



---

**Universidad de Valladolid**

FACULTAD DE CIENCIAS

GRADO EN FÍSICA

TRABAJO FIN DE GRADO

**ESTUDIO MEDIANTE  
CATODOLUMINISCENCIA DEL  
GRABADO SECO SOBRE InP PARA  
FABRICAR GUÍAS DE ONDA**

**AUTORA:**

Cantia Beloso Casuso

**TUTORES:**

Juan I. Jiménez López, Shabnam Dadgostar, Jesús Medina

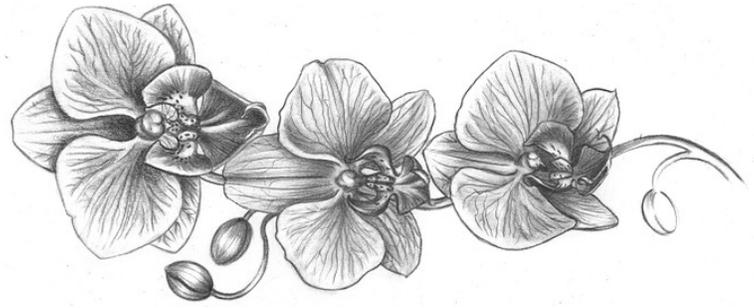
Dpto. Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía

*15 de julio de 2020*

*“We have peered into a new world and have seen that it is more mysterious and more complex than we had imagined. Still more mysteries of the universe remain hidden. Their discovery awaits the adventurous scientists of the future. I like it this way.”*

Vera Rubin.

*A Manolo, Mundi, Ángel, Cándido e Isabel*



# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>1</b>
<b>Resumen</b>	<b>2</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>4</b>
1.1 Motivación . . . . .	4
1.2 Objetivos . . . . .	5
<b>2 Materiales y muestras empleadas</b>	<b>6</b>
2.1 Materiales: <i>InP</i> y <i>InAsP</i> . . . . .	6
2.2 Guías de onda . . . . .	10
2.3 Muestras empleadas . . . . .	11
2.4 Técnica de grabado . . . . .	17
<b>3 Catodoluminiscencia (CL)</b>	<b>22</b>
3.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM) . . . . .	22
3.2 Configuración de la CL . . . . .	24
<b>4 Resultados: Representaciones y análisis</b>	<b>28</b>
4.1 Efecto de la exposición al plasma . . . . .	36
4.2 Guías de onda . . . . .	38
<b>5 Conclusiones y futuros desarrollos</b>	<b>42</b>
5.1 Futuros desarrollos . . . . .	45
<b>Bibliografía</b>	<b>46</b>

# Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis tutores, Juan I. Jiménez, Shabnam Dadgostar y Jesús Medina, su paciencia, apoyo, recomendaciones, interés, correcciones y explicaciones. Este documento es el resultado de todo el proceso de aprendizaje que hemos llevado a cabo durante los últimos meses.

Además, quiero agradecer el apoyo y el cariño de mi familia, mis amigos y mis compañeros en estos 4 años, tanto en los buenos como en los no tan buenos momentos. En especial, quiero incidir en que todo esto no habría sido posible sin la paciencia, consejos, recursos y confianza que mis padres, mis hermanas y Pelayo han depositado en mí. Estoy convencida de que, a nivel personal, esta ha sido una travesía que ha marcado un antes y un después. Por tanto, quiero darles las gracias por esto y por muchas cosas más.

Finalmente, agradezco al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte la Beca de Colaboración que me otorgaron la cual ha supuesto un impulso adicional para la culminación de este trabajo.

*“We need to celebrate women physicists, because we’re out there. I’m honoured to be one of those women.”*

Donna Strickland.

# Resumen

El grabado seco por Plasma Inducido (ICP) permite fabricar estructuras con alta relación de aspecto en semiconductores. En particular, es bastante común fabricar mediante este procedimiento guías de onda y cavidades para los láseres de diodo. En este trabajo, se hace un estudio de guías de onda fabricadas por Plasma Inducido (Inductively Coupled Plasma-ICP) en  $InP$  mediante la técnica de *catodoluminiscencia* (CL), resuelta espectral y espacialmente. Los efectos secundarios del grabado seco son la formación de defectos y la introducción de tensiones mecánicas residuales que tienen efectos negativos en la propagación de la luz, al modificar el índice de refracción por efecto fotoelástico, y en la polarización de la luz.

En este trabajo, se presenta la descripción de la técnica de grabado, el fundamento teórico que sirve como base para analizar las medidas de CL, así como resultados obtenidos, su discusión y perspectivas futuras.

# Abstract

Inductively Coupled Plasma etching (ICP) permits the fabrication of structures with high aspect ratio in semiconductors. Particularly, it is currently used for the fabrication of waveguides and cavities for diode lasers. We used *cathodoluminescence* (CL) to study the impact of the ICP etching in *InP*. The secondary effects of dry etching are the formation of defects and residual mechanical stresses which have negative effects in the light propagation because of the modification of the refractive index by photoelastic effect.

In this work, the ICP process is described, the principles of the CL technique are provided, the experimental results are presented and discussed, and, finally, future perspectives are mentioned.

# Capítulo 1

## Introducción

*“Reserve your right to think, for even to think wrongly is better than not to think at all.”*

Hypatia.

### 1.1. Motivación

Para entender la motivación que ha llevado a la realización de este trabajo, debe tenerse en cuenta la importancia que ha tenido, tiene y tendrá la electrónica y cada una de sus ramas en el reciente desarrollo tecnológico de la humanidad.

Muchos expertos consideran que la **electrónica** nació con el invento del diodo de vacío por J. A. Fleming en el año 1904. Un par de años más tarde, el triodo fue desarrollado por L. De Forest. Durante los años siguientes, estos dispositivos fueron mejorados pero fue definitivamente en 1948, con el desarrollo del transistor por parte de J. Bardeen, W. H. Brattain y W. Shockley, cuando la electrónica dio el salto hacia el futuro.

