meV}$  que se han encontrado para los fonones de las muestras de SAQDs de



**Fig. 6.15:** Espectros Raman en configuración  $x(yy)\bar{x}$ , con la línea  $\lambda = 476.5$  nm a  $T = 80$  K. Los espectros (A) y (B) son, de una muestra de GaAs en bulk y de SAQDs de InAs/GaAs con  $L = 1.9$  ML.

InAs/GaAs utilizadas en este trabajo.

A pesar de que no puede descartarse la posibilidad de que el confinamiento de fonones pueda contribuir al desplazamiento en frecuencia del modo LO de los QDs al variar  $L$ , el pequeño incremento de espesor de depósito de  $\Delta L \approx 0.1$  ML no puede producir desplazamientos tan grandes como los que se han observado de una muestra a otra. La variación del desplazamiento relativo de la frecuencia de los fonones de los QDs (figura 6.14) tiene que ser debida al cambio en la distribución de la deformación en los QDs. Esta variación puede ser producida por dos motivos: por una parte, la forma de los QDs cambia con  $L$  [24, 50] e implica diferentes distribuciones de la deformación en los QDs [28]. Por otra parte, la deformación en los QDs puede ser alterada por el incremento en la proximidad de los QDs vecinos al incrementar  $L$  [23]. Como consecuencia, la energía de los fonones de los SAQDs no sólo es específica de los compuestos que los forman, sino que también depende del espesor de la capa depositada. Este resultado concuerda con el encontrado por Steer *et al.* [36] mediante experimentos de PLE, donde se determinaron dos valores diferentes para la energía del fonón fundamental de los QDs de InAs/GaAs en dos muestras con distribuciones de tamaños de QDs diferentes que los autores atribuían, bien a la existencia de dos fonones diferentes en las dos muestras, bien a un mismo fonón que presentaba una energía diferente en cada una de las muestras. Nuestros resultados experimentales avalan esta última hipótesis.

Una vez determinada la procedencia de los fonones observados, vamos a analizar la dependencia con la polarización de los fonones de los QDs. En la figura 6.15 se presenta el espectro Raman de la muestra InAs/GaAs en la que se ha observado una mayor in-

tensidad procedente del QD ( $L = 1.9$  ML) comparado con el espectro del GaAs medidos en polarización paralela  $x(yy)\bar{x}$ . A diferencia de lo observado en polarización cruzada y a pesar de la alta sensibilidad del dispositivo experimental [51], no puede observarse el modo del QD a la energía de  $258 \text{ cm}^{-1}$ , lo que demuestra que los fonones de SAQDs de InAs/GaAs muestran una fuerte dependencia con la polarización, siguiendo las mismas reglas de selección que el modo LO de los semiconductores en *bulk* de estructura zinc-blenda. Este comportamiento se halla en desacuerdo con otros experimentos de dispersión Raman realizados en InAs/InP QDs. Groenen *et al.* [41] habían detectado un modo en la configuración  $x(yy)\bar{x}$  que fue asignado a los QDs de InAs/InP, mientras que se asignó a la WL un modo a menor frecuencia observado en la configuración  $x(yz)\bar{x}$ , basándose en el hecho de que la resonancia  $E_1$  tiene lugar en los QDs de InAs pero no en la WL, suponiendo que el *gap* no estaba abierto en la WL [41]. Es necesario recordar que el mecanismo de dispersión dominante en condiciones de resonancia (mecanismo de Fröhlich) se observa en configuración paralela (por ejemplo  $x(yy)\bar{x}$  o  $x(y'y')\bar{x}$ ) y está prohibido en configuración cruzada (por ejemplo  $x(yz)\bar{x}$  o  $x(y'z')\bar{x}$ ). Sin embargo, la transición  $E_1$  asociada a la WL fue observada en un estudio posterior de electro-reflectancia en estas estructuras [52], con lo cual la resonancia puede tener lugar en ambas estructuras y la observación de modos en condiciones de resonancia no permite dilucidar el origen de los modos observados. Por otra parte, la ausencia de cualquier señal procedente de los fonones de los QDs cuando las medidas son llevadas a cabo en la configuración  $x(yz)\bar{x}$  no fue explicada [41].

En concordancia con las reglas de selección del *bulk*, donde los modos TO están prohibidos en configuración *backscattering* sobre la cara (100), no se ha obtenido ninguna señal Raman correspondiente a los modos TO de los QDs. Este resultado está en desacuerdo con el encontrado en un estudio anterior sobre QDs de InAs/GaAs [43], en el que se asignó el modo TO de los QDs a una estructura extremadamente débil a  $250 \text{ cm}^{-1}$ , de entre 5 y  $8 \text{ cm}^{-1}$  por debajo del modo asignado al LO. Teniendo en cuenta que la frecuencia del modo TO del InAs en *bulk* a baja temperatura ha sido encontrada en  $220 \text{ cm}^{-1}$  [45], esta asignación implica un desplazamiento relativo en frecuencia para el modo del TO de los QDs mayor que el 13%, mucho mayor que el valor medio obtenido de los modelos teóricos [28].

En resumen, en las muestras estudiadas de SAQDs formados por InAs sobre GaAs, se ha observado una variación en frecuencia de un modo de la estructura de InAs a medida que aumentaba la cantidad de material depositado  $L$ . Debido a ello, se ha podido asociar este modo a los SAQDs y se ha descartado la posibilidad de que provengan de la WL. El análisis de polarización realizado revela las mismas reglas de selección que la estructura zinc-blenda de los materiales en *bulk*.

En la siguiente sección se aplicarán las conclusiones extraídas del estudio de los SAQDs

de InAs/GaAs a un estudio preliminar de la estructura de SAQDs  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ .

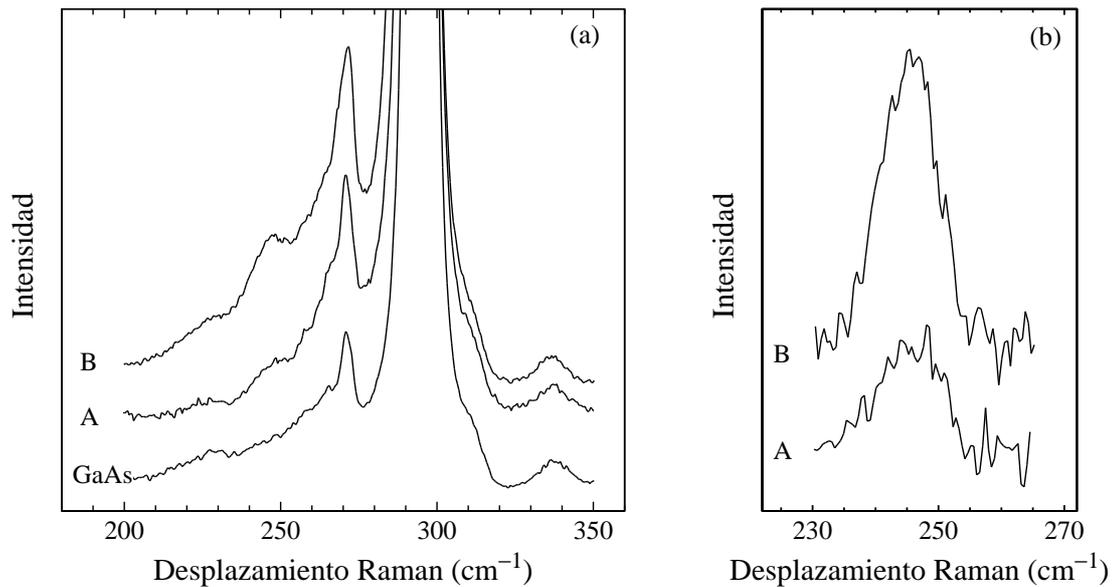
#### 6.4. Fonones en *self-assembled quantum dots* formados por $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ sobre GaAs

Se ha considerado de interés iniciar un estudio de los fonones de SAQDs formados por  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ , debido a que en este sistema la deformación es aproximadamente la mitad que en el caso de SAQDs formados por InAs/GaAs y, hasta la fecha, no ha sido publicado ningún trabajo sobre los fonones en este sistema. Se ha comenzado un estudio de la influencia de la deformación en la energía de los fonones en muestras de SAQDs formados por  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  sobre GaAs, en las que se ha verificado previamente la presencia de QDs por AFM y PL. En este sistema, el espesor crítico de la WL es mayor que en el InAs/GaAs debido a la menor deformación y se alcanzan tamaños de QDs también mayores.

El  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , tal y como se presentó en el capítulo 2, es una aleación ternaria con un comportamiento de dos modos. Teniendo en cuenta la variación en composición de los modos ópticos del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [49], las frecuencias de los modos del  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  pueden considerarse idénticas a las de los modos del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  estudiado en los capítulos anteriores. Por tanto, teniendo en cuenta el espectro del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  a  $T = 80$  K (ver, por ejemplo, la figura 5.4) y extrapolando a  $x = 0.5$  [49], se han determinado las frecuencias de los modos LO de tipo InAs y de tipo GaAs, obteniendo  $\omega_{\text{LO}}^{\text{GaAs}} \approx 272 \text{ cm}^{-1}$  y  $\omega_{\text{LO}}^{\text{InAs}} \approx 236 \text{ cm}^{-1}$ .

##### 6.4.1. Resultados y discusión

Como para el caso de los QDs de InAs, se ha realizado un estudio previo dirigido a averiguar cual es la energía de excitación que da lugar a la mayor señal Raman posible de los QDs de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ . La transición  $E_1$  tiene lugar a 2.57 eV en el  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  a temperatura ambiente [53] y, suponiendo una dependencia con la temperatura similar a la del InSb [48], se ha estimado que la energía  $E_1$  es de alrededor de 2.69 eV para el  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  a  $T = 80$  K. La línea del láser de  $\text{Ar}^+$  más cercana a la transición  $E_1$  es de 2.71 eV (457.9 nm). Sin embargo, la capa de protección de GaAs presenta una fuerte absorción para esta energía, por lo que no se observa ninguna señal Raman procedente del InGaAs. En consecuencia y debido a que el perfil de la resonancia  $E_1$  en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  tiene una anchura considerable [53], se han realizado pruebas con las líneas de energía 2.54 eV ( $\lambda = 488.0$  nm) y 2.60 eV ( $\lambda = 476.5$  nm) por ser las líneas más cercanas a esta transición y no estar tan fuertemente absorbidas en la capa de GaAs de protección. Un análisis preliminar de las intensidades de los modos objeto de este estudio con ambas



**Fig. 6.16:** (a) Espectros Raman a  $T = 80$  K, en configuración  $x(yz)\bar{x}$  y utilizando la línea 488.0 nm de SAQDs formados por  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$  para los dos espesores de depósito de los que se dispone, comparados con el espectro del GaAs en bulk. (b) Pico del fonón de los SAQDs después de sustraer el fondo de GaAs. Los espectros (A) y (B) corresponden respectivamente a las muestras con depósito de 3.7 ML y 5.8 ML

líneas permitió concluir que es la excitación con la línea 2.54 eV la que proporciona mayor intensidad Raman. Por consiguiente, los espectros han sido realizados utilizando la línea  $\lambda = 488.0$  nm, con la que se han obtenido mejores resultados experimentales, a  $T = 80$  K de temperatura y en la configuración *backscattering*  $x(yz)\bar{x}$ .

En la figura 6.16a se presentan los espectros de las muestras de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  con la línea  $\lambda = 488.0$  nm comparados con la muestra de referencia de GaAs, mientras que en la figura 6.16b se presenta la misma zona de los espectros después de haber sustraído el fondo de GaAs. Se observa un claro aumento de intensidad al pasar de la muestra de  $L = 3.7$  ML a la de  $L = 5.8$  ML, que puede ser explicado por el aumento de la densidad de QDs de una muestra a otra, por lo que lo atribuimos a un modo de los QDs. Considerando el error experimental de las medidas, los dos modos se sitúan a  $246 \text{ cm}^{-1}$ , sin que pueda ser observada variación en su frecuencia. Por otra parte, suponiendo que el modo observado corresponde al modo tipo InAs del  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ , el desplazamiento relativo respecto al LO tipo InAs en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  en bulk ( $\omega = 236 \text{ cm}^{-1}$ ) es de 4.2%, inferior al desplazamiento relativo que experimentaba el modo LO de los QDs de InAs (6.6%). El menor desplazamiento observado en los SAQDs de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$  es consistente con el hecho de que la deformación en este sistema es aproximadamente la mitad que en el caso del sistema InAs/GaAs.