Los **semiconductores**, es decir, materiales aislantes que con ciertas impurezas o bajo ciertas condiciones de fabricación se vuelven conductores, son la piedra angular de todo este desarrollo tecnológico. Su uso es fundamental puesto que cada uno de ellos supone la posibilidad de crear nuevos componentes, quizás más rápidos y eficientes que los anteriores y con distintas aplicaciones. Además, se pueden miniaturizar con lo que se abren nuevas funcionalidades y se podría seguir extendiendo la validez de la **Ley de Moore**<sup>1</sup>. Por tanto, son muchos los científicos implicados y los recursos invertidos en el desarrollo de este campo con el fin de encontrar metodologías y procedimientos que faciliten, mejoren y abaraten los dispositivos puesto que circuitos integrados, microprocesadores y otros elementos son básicos en la mayoría de los aparatos que se emplean en el día a día.

Por otro lado, pero íntimamente relacionada, aparece la **optoelectrónica** que se refiere a los dispositivos electrónicos que interactúan con la luz, es decir, trabajan con electrones y fotones. Algunos de ellos son emisores de luz, láseres, LEDs..., o receptores, fotodetectores, células solares... En este campo, han tenido lugar avances trascendentales como el desarrollo del LED, inicialmente en el rojo, por N. Holonyak (1962) y el láser de diodo [1].

---

<sup>1</sup>La **Ley de Moore** es un término informático acuñado por primera vez en la década de 1960 por Gordon Moore y que establece que la velocidad del procesador o el poder de procesamiento total de las computadoras se duplica cada doce meses.

Actualmente, la optoelectrónica permite generar, transportar y manipular datos a muy alta velocidad, como ocurre con los amplificadores ópticos de fibra bombeados por láseres de diodo a 980 nm. Además, al igual que sucede con la electrónica, muchas actividades de la vida cotidiana hacen uso de los dispositivos optoelectrónicos.

En este trabajo, se tiene en cuenta que, en todo el proceso anteriormente mencionado hasta llegar a nuestros días, semiconductores como el silicio, *Si*, han jugado un papel fundamental y, aunque sea el semiconductor más empleado en la actualidad, hay ciertas características de otros semiconductores, concretamente los compuestos III-V, que los hacen más adecuados para las aplicaciones optoelectrónicas. Por ejemplo, el *InP* o el *GaAs* tienen gap directo, por lo que son capaces de formar parte de dispositivos optoelectrónicos activos como láseres o amplificadores ópticos de semiconductor (SOAs). Además, pueden emitir en las ventanas de  $\lambda = 1300 \text{ nm}$  y  $1550 \text{ nm}$ , ventanas de transmisión de las fibras ópticas para las que presentan un mínimo de pérdidas, y en  $\lambda = 980 \text{ nm}$  para el bombeo de amplificadores ópticos de fibra. Por otra parte, permiten la construcción de dispositivos electrónicos de alta velocidad debido a su alta movilidad electrónica, resultando básicos en la telefonía móvil. Finalmente, los semiconductores III-V son totalmente miscibles, lo que posibilita la variación de su composición de manera continua mediante la realización de aleaciones ternarias y cuaternarias, permitiendo así hacer la ingeniería de la banda prohibida, necesaria para la realización de diversas heteroestructuras. De este modo, se cubre un alto rango de ventanas espectrales y, por consiguiente, un amplio abanico de aplicaciones.

## 1.2. Objetivos

Los objetivos que se plantean con la realización de este trabajo son:

- Aprender la técnica de **catodoluminiscencia** (CL) con el Microscopio electrónico de barrido (SEM).
- Estudiar los defectos generados por el grabado seco en las **guías de onda** fabricadas en *InP* mediante **grabado seco** por Plasma Inducido (ICP).
- Analizar los resultados obtenidos, extrayendo conclusiones de cara a proponer **futuras investigaciones**.

# Capítulo 2

## Materiales y muestras empleadas

*“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood. Now is the time to understand more, so that we may fear less.”*

Marie Curie.

### 2.1. Materiales: $InP$ y $InAsP$

#### 2.1.1. $InP$

En este trabajo, el material fundamental empleado es el fosfuro de indio,  $InP$ .

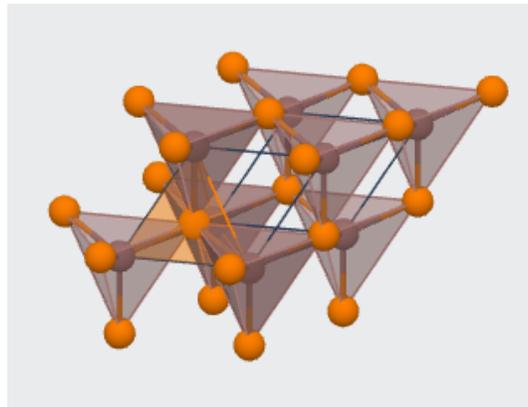


Figura 2.1: Estructura del  $InP$  (en naranja, átomos de  $P$ ; en marrón, átomos de  $In$ ) [2].

Se trata de un semiconductor binario compuesto por  $In$  y  $P$  de manera que presenta una estructura de tipo fcc-zincblenda. Algunas de sus principales características ( $T=300K$ ) son recogidas en la siguiente tabla:

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
Masa molar, $M$	145,79 g/mol
Energía de banda prohibida, $E_g$	1,344 eV
Parámetro de red, $a$	0,5869 nm
Densidad, $\rho$	4,787 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de fusión	1330 K
Movilidad electrónica, $\mu_e$	4600 cm <sup>2</sup> /(V · s)
Coefficiente de expansión térmica, $\alpha$	4,6 · 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>

Cuadro 2.1: Propiedades fundamentales del *InP* para T=300K [3].

Las bandas de energía de este semiconductor se obtienen con la representación de la energía,  $E$ , en función del vector de onda,  $k$ , en ciertas direcciones espaciales simétricas. En este tipo de estructuras, la primera zona de Brillouin, que es la celda de Wigner - Seitz de la red recíproca, se representa por un cubooctaedro (Figura 2.2).

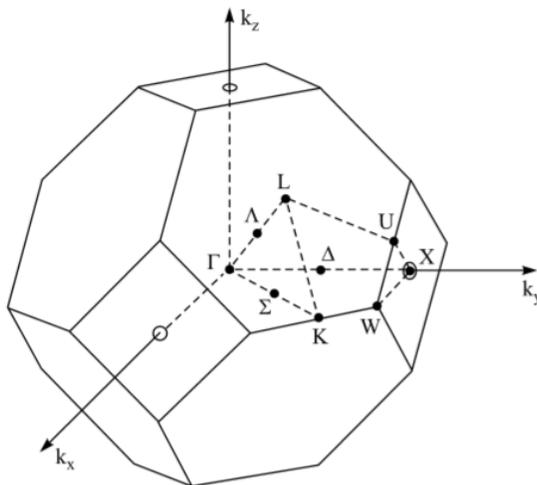


Figura 2.2: Primera zona de Brillouin para estructuras fcc con la notación habitual para etiquetar puntos y direcciones con simetría [3].

Según la forma de su estructura de bandas, los semiconductores pueden clasificarse en aquellos con gap ( $E_g$ ) directo o indirecto. El gap se denomina *directo* si el estado de menor energía de la banda de conducción coincide con el estado de mayor energía de la banda de valencia en el mismo punto del espacio  $k$ . Esto no sucede en los semiconductores de gap *indirecto*, por ejemplo, el silicio, *Si*, por lo que su probabilidad de recombinación radiativa es relativamente baja al necesitar de la participación de un fonón para cumplir con la conservación del momento. Por ello, el *Si* no es un semiconductor optoelectrónico emisor, aunque sí lo es como receptor. Esto es lo que sucede, por ejemplo, en las células solares y los dispositivos de carga acoplada (CCDs). La estructura de bandas del *InP* es similar a la del *GaAs* (Figura 2.3).

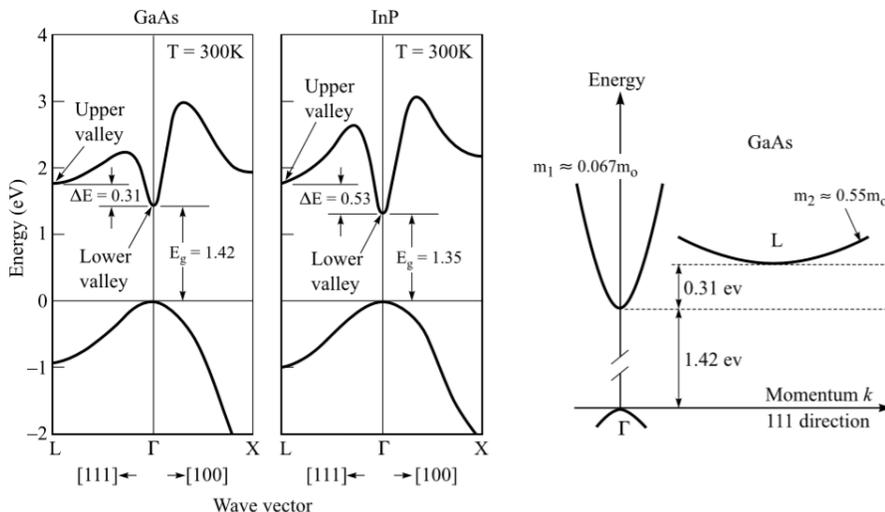


Figura 2.3: Electrones en los dos niveles de menor energía en *GaAs* y *InP*. En cada caso, se tienen diferencias en las curvaturas, lo que da diferentes masas efectivas y movilidades [3].

Existen distintos procesos para la fabricación del *InP* [4]. Sus propiedades hacen que sea especialmente útil en campos como la optoelectrónica, la electrónica de alta velocidad y para aplicaciones fotovoltaicas. Además, se puede fabricar en forma volúmica, por lo que es uno de los sustratos preferentes para la epitaxia de compuestos III-V.

### 2.1.2. $InAs_xP_{1-x}$

El  $InAs_xP_{1-x}$  consiste en una aleación ternaria ampliamente usada en radiofrecuencia y en dispositivos para comunicaciones ópticas, como VCSELs, láseres o fotodiodos [5]. Para estudiar sus propiedades, se deben considerar sus dos componentes binarios, es decir, los semiconductores *InP* e *InAs* (Figura 2.4). La **Ley de Vegard** [6] es la que indica cómo determinar sus propiedades a partir de dichos componentes binarios. Esta ley constituye una aproximación empírica y fue establecida en 1921. Con ella puede determinarse el parámetro de red de una mezcla sólida de dos componentes a partir de los parámetros de red de los mismos a la misma temperatura. Para el caso del  $InAs_xP_{1-x}$ :

$$a_{InAs_xP_{1-x}} = x \cdot a_{InAs} + (1 - x) \cdot a_{InP} \quad (2.1)$$

Se aplica esta ley cuando se tiene que ambos constituyentes en su forma pura tienen la misma estructura (en este caso, zincblenda). Cuando las variaciones en el parámetro de red son muy pequeñas para todas las posibles composiciones, la Ley de Vegard es equivalente a la *Ley de Amagat*<sup>1</sup>.