En cuanto a la dependencia de la polarización, de la misma forma que ocurría con los QDs de InAs/GaAs, los fonones de los QDs de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  muestran una fuerte dependencia con la polarización, siguiendo también las mismas reglas de selección que el modo LO de los semiconductores de estructura zinc-blenda.

## 6.5. Fonones en multicapas apiladas de *self-assembled quantum dots* formados por InAs/GaAs

Las estructuras de multicapas apiladas de SAQDs son sistemas que también generan un gran interés, ya que pueden ser utilizadas como dispositivos optoelectrónicos con un volumen activo mucho mayor que el que presentan los sistemas con una única capa de SAQDs [14]. El crecimiento de los QDs en una capa determinada está influenciado por las capas de QDs previamente crecidas, dando lugar a un alineamiento vertical de los QDs [54, 55]. Cuando la separación entre las distintas capas de QDs es de unos pocos nanómetros, los QDs de capas adyacentes se acoplan electrónicamente, con lo que la distancia entre los estados energéticos de electrones y huecos disminuye [55]. La separación entre las capas de los QDs proporciona un grado de libertad adicional para el control de su crecimiento y de sus propiedades electrónicas, y hace posible variar la energía de las emisiones luminiscentes mediante el control de la separación entre las diversas capas de QDs.

A pesar de que se conoce que el crecimiento ordenado de las capas apiladas de QDs está gobernado por la deformación del sistema [14, 56], no se conoce con precisión cómo varía la deformación en función de la distancia entre las capas de la estructura de QDs. En las secciones anteriores se ha demostrado que la espectroscopia Raman es una técnica muy útil para la obtención de información sobre la deformación en estos sistemas. En esta sección se estudiará la influencia de la proximidad de las capas SAQDs mediante PL y espectroscopia Raman.

### 6.5.1. Descripción de las muestras y condiciones experimentales

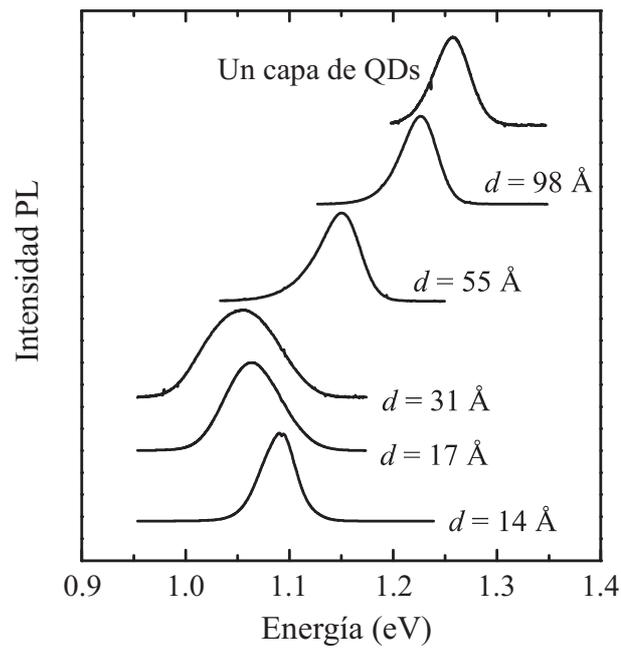
Se han utilizado cinco muestras de multicapas de SAQDs de InAs crecidas por medio de MBE sobre sustratos de GaAs orientados en la cara (100). Las cinco muestras presentan 10 capas de SAQDs de InAs/GaAs con cantidades de depósito de InAs de  $L = 1.8$  ML, separadas por espesores idénticos de GaAs de  $d = 98, 55, 31, 17,$  y  $14$  Å, respectivamente. La separación entre las distintas capas de SAQDs ha sido determinada por microscopía de transmisión electrónica y difracción de rayos X. A modo de referencia, se ha utilizado una muestra de GaAs en *bulk* y la muestra con una única capa de InAs que posee un mismo espesor de la capa de QDs ( $L = 1.8$  ML) que las muestras con capas apiladas.

Los espectros de PL se han adquirido a  $T = 5$  K utilizando la línea del láser de  $\text{Ar}^+$  de  $\lambda = 514.5$  nm y una densidad de potencia de  $P \approx 30$  W/cm<sup>2</sup> con el fin de observar únicamente la transición fundamental. Los espectros Raman fueron realizados a  $T = 80$  K, en la configuración de *backscattering*  $x(y'y')\bar{x}$  y usando la línea  $\lambda = 514.5$  nm como fuente de excitación. Dicha línea fue utilizada para poder sondear el mayor número posible de capas de QDs y maximizar la señal procedente de los mismos.

### 6.5.2. Resultados y discusión

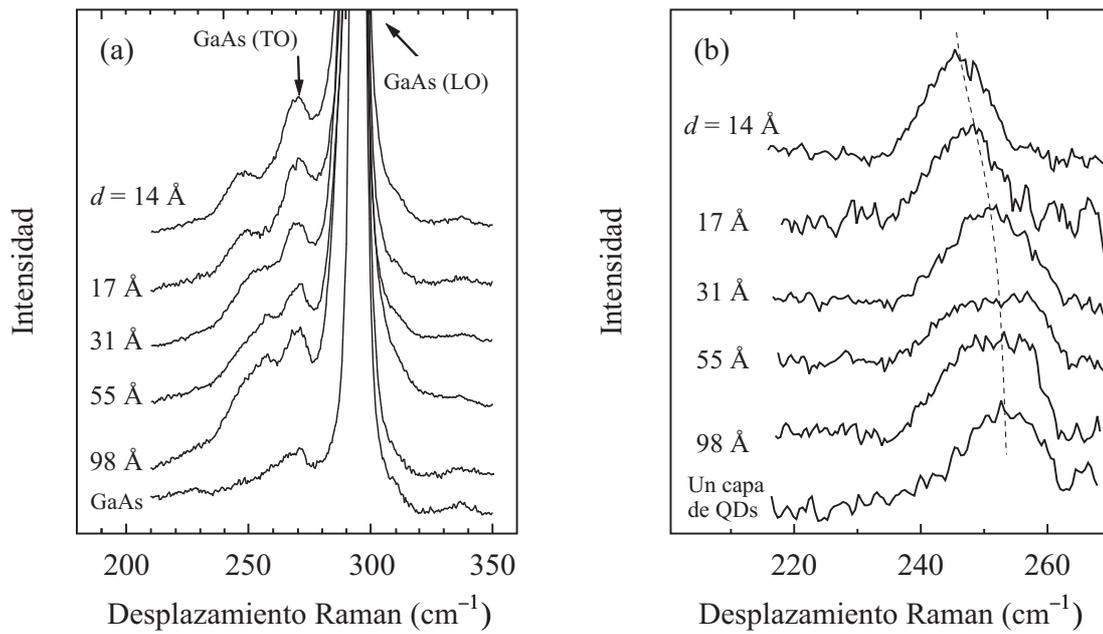
La figura 6.17 muestra los espectros de PL para las muestras de SAQDs a  $T = 5$  K correspondientes a la recombinación de los estados fundamentales de los SAQDs. El espectro de PL para la muestra con una sola capa de SAQDs presenta una energía y forma similares al espectro de la muestra de multicapas de SAQDs con mayor espaciado entre capas,  $d = 98$  Å, lo que sugiere que el acoplamiento electrónico entre las distintas capas de QDs en esta muestra es muy pequeño. A medida que el espaciado disminuye, se observa un descenso en la energía del pico de luminiscencia hasta un espaciado de  $d = 31$  Å. Por contra, para espesores de la capa de GaAs menores que 31 Å, la energía de la transición fundamental aumenta. La relajación de la deformación en estas estructuras juega un papel importante en la energía de emisión de los QDs. Por un lado, la energía de emisión disminuye como consecuencia de la reducción del *gap* por incrementarse la distancia interatómica a medida que se relaja la deformación; por otro, aumenta el tamaño de los QDs como resultado de la relajación de la deformación [56], lo que hace que el confinamiento en los mismos disminuya y descienda la energía de las transiciones. Además de la contribución de la deformación, a medida que disminuye la distancia entre capas, el acoplamiento entre los estados electrónicos es mayor, lo que se traduce en un descenso de la energía de las transiciones electrónicas [55]. Para las muestras con separaciones de GaAs menores que  $d = 31$  Å, se observa un aumento en la energía de la transición fundamental de los QDs, lo que está en desacuerdo con la tendencia observada para las muestras con mayor separación entre las capas e implica que otros mecanismos, que se discutirán con mayor detalle más adelante, deben afectar a la energía de los estados electrónicos.

Con objeto de estudiar la relajación de las estructuras en función del espaciado de GaAs, se ha realizado un estudio de este sistema mediante espectroscopia Raman puesto que, como se ha demostrado en las secciones anteriores, esta técnica es muy sensible a las variaciones de la deformación en sistemas de QDs. En la figura 6.18a se presentan los espectros Raman de las muestras con apilamiento de capas de SAQDs junto con el espectro de una muestra de GaAs en *bulk* como referencia. En todos los espectros se observa un pico muy intenso (y fuera de escala) correspondiente al modo LO del sustrato de GaAs situado a  $294.5$  cm<sup>-1</sup> y el modo TO del GaAs situado a  $270.5$  cm<sup>-1</sup> que está prohibido



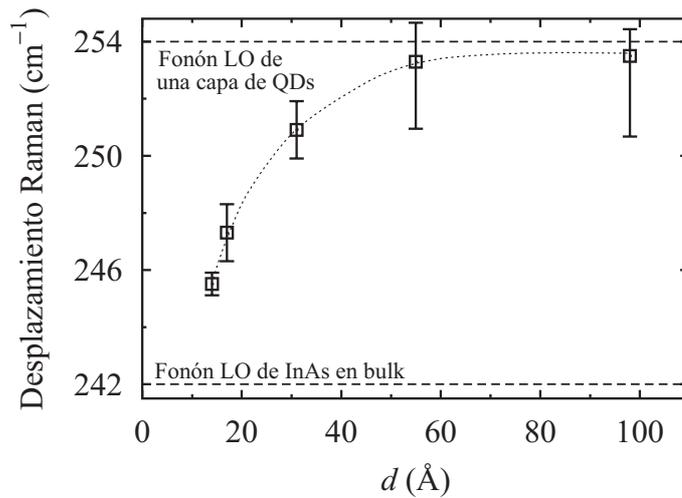
**Fig. 6.17:** Espectros de PL adquiridos a  $T = 5$  K, utilizando una longitud de onda de excitación de  $\lambda_{\text{exc}} = 514.5$  nm y una densidad de potencia de  $P = 30$  W/cm<sup>2</sup>, de las muestras de multicapas apiladas de SAQDs de InAs/GaAs, junto con el espectro de PL de una muestra con una sola capa de SAQDs.

en la configuración utilizada. Es interesante remarcar que la intensidad del modo TO prohibido del GaAs aumenta sensiblemente a medida que la separación entre las distintas capas de QDs va disminuyendo, lo que sugiere que el desorden inducido por los QDs en las capas intermedias de GaAs relaja parcialmente la regla de selección para el modo TO. En relación al espectro del GaAs, los espectros de las muestras que contienen QDs presentan un pico por debajo de la frecuencia del modo TO del GaAs que, como se vio en el estudio de las muestras con una sola capa de InAs, está asociado a los modos LO de los SAQDs. En la figura 6.18b se muestra la región espectral donde se encuentra el modo asociado a los QDs después de sustraer el espectro Raman correspondiente al GaAs, junto con el pico de QDs para la muestra que tiene una sola capa de QDs y un espesor de  $L = 1.8$  ML, a modo de comparación. La anchura de los modos procedentes de los QDs disminuye a medida que disminuye el espaciado entre capas. Este hecho podría ser explicado en términos de la coherencia de los QDs entre las distintas capas. A medida que la interacción en el crecimiento es mayor, la distribución en tamaños de los QDs se hace más homogénea, lo que da lugar a que la energía del modo presente una variación menor de un QD a otro. En la figura 6.19 se ha representado la frecuencia del modo de SAQDs en función del espaciado entre las capas. La anchura de los picos Raman