La ley de Vegard se puede aplicar a otros parámetros físicos, por ejemplo, la energía de la banda prohibida en las aleaciones. De esta manera, puede estimarse que:

$$E_{g,InAs_xP_{1-x}} = x \cdot E_{g,InAs} + (1 - x) \cdot E_{g,InP} \quad (2.2)$$

<sup>1</sup>La **Ley de Amagat**, o *Ley de los Volúmenes Parciales*, se emplea para la descripción del comportamiento y las propiedades de mezclas de gases ideales. Suele usarse en Termodinámica y Química.

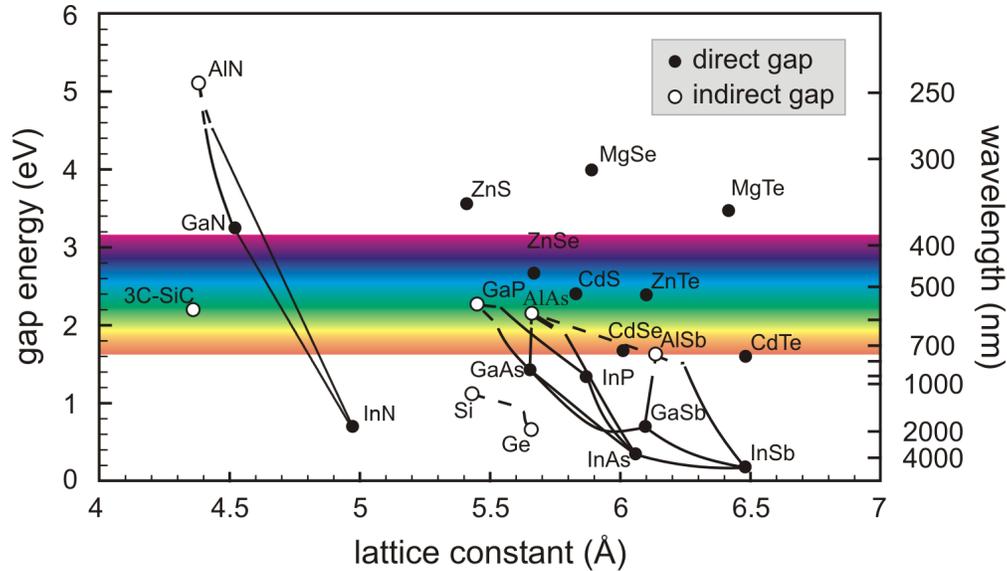


Figura 2.4: Energía de la banda prohibida,  $E_g$ , en función de parámetro de red,  $a$ , para algunos de los semiconductores más importantes ( $T=300K$ ) [7].

Si se quiere tener una mayor precisión, es necesario añadir un término que dé cuenta de la curvatura de  $E_g$  con la variación de la composición. Con ese fin, se añade el parámetro de curvatura,  $b$  (bowing):

$$E_{g,InAs_xP_{1-x}} = x \cdot E_{g,InAs} + (1 - x) \cdot E_{g,InP} - bx \cdot (1 - x) \quad (2.3)$$

Por tanto, es necesario conocer las propiedades del  $InP$  y del  $InAs$ . Por ejemplo, a  $T=300K$ :

<i>Semiconductor</i>	Parámetro de red, $a$ (nm)	$E_g$ (eV)
$InP$	0,5869	1,344
$InAs$	0,6058	0,354

Cuadro 2.2:  $E_g$  y  $a$  de los compuestos binarios  $InP$  e  $InAs$  para  $T=300K$  [3].

Por otra parte, cuando se trabaja con temperaturas variables, se utiliza la **Ley de Varshni**, que permite determinar la variación de  $E_g$  con la temperatura. Se trata de un modelo simple que considera dos contribuciones [8]:

- La contribución dominante viene del cambio de la posición relativa de las bandas de valencia y conducción debido a las interacciones entre los electrones y la red a medida que cambia la temperatura.
- La otra contribución proviene del hecho de que, con el cambio de temperatura, la dilatación térmica de la red modifica  $E_g$ . Esta contribución afecta en un 25 % a la variación total.

Así, la relación para la dependencia con la temperatura de  $E_g$  viene dada por la expresión empírica (*Ley de Varshni*):

$$E_g(T) = E_g(T = 0K) - \alpha \frac{T^2}{T + \beta} \quad (2.4)$$

Donde  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes específicas de cada material. En el caso del *InP* y el *InAs*:

<i>Semiconductor</i>	$\alpha$ ( $10^{-4}$ eV/K)	$\beta$ (K)	$E_g$ (T=0K) (eV)
<i>InP</i>	3,63	162	1,421
<i>InAs</i>	2,76	93	0,415

Cuadro 2.3: Valores típicos de  $\alpha$  y  $\beta$  para los compuestos binarios *InP* e *InAs* [6].

## 2.2. Guías de onda

En general, una **guía de onda** puede definirse como cualquier estructura usada para guiar una onda electromagnética en una dirección paralela a su eje, confinándola a una región determinada en o entre sus superficies. Las guías de onda son elementos indispensables para aplicaciones en comunicación y computación por ser inmunes a la interferencia electromagnética.

Existen fundamentalmente dos tipos de guías de onda ópticas: las que poseen elementos ópticos clásicos colocados periódicamente en la dirección de propagación de la onda (resonadores láser y guías de onda de múltiples lentes) y aquellas en las que el mecanismo de guía se basa en la reflexión interna total en las superficies que delimitan la guía (fibras ópticas, resonadores...). Puede hacerse una clasificación más minuciosa de este tipo de estructuras según su geometría (plana o no plana), su índice de refracción (con distribución en forma de escalón o gradiente), su propagación (individual o multimodo), su material base (vidrio, polímero, semiconductor...) [9].