**Fig. 6.18:** (a) Espectros Raman adquiridos a  $T = 80$  K, sobre la cara (100) en configuración de backscattering  $x(y'y')\bar{x}$ , de una muestra de GaAs en bulk y de las muestras de multicapas apiladas de SAQDs con diferentes espaciados  $d$  de GaAs entre las capas de QDs. (b) Pico del fonón de los SAQDs después de sustraer el fondo de GaAs. El pico de la muestra de una sola capa de QDs con espesor de  $L = 1.8$  ML se presenta para compararlo con el resto. La línea discontinua es una guía visual.

está reflejada por las barras de error. Para las muestras con mayor separación entre las capas, la frecuencia del modo es similar a la de la muestra con una única capa de QDs. A medida que la distancia entre las capas de QDs disminuye, se puede observar una disminución de la frecuencia del modo asociado a los SAQDs. La tendencia observada se puede explicar en base a una relajación de la deformación a medida que la separación entre las distintas capas va disminuyendo [14, 56]. Al crecer una capa de GaAs sobre una de las capas de InAs previamente depositadas, el GaAs depositado presenta una deformación extensiva debido a la presencia del InAs. La siguiente capa de InAs se depositará sobre una capa de GaAs tensionada, lo que dará lugar a que la deformación en los QDs de dicha capa sea menor que la que tendría la estructura si el GaAs estuviese relajado. Cuando el espesor de las capas separadoras de GaAs se reduce, la deformación extensiva de las capas aumenta y, consecuentemente, la deformación en los QDs de InAs disminuye. Por tanto, la disminución del espesor de las capas separadoras de GaAs provoca que este efecto sea mayor, dando lugar a un aumento en la relajación de los QDs formados por InAs [14, 56]. Adicionalmente a este hecho, hay que tener en cuenta que para separaciones de GaAs de unos pocos nanómetros puede tener lugar un proceso de *intermixing*, es decir, puede



**Fig. 6.19:** Variación en frecuencia de los fonones de los SAQDs de InAs/GaAs observado a  $T = 80$  K, relativo a la frecuencia del modo LO del InAs en bulk,  $242 \text{ cm}^{-1}$ , en función del espaciado de GaAs de separación entre capas de QDs ( $d$ ). La línea punteada es una guía visual.

incorporarse Ga a los QDs mientras que a las capas de separación entre capas de QDs puede incorporarse In [57, 58]. Este proceso contribuye a que la estructura presente una deformación menor que si se considera que los QDs están constituidos únicamente por InAs crecidos sobre un sustrato que contiene únicamente GaAs. Como se ha mencionado durante el estudio de SAQDs de una sola capa de InAs/GaAs y a lo largo de los distintos capítulos, la frecuencia del modo LO de tipo InAs del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  presenta una variación muy pequeña en frecuencia para concentraciones de Ga incluso del 50% [49], por lo que los efectos de la formación de una aleación ternaria no tienen influencia perceptible en la frecuencia del fonón. Por tanto, la variación de la frecuencia observada únicamente puede ser debida a una relajación de la deformación en la estructura de multicapas.

Para las capas con espaciados superiores a  $d = 31 \text{ Å}$ , tanto los resultados obtenidos mediante espectroscopia Raman como los obtenidos por PL sugieren una relajación de la deformación entre las capas. En particular, entre los modos de las muestras con espaciado de GaAs de  $d = 55 \text{ Å}$  y  $d = 31 \text{ Å}$  existe un descenso de la frecuencia de  $\approx 2 \text{ cm}^{-1}$  que se corresponde con un descenso en la energía de emisión de  $\approx 105 \text{ meV}$  en los espectros de PL. Las muestras con espaciados menores presentan un mayor descenso en frecuencia de los modos, por lo que deberían mostrar un descenso de la energía de emisión mucho mayor si solamente se considerasen los efectos de la relajación de la deformación. Sin embargo, los picos de PL presentan un aumento de su energía. Dicho aumento puede ser debido, o bien, a la formación de defectos en la estructura [56], o bien, al citado efecto de *intermixing*, es decir, a la formación de una aleación ternaria de tipo  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  inducida

por la pequeña separación de GaAs entre las distintas capas de InAs [57, 58], ya que la incorporación de Ga a los QDs aumenta la energía de la emisión fundamental, como han mostrado los espectros de PL realizados sobre las muestras de SAQDs formadas por InAs y  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  presentados en las secciones anteriores.

En conclusión, mediante la utilización conjunta de las técnicas de PL y espectroscopia Raman se ha podido observar, por un lado, la relajación de la estructura de multicapas apilada de SAQDs formados por InAs/GaAs a medida que la separación entre las capas se reduce y, por otro, la incorporación de Ga procedente de las capas intermedias de separación.



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. Saito, K. Nishi, I. Ogura, S. Sugou, y Y. Sugimoto, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3140 (1996).
- [2] S. Fafard, K. Hinzer, S. Raymond, M. Dion, J. McCaffrey, Y. Feng, y S. Charbonneau, *Science* **274**, 1350 (1996).
- [3] T.A. Fulton y G.J. Dolan, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 109 (1987).
- [4] M. Koltonyuk, D. Berman, N.B. Zhitenev, R.C. Ashoori, L.N. Pfeiffer y K.W. West, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 555 (1999).
- [5] K. Imamura, Y. Sugiyama, Y. Nakata, S. Muto, y N. Yokoyama, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **34**, L1445 (1995).
- [6] A. Polimeni, A. Patané, M. Henini, L. Eaves, P.C. Main, S. Sanguinetti, M. Guzzi, *J. Crystal Growth* **201/202**, 276 (1999).
- [7] F. Houzay, C. Guille, J.M. Moison, P. Henoc, and F. Barthe, *J. Cryst. Growth* **81**, 67 (1987).
- [8] D.L. Huffaker, G. Park, Z. Zhou, O.B. Shchekin, y D.G. Deppe, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2564 (1998).
- [9] J.A. Prieto, G. Armelles, T. Utzmeier, F. Briones, J.C. Ferrer, F. Peiró, A. Cornet, y J.R. Morante, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1094 (1998).
- [10] A. Patané, A. Polimeni, P.C. Main, M. Henini, y L. Eaves, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 814 (1999).
- [11] K.H. Schmidt, G. Medeiros-Ribeiro, M. Oestreich, y P.M. Petroff, *Phys. Rev. B* **54**, 11346 (1996).
- [12] D. Bertram, M.C. Hanna, y A.J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2666 (1999).
- [13] S. Raymond, S. Fafard, P.J. Poole, A. Wojs, P. Hawrylak, S. Charbonneau, D. Leonard, R. Leon, P.M. Petroff, and J.L. Merz, *Phys. Rev B* **54** 11548 (1996).

- [14] D. Bimberg, M. Grundmann, y N.N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures* (John Wiley & Sons, 1999).
- [15] R. Heitz, M. Grundmann, N.N. Ledentsov, L. Eeckey, M. Veit, D. Bimberg, V.M. Ustinov, A. Yu Egorov, A.E. Zhukov, P. S. Dop'ev, y A.I. Alferov, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 361 (1996).
- [16] R. Heitz, I. Mukhametzhanov, O. Stier, A. Madhukar, y D. Bimberg, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4654 (1999).
- [17] I.N. Stranski, y L. Krastanov, *Sitzungber. Akad. Wiss. Wien Math. Naturwiss. K1 Abt. 2B Chemie* **146**, 797 (1937).
- [18] M. Ohring, *The Materials science of thin films*, editado por Academic Press cop. (1992).
- [19] L. Goldstein, F. Glas, J.Y. Marzin, N.M. Charasse y G. Le Roux, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1099 (1985).
- [20] C.W. Snyder, B.G. Orr, D. Kessler, y L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3032 (1991).
- [21] J.Y. Yao, T.G. Andersson, y G.L. Dunlop, *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 1086 (1994).
- [22] E. Pehlke, N. Moll, A. Kley, M. Scheffler, *Appl. Phys. A* **65**, 525 (1997).
- [23] R. Leon, y S. Fafard, *Phys. Rev. B* **58**, R1726 (1998).
- [24] I. Mukhametzhanov, Z. Wei, R. Heitz, y A. Madhukar. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 85 (1999).
- [25] A. Trampert, E. Tournié, K.H. Ploog, *Journal of Crystal Growth*, **146**, 368 (1995).
- [26] P.B. Joyce, T.J. Krzyzewski, G.R. Bell, B.A. Joyce, y T.S. Jones, *Phys. Rev. B* **58**, R15981 (1998).
- [27] *Light Scattering in Solids V*, ed. por M. Cardona y G. Güntherrodt, *Topics in Applied Physics Vol. 66* (Springer, Berlin, 1989).
- [28] M. Grundmann, O. Stier, y D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **52**, 11969 (1995).
- [29] S. Adachi, *Journal Appl. Phys.* **53**, 8775 (1982).
- [30] M. Grundmann, J. Christen, N.N. Ledentsov, J. Böhrer, D. Bimberg, S.S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gösele, J. Heydenreich, V.M. Ustinov, A.Y. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kop'ev, y I. Alferov, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4043 (1995).

- [31] T. Inoshita y H. Sakaki, *Phys. Rev. B* **46**, 7260 (1992).
- [32] K. Brunner, U. Bockelmann, G. Abstreiter, M. Walther, G. Böhm, G. Tränkle, y G. Weimann, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3216 (1992).
- [33] J.Y. Marzin, J.M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier, y G. Bastard, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 716 (1994).
- [34] A.S. Bhatti, M.G. Alessi, M. Capizzi, P. Frigeri, y S. Franchi, *Phys. Rev. B* **60**, 2592 (1999).
- [35] A. Polimeni, A. Patanè, M. Capizzi, F. Martelli, L. Nasi, y G. Salviati, *Phys. Rev. B* **53**, R4213 (1995).
- [36] M.J. Steer, D.J. Mowbray, W.R. Tribe, M.S. Skolnick, M.D. Sturge, M. Hopkinson, A.G. Cullis, C.R. Whitehose, y R. Murray, *Phys. Rev. B* **54**, 17738 (1996).
- [37] Y. Toda, O. Moriwaki, M. Nishioda, y Y. Arakawa, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4114 (1999).
- [38] D.E. Aspnes, A.A. Studna, *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983).
- [39] A. Patanè, M Grassi Alessi, F. Intonti, A. Polimeni, M. Capizzi, F. Martelli, M. Geddo, A. Bosacchi, y S. Franchi, *Phys. Stat. Sol. (a)* **164**, 493 (1997).
- [40] B.R. Bennett, B.V. Shanabrook, y R. Magno, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 958 (1996).
- [41] J. Groenen, A. Mlayah, R. Carles, A. Ponchet, A. Le Corre, y S. Salaün, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 943 (1996).
- [42] A.A. Sirenko, M.K. Zundel, T. Ruf, K. Eberl, y M. Cardona, *Phys. Rev. B* **58**, 12633 (1998).
- [43] Y.A. Pusep, G. Zanelatto, S.W. da Silva, J.C. Galzerani, P.P. Gonzalez-Borrero, A.I. Toropov, y P. Basmaji, *Phys. Rev. B* **58**, R1770 (1998).
- [44] G. Zanelatto, Y.A. Pusep, N.T. Moshegov, A.I. Toropov, P. Basmaji, y J.C. Galzerani, *J. Appl. Phys.* **86**, 4387 (1999).
- [45] R. Carles, N. Saint-Cricq, J.B. Renucci, M.A. Renucci, y A. Zwick, *Phys. Rev. B* **22**, 4804 (1980).
- [46] R. Carles, N. Saint-Cricq, J.B. Renucci, A. Zwick, y M.A. Renucci, *Phys. Rev. B* **22**, 6120 (1980).

- [47] D. Beht, J. Wagner, J. Schmitz, N. Herres, J.D. Ralston, P. Koidl, M. Ramsteiner, L. Schrottke, y G. Jungk, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2972 (1994).
- [48] S. Logothetidis, L. Viña, y Cardona, *Phys. Rev.* **B**, 947 (1985).
- [49] J. Groenen, R. Carles, G. Landa, C. Guerret-Piécourt, C. Fontaines, y M. Gendy, *Phys. Rev. B* **58**, 10452 (1998).
- [50] R. Heitz, T.R. Ramachandran, A. Kalburge, Q. Xie, I. Mukhametzhanov, P. Chen, y Madhukar, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4071 (1997).
- [51] L. Artús, R. Cuscó, J.M. Martín, y G. González-Díaz, *Phys. Rev. B* **50**, 11552 (1994).
- [52] J.A. Prieto, G. Armelles, J. Groenen, y R. Carles, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 99 (1999).
- [53] K.P. Jain, R.K. Soni, S.C. Abbi, y M. Balkanski, *Phys. Rev. B* **32**, 1005 (1985).
- [54] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, y N.P. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2542 (1995).
- [55] G.S. Solomon, J.A. Trezza, A.F. Marshall, y J.S. Harris, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 952 (1996).
- [56] E. Petitprez y E.Marega Jr., *Phys. Stat. Sol. (b)* **232**, 164 (2002).
- [57] M.O. Lipiniski, H. Schuler, O.G. Schmidt, K. Eberl, y N.Y. Jin-Phillipp, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1789 (2000).
- [58] P.B. Joyce, E.C. Le Ru, T.J. Krzyzewski, G.R. Bell, R. Murray, y T.S. Jones, *Phys. Rev. B* **66**, 75316 (2002).