En este caso, nos centramos en las llamadas **guías de onda con resaltes** (*ridge waveguides*) que son aquellas que contienen uno o más resaltes o crestas que sirven principalmente para aumentar el ancho de banda de transmisión reduciendo la frecuencia de corte. Su estructura es similar a la de las guías de onda de franjas pero en este caso los resaltes que se encuentran en la parte superior de su estructura plana tienen un alto índice de refracción y constituyen el núcleo o core de la guía (Figura 2.5). Una característica fundamental de este tipo de estructuras es su alto confinamiento óptico debido a que está rodeada por tres de sus lados por medios (o revestimientos) con índices de refracción sustancialmente menores [10].

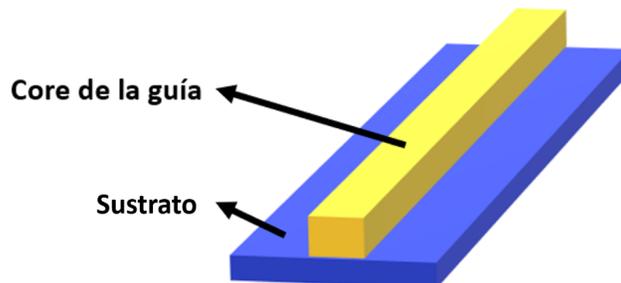


Figura 2.5: Guía de onda con resaltes (ridge waveguide).

Para el análisis detallado de estas estructuras, deben usarse métodos numéricos, como el método de elementos finitos o el de diferencias finitas. Por otra parte, es posible aplicar el método analítico del índice de refracción efectivo [11].

La principal aplicación de las guías de onda con resaltes es la fabricación de láseres y guías de onda pasivas puesto que pueden emplearse para controlar la impedancia debido a que permiten reducir la impedancia característica de la propia guía de onda. Sin embargo, ofrece menos posibilidades de control de potencia que otras guías de onda.

## 2.3. Muestras empleadas

Con el fin de estudiar el grabado de guías de onda en  $InP$  mediante diferentes procesos, se emplean técnicas de luminiscencia con alta resolución espacial. De esta manera, las muestras empleadas son guías de onda con resaltes con perfiles rectangulares de distintas anchuras. En este tipo de estructuras, pueden diferenciarse los efectos verticales sobre las guías y los efectos laterales sobre los flancos de grabado. Para elaborar un estudio de ambos efectos, se fabricaron muestras que consisten en una serie de 9 pozos cuánticos (QWs) de  $InAsP$  con diferentes composiciones, separados por barreras de  $InP$  y situados a distinta profundidad con respecto a la superficie.

### 2.3.1. Estructura

Las muestras de QWs se crecieron mediante epitaxia de haces moleculares (MBE) sobre una capa buffer de  $InP$  sobre un sustrato de  $InP$  (100) de tipo n, usando fuentes sólidas ( $In$ ) y gases, como  $PH_3/AsH_3$ , como precursores. Las muestras fueron crecidas en 3 - 5 Alcatel-Thales Laboratory (Palaiseau, Francia).

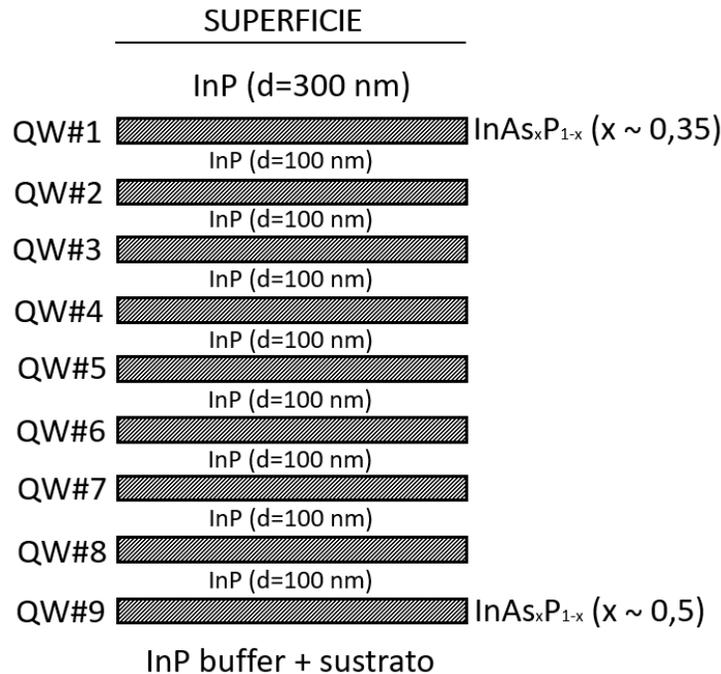


Figura 2.6: Estructura epitaxial de las muestras.

Primero, se crece una capa buffer de  $InP$  con una anchura entre 300 y 499  $nm$ . Esta capa es seguida de una serie de 9 QWs de  $InAs_xP_{1-x}$  con barreras de  $InP$  (Figura 2.6). El espesor de esos QWs está fijado para cada muestra (típicamente entre 7 y 8  $nm$ ), mientras que la composición del  $InAs_xP_{1-x}$  va cambiando en cada QW. El QW más cercano a la capa buffer (QW#9) tiene el mayor contenido de  $As$ ,  $x \approx 0,5$ , mientras que el QW más cercano a la superficie (QW#1) tiene el menor contenido de  $As$ ,  $x \approx 0,35$ . A medida que disminuye el contenido de  $As$  en los QWs, aumenta la energía del gap,  $E_g$ , (Figura 2.4). Así, la señal de luminiscencia de los QWs inferiores no será absorbida por los QWs superiores. Los QWs están separados por barreras de  $InP$  de 100  $nm$  y, finalmente, la estructura está cubierta por una capa de 300  $nm$  de  $InP$ .