## 7. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio de las propiedades vibracionales de compuestos y estructuras basados en (In,Ga)As. A continuación se presenta las conclusiones más relevantes obtenidas en el desarrollo de este trabajo:

### Dispersión Raman en $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ implantado iónicamente y/o recocido

- Se ha estudiado la destrucción de la red inducida por la implantación de  $\text{Si}^+$  en la aleación  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  mediante espectroscopia Raman. Se ha observado como los modos propios de la estructura cristalina desaparecen progresivamente al aumentar la dosis de implantación, paralelamente al aumento en intensidad de los modos debidos al desorden inducido por la implantación. Esto nos ha permitido caracterizar el grado de daño de la red y determinar la dosis de amorfización para el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  en  $\approx 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .
- Hemos llevado a cabo por medio de espectroscopia Raman un estudio de la recuperación cristalina mediante RTA de muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  implantadas con  $\text{Si}^+$ . Aunque son necesarias temperaturas superiores para activar las impurezas de Si, se ha encontrado una excelente recuperación cristalina para temperaturas a partir de 600 °C.
- En los espectros Raman de las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  implantadas con  $\text{Si}^+$  y posteriormente recocidas con temperaturas superiores a 600 °C se observa la aparición de modos debidos al acoplamiento entre plasmones y los fonones LO. Se ha utilizado la frecuencia del modo acoplado de mayor frecuencia  $L_+$  para obtener una estimación de la activación eléctrica, habiéndose encontrado una buena concordancia entre los valores obtenidos a partir de la frecuencia del modo  $L_+$  y los valores obtenidos mediante medidas de efecto Hall. De acuerdo con los resultados obtenidos, las condiciones óptimas del RTA para las muestras de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  implantadas con  $\text{Si}^+$  se han obtenido para  $T = 875 \text{ °C}$  durante 10 s.
- Hemos mostrado que durante el proceso de RTA tiene lugar difusión de fósforo en las capas de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  crecidas sobre InP y se forma la aleación cuaternaria  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ . El análisis realizado de micro-Raman revela que la incorporación

del P ocurre en todo el cristal y se acumula preferentemente a lo largo de defectos extendidos. Aparecen protuberancias micrométricas en la superficie, donde se observan modos propios de la aleación  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  junto con modos de InGaAs de baja intensidad, dando cuenta de la baja concentración de As en la región. Los cristales formados en las protuberancias podrían estar desorientados respecto a la estructura inicial del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  y presentan concentraciones de In que varían entre  $x = 0.8$  y  $x = 1$  de una protuberancia a otra.

- La posible incorporación del P después del proceso de RTA en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  en *antisites* actuando como impureza donadora podría contribuir a las elevadas activaciones eléctricas que se han medido en muestras implantadas con  $\text{Si}^+$ .

### Acoplamiento de plasmones con fonones longitudinales ópticos en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

- El comportamiento de los modos acoplados en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  dopado tipo  $n$  difiere sustancialmente del de los modos  $L_-$ ,  $L_0$  y  $L_+$  establecidos para otras aleaciones ternarias. El amortiguamiento de Landau tiene un gran efecto sobre los modos acoplados de menor energía en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , que se sitúan en el interior de la región de SPE debido al pequeño valor de la masa efectiva y a las bajas frecuencias de los modos ópticos en esta aleación. La frecuencia de estos modos disminuye con el incremento de la densidad electrónica, acercándose a las frecuencias de los modos TO del compuesto. Nuestros resultados muestran que, contrariamente a los modelos clásicos, el modelo de Lindhard-Mermin describe correctamente el comportamiento de los modos acoplados en el régimen de amortiguamiento de Landau.
- El modo acoplado de mayor energía exhibe un comportamiento típico del modo  $L_+$ , y su frecuencia aumenta rápidamente con la densidad de carga debido al pequeño valor de su masa efectiva. Puesto que el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  presenta una fuerte absorción para las longitudes de onda del visible, es necesario tener en cuenta la indeterminación en el vector de onda en el cálculo teórico de los picos Raman asociados al modo  $L_+$ . Se han realizado ajustes a los picos  $L_+$  para determinar la carga, consiguiendo un muy buen acuerdo con las medidas de efecto Hall, lo que hace que la espectroscopia Raman sea un herramienta útil y versátil para la determinación de la concentración de portadores en el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . El amplio intervalo en el que varía la frecuencia del modo  $L_+$  al variar la densidad de carga para el  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  hace que la espectroscopia Raman sea una técnica particularmente sensible para estimar la concentración de portadores en dicho material.