### 2.3.2. Análisis teórico: pozos y niveles de energía

Una **doble heteroestructura** es una estructura sándwich compuesta por un semiconductor central rodeado por dos semiconductores con energía de la banda prohibida,  $E_g$ , mayor que la del semiconductor central. La combinación de diferentes materiales con distintas energías de gap lleva a la aparición de electrones y huecos espacialmente confinados cuando se reduce la anchura de la capa central. En esas condiciones, se produce el confinamiento de los portadores cuando el radio de Bohr de los mismos es comparable a la anchura de la capa o, en general, a la dimensión de la estructura formada.

En el caso en el que el confinamiento se produce en una dimensión, se tienen los llamados pozos cuánticos (QWs) en los que los electrones son libres de moverse únicamente en dos direcciones (plano epitaxial) y quedan confinados en la dirección vertical al plano epitaxial. Para formar una heterounión, se unen dos semiconductores con distintos valores de  $E_g$ , de manera que las discontinuidades en la banda de valencia y la banda de conducción dan lugar a la generación del pozo de potencial (Figura 2.7). En el caso de  $In/InAsP$ , el material con menor  $E_g$  es el  $InAsP$ . Si éste es ubicado entre dos capas de  $InP$ , se forma una doble heterounión y los estados de los electrones y los huecos en el pozo de potencial generado forman sub-bandas discretas, en lugar de las bandas continuas de una estructura periódica.

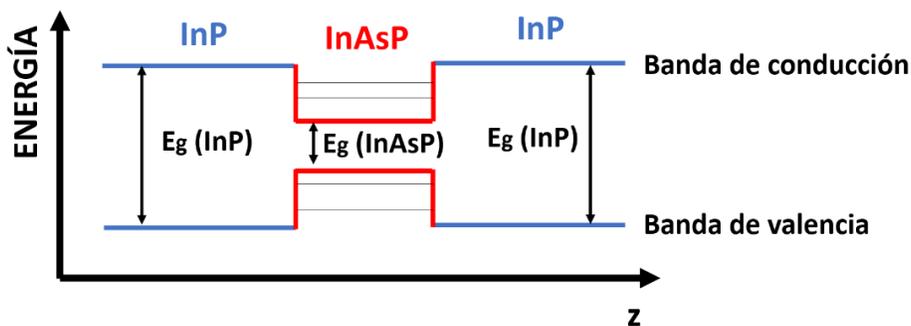


Figura 2.7: Diagrama de energía (bandas planas) potencial en un QW de  $InP$  (en azul)/ $InAsP$  (en rojo). Las líneas negras representan los niveles cuantificados como consecuencia del confinamiento en el QW.

En el caso de un pozo rectangular, resolviendo la ecuación de Schrödinger, los niveles de energía vienen dados por (Figura 2.8):

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e} \left( \frac{n}{L_z} \right)^2 \quad (2.5)$$

Donde  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Por tanto, los niveles pasan a ser discretos, están cuantizados y dependen de la anchura del pozo.

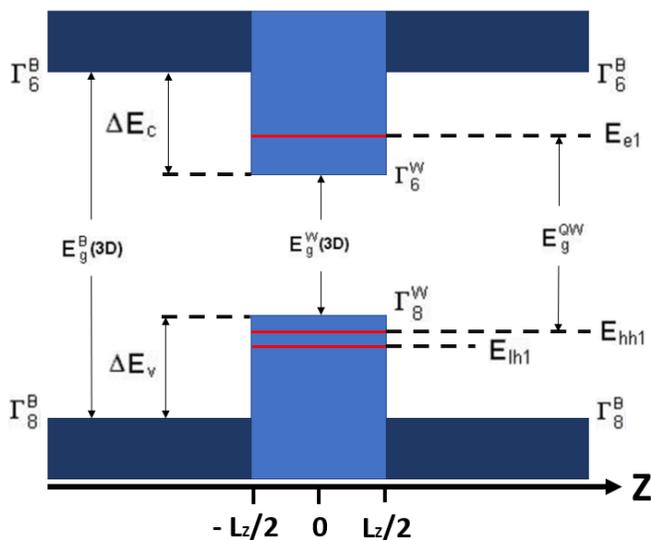


Figura 2.8: Ejemplo de la representación de las bandas en un QW.

En cuanto a la densidad de estados, ésta toma la forma de la Figura 2.9 (b), en lugar de la distribución parabólica del semiconductor volumérico.

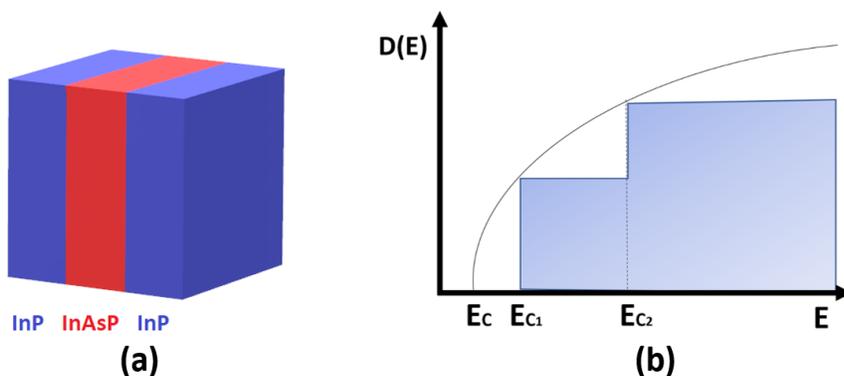


Figura 2.9: (a) Confinamiento espacial esquemático del QW y (b) representación gráfica de la densidad de estados asociada al mismo.

Los electrones de un semiconductor pueden ser ópticamente excitados. De este modo, pasan a la banda de conducción desde la banda de valencia, dejando en esta última un hueco. Debido a la carga opuesta entre electrones y huecos, la atracción coulombiana lleva a la formación de un estado ligado, lo que da lugar a una cuasi-partícula, denominada *excitón* (Figura 2.10).

La energía total del excitón es menor que  $E_g$ , pues hay que restarle la energía de ligadura. La diferencia entre  $E_g$  y la energía de transición del excitón permite calcular la energía de ligadura del excitón. Para semiconductores III-V, la energía de ligadura del excitón es del orden de unos pocos meV. Por ejemplo, para el *InP*, la energía de ligadura es de unos 4 - 5 meV y el radio efectivo de Bohr está alrededor de 11 nm. Estas energías de ligadura tan débiles solo permiten observar las transiciones excitónicas a muy bajas temperaturas en un material volúmico, mientras que el confinamiento los hace estables a temperaturas más altas.

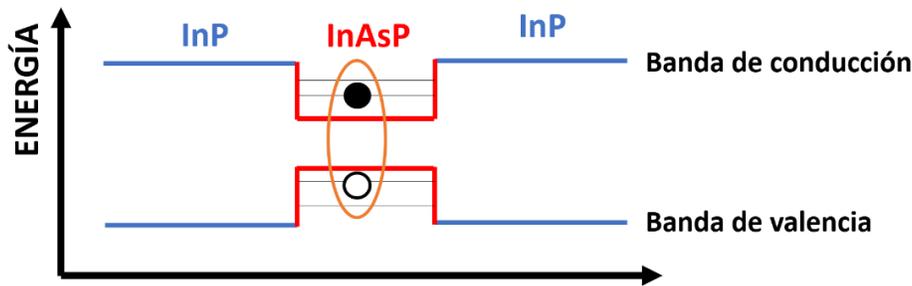


Figura 2.10: Excitón en un QW. Estado de atracción coulombiana entre electrón y hueco en el QW. En un QW, la localización aumenta la energía de ligadura del excitón, que se hace más estable.

Cuando se generan portadores en las barreras de *InP*, éstos pueden sufrir dos procesos: ser capturados en el pozo de potencial (*InAsP*) o recombinarse en la capa de *InP*. En general, los tiempos de difusión en estos casos son inferiores a los asociados a los procesos de recombinación banda a banda ( $\tau < 1$  ns). Por consiguiente, la carga se transfiere prioritariamente al pozo de potencial, donde puede recombinarse y emitir luz con la energía característica del QW, es decir, con la diferencia entre el estado de energía más bajo de la banda de conducción y el correspondiente nivel en la banda de valencia, que en un pozo cuántico deja de estar degenerada debido a la dependencia de los niveles de energía con la masa efectiva que hace que los niveles de huecos pesados y huecos ligeros se desdoblén ligeramente (Ecuación 2.5) [12].

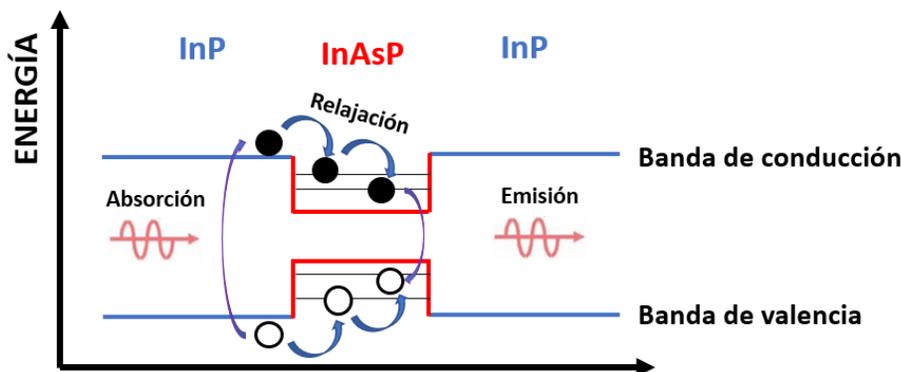


Figura 2.11: Perfil del potencial en el QW y posibles procesos de los portadores.

### 2.3.2.1. Bandas de energía

Con el fin de analizar de manera más detallada cómo se modifican en los QWs, puede emplearse la *Teoría del Modelo Sólido*. El procedimiento seguido se detalla en la publicación: VAN DE WALLE, C. G. **Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory**. *Phys. Rev. B*. Vol. 39 (3), pp. 1872 - 1883 (1989).

De esta manera, se presenta un modelo teórico que permite predecir las energías de las bandas en las redes cristalinas y las interfaces de capas pseudomórficas sometidas a diferentes tensiones. Esta teoría se basa en el formalismo del DFT (local-density-functional). Así, es posible expresar los niveles de energía de las bandas en términos de un nivel absoluto de energías para cada uno de los semiconductores analizados incluyendo los potenciales de deformación que describen los efectos de las tensiones en las bandas electrónicas y las discontinuidades que aparecen tanto en la banda de valencia como en la banda de conducción. En el desarrollo de este modelo, no solo se presentan varios resultados y casos prácticos, sino que también éstos son verificados con resultados obtenidos experimentalmente, comprobando su validez.

En los cálculos realizados, se asume que las interfaces son ideales y, además, se considera la dirección cristalográfica  $\langle 001 \rangle$ . La muestra a analizar se compone de un sustrato de *InP* y una capa de *InAsP*. En este último material es donde se produce el desdoblamiento de la **banda de valencia** principalmente por:

- El efecto en la estructura que tiene la compresión del sólido, debido al mayor parámetro de red del *InAsP* respecto al *InP* (Figura 2.4).
- El desplazamiento del potencial electrostático medio debido a las tensiones. Éste es inversamente proporcional al volumen.

Por tanto, al tener una estructura de tipo *zincblenda*, se determinan 3 bandas de valencia degeneradas en  $\Gamma$ . Para hallar la posición de cada una de esas bandas individuales, deben emplearse fórmulas que incluyen los efectos de las tensiones y los desdoblamientos debidos a la interacción espín-órbita. Así, se llega a la obtención de 3 bandas: la de huecos ligeros, la de huecos pesados y la de desdoblamiento espín-órbita. Es importante tener en cuenta que ésta última está separada de las otras, aun en ausencia de tensiones.