- El estudio de la dispersión con el vector de onda del modo acoplado  $L_+$  en el sistema  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  tipo  $n$  revela una tendencia creciente de la frecuencia del modo  $L_+$  con la disminución de la longitud de onda de excitación, hasta  $\lambda = 488.0$  nm. Como consecuencia del máximo que presenta la relación  $q(\lambda)$ , el modo  $L_+$  decrece en frecuencia para longitudes de onda menores a aquélla. Los resultados experimentales concuerdan con las simulaciones realizadas al tener en cuenta los efectos de absorción del sistema.
- Hemos mostrado que se pueden obtener muy buenos ajustes a los espectros Raman del modo  $L_+$  para todo el rango de densidades de carga y de vectores de onda estudiado, empleando el modelo de LM e incluyendo efectos de absorción en el modelo.
- Se han observado los modos acoplados presentes en el  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  dopado tipo  $p$ . El elevado amortiguamiento al que están sometidos los plasmones de huecos hace que únicamente puedan ser observados modos acoplados tipo fonón a frecuencias cercanas a las de los modos ópticos de la estructura. El modo acoplado cercano al modo LO tipo GaAs presenta el mismo comportamiento que presenta el modo acoplado en GaAs. En cambio, el modo acoplado con el modo LO tipo InAs muestra una variación de sólo  $2 \text{ cm}^{-1}$  en el rango de densidades de carga estudiado. La variación de la frecuencia de los modos acoplados con la densidad de carga se explica de manera satisfactoria a partir de la susceptibilidad de los huecos de Lindhard-Mermin.
- Las medidas de transmisión infrarroja en la configuración Berreman han permitido observar en  $n$ -GaAs y  $n$ - $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  un modo que aumenta su frecuencia con la densidad de portadores y que no puede ser observado en incidencia normal. Este modo se debe al acoplamiento del plasma de electrones con el modo LO del GaAs y con el modo LO tipo GaAs del  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ . Esta es la primera observación experimental del modo acoplado  $L_+$  mediante experimentos de transmisión infrarroja.
- La transmisión infrarroja en incidencia oblicua puede ser utilizada para la determinación de los portadores libres en GaAs y  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  dopados tipo  $n$  habiéndose obtenido un excelente acuerdo entre los valores determinados por medio de espectroscopia infrarroja y los determinados mediante medidas eléctricas.

### **Fonones en *self-assembled quantum dots***

- Se han estudiado los fonones de SAQDs de InAs/GaAs por medio de dispersión Raman para diferentes espesores de InAs, y se han detectado fonones entre las

- frecuencias de los modos TO del GaAs y LO del InAs en *bulk*, que se han asignado a los fonones de los QDs. Los modos de los QDs presentan frecuencias mayores que las del modo LO del InAs en *bulk* debido a la deformación compresiva a la que están sometidos.
- Las frecuencias de los fonones de los SAQDs de InAs/GaAs muestran un desplazamiento relativo creciente con el espesor de la capa de InAs respecto al LO del InAs en *bulk*, lo que indica que la distribución de la deformación compresiva varía, bien sea por la variación de la forma de los QDs o por la influencia de los QDs vecinos. Esta variación en frecuencia constituye la primera evidencia experimental de que los fonones observados están originados en los propios QDs y no en la WL. En consecuencia, los resultados muestran que la energía de los fonones de los QDs no solamente es característica de los compuestos que la forman, sino que su energía depende del espesor de depósito.
  - Los fonones de los QDs muestran una fuerte dependencia con la polarización, siguiendo las mismas reglas de selección que los compuestos con estructura zinc-blenda en *bulk*.
  - Las medidas preliminares de espectroscopia Raman realizadas permiten observar por vez primera fonones asociadas a los QDs de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ . La variación relativa en frecuencia de los fonones de estos QDs respecto al material en *bulk* es menor que en SAQDs de InAs/GaAs, lo que se explica por la deformación en el sistema  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ .
  - Se ha analizado por medio de espectroscopia Raman la deformación en sistemas de multicapas de SAQDs de InAs/GaAs. Se ha observado una disminución de la energía del modo asociado a los QDs a medida que la separación entre las capas de QDs se reducía, y ha sido atribuida a una reducción progresiva de la deformación del sistema.
  - Se ha estudiado la emisión de PL en sistemas de multicapas de SAQDs de InAs/GaAs en función del espesor de las capas de GaAs de separación. Las medidas de PL muestran un descenso de la energía de la transición fundamental a medida que la separación entre las capas de QDs se reduce, lo que está en concordancia con la relajación de la deformación observada mediante espectroscopia Raman. Por contra, la energía de la transición fundamental aumenta para separaciones entre las capas de QDs menores que 31 Å, lo que puede ser debido a la existencia de un efecto de *intermixing* cuando las capas separadoras tienen un espesor muy pequeño, es decir,

---

a la difusión de átomos de Ga desde las capas separadoras a las capas de QDs y, al mismo tiempo, a una incorporación de átomos de In a las capas separadoras.



## Relación de artículos publicados como resultado de los trabajos realizados a lo largo de esta Tesis Doctoral

- *Lattice damage study of implanted InGaAs by means of Raman spectroscopy.* S. Hernández, B. Marcos, R. Cuscó, N. Blanco, G. González-Díaz, y L. Artús. *Journal of Luminescence*, vol. **87-89** (2000), 721-723.
- *Quantum-dot phonons in self-assembled InAs/GaAs quantum dots: Dependence on the coverage thickness.* L. Artús, R. Cuscó, S. Hernández, A. Patané, A. Polimeni, M. Henini, y L. Eaves. *Applied Physics Letters*, vol. **77** (2000), 3556-3558.
- *Raman scattering by LO phonon-plasmon coupled modes in n-type InGaAs.* R. Cuscó, L. Artús, S. Hernández, J. Ibáñez, y M. Hopkinson. *Physical Review B*, vol. **65** (2002), 035210.
- *Micro-Raman study of surface alterations in InGaAs after thermal annealing treatments.* S. Hernández, R. Cuscó, L. Artús, N. Blanco, I. Mártil, y G. González-Díaz. *International Journal of Modern Physics B* **16** (2002), 4401-4404.
- *Study of the electrical activation of Si<sup>+</sup>-implanted InGaAs by means of Raman scattering.* S. Hernández, R. Cuscó, G. González-Díaz, N. Blanco, y L. Artús. *Journal of Applied Physics* **93**, 5, 2659 (2003).
- *Evidence of phosphorus incorporation into InGaAs/InP epilayers after thermal annealing.* S. Hernández, N. Blanco, I. Mártil, G. González-Díaz, R. Cuscó, y L. Artús. *Journal of Applied Physics* **93**, 10 (2003).
- *Direct measurement of LO phonon-plasmon coupled modes by infrared transmission experiments on doped semiconductors.* J. Ibáñez, E. Tarhan, I. Miotkowski, A.K. Ramdas, S. Hernández, R. Cuscó, L. Artús, M. Melloch, y M. Hopkinson. *Enviado a Physical Review B*.
- *Strain relaxation in stacked InAs/GaAs quantum dots studied by Raman scattering.* J. Ibáñez, A. Patané, M. Henini, L. Eaves, S. Hernández, R. Cuscó, L. Artús, Y.G. Musikhin, y P.N. Brounkov. *Enviado a Applied Physics Letters*.