Por otro lado, la **banda de conducción** no se encuentra degenerada en los semiconductores de gap directo, como es este caso, y, por tanto, solo se ve sometida a desplazamientos por tensiones hidrostáticas.

Teniendo en cuenta todas las consideraciones mencionadas y haciendo uso de la *Ley de Vegard* (Ecuaciones 2.1 y 2.2), se llega a los resultados presentados en la Tabla 2.4 para los valores extremos de  $x$  en *InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>* para  $T=0K$ .  $\Delta E_C$  y  $\Delta E_V$  son respectivamente los *band off-sets* que dan cuenta del alineamiento de las bandas en la heteroestructura.

Entonces, se trata de una heterounión de *Tipo I*. Gráficamente, cada uno de los parámetros determinados puede representarse como:

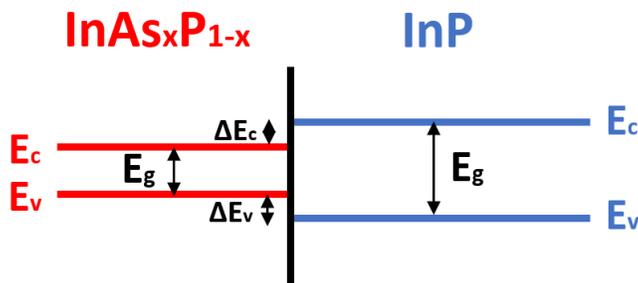


Figura 2.12: Representación gráfica de las bandas electrónicas.

Material	Parámetro	x	
		0,35	0,50
<i>InP</i>	$E_C$ (eV)	-5,580	-5,580
	$E_V$ (eV)	-7,003	-7,003
	$E_g$ (eV)	1,423	1,423
<i>InAs_xP_{1-x}</i>	$E_C$ (eV)	-5,834	-5,776
	$E_V$ (eV)	-6,644	-6,728
	$E_g$ (eV)	0,810	0,952
	$\lambda_g$ (nm)	1530,86	1302,52
<b>Band-offset banda de conducción</b>	$\Delta E_C$ (eV)	-0,255	-0,196
<b>Band-offset banda de valencia</b>	$\Delta E_V$ (eV)	0,396	0,275

Cuadro 2.4: Parámetros característicos de las bandas de los materiales que componen cada QW cuando son sometidos a tensiones.

Estos cálculos se corresponden con  $T=0K$ . La variación de los niveles de energía para una temperatura de trabajo de  $T=80K$  (con nitrógeno líquido) es de unos pocos meV. Puede comprobarse para cada uno de los materiales por separado:

<b>Semiconductor</b>	$E_g$ (T=0K) (eV)	$E_g$ (T=82K) (eV)	$E_g$ (T=300K) (eV)
<i>InP</i>	1,421	1,411	1,350
<i>InAs</i>	0,415	0,404	0,352

Cuadro 2.5: Variación con la temperatura de  $E_g$  de *InP* e *InAs* (Ecuación 2.3).

Con el fin de obtener resultados más precisos, se necesita considerar el **Efecto Stark cuántico confinado** (QCSE). Cuando se trabaja con QWs, se producen modificaciones en los niveles de energía, como ya se ha mencionado. Cuanto menor es la anchura del QW, mayor es el desplazamiento que se produce hacia el azul en la longitud de onda de emisión asociada. El alineamiento de las bandas que se ha determinado en este apartado se corresponde con lo que sucede en el semiconductor volúmico, así se tiene una idea general de las características del sistema material con el que se trabaja.

### 2.3.3. Efecto Stark cuántico confinado (QCSE, Quantum Confined Stark Effect)

En un pozo cuántico, un campo eléctrico que es aplicado a lo largo de la dirección de confinamiento,  $z$ , provoca un desplazamiento de electrones hacia menores energías y huecos hacia mayores energías desde su posición media hasta las interfaces opuestas (Figura 2.13). En este proceso, sin embargo, los excitones no se ionizan. Si se aumenta el campo aplicado, se reducen las frecuencias de absorción y emisión de los espectros correspondientes del QW. Este es el denominado **efecto Stark cuántico confinado (QCSE)**.

Una de sus consecuencias principales es que, debido a la separación de los portadores, se reduce el solapamiento de las funciones de onda de electrones y huecos, de manera que aumenta la constante de tiempo asociada a la recombinación y disminuye la eficiencia de recombinación [14].

Si el campo es aplicado en el plano de la interfaz del QW, se produce la ionización de los excitones sin que tenga lugar un desplazamiento en los valores de la energía. De esta manera, se pierde el pico del espectro debido a dichos excitones.

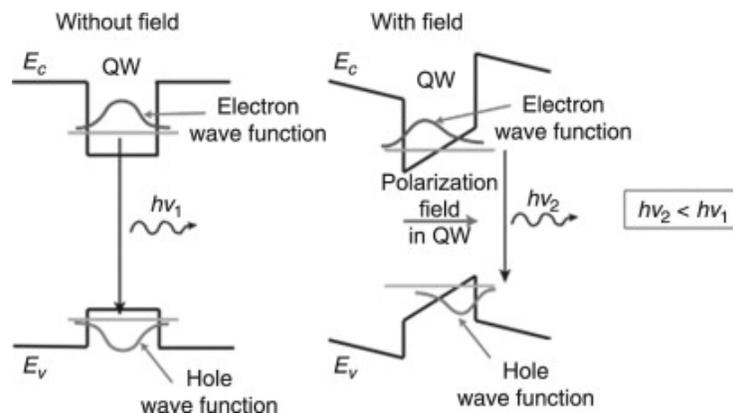


Figura 2.13: Efecto Stark cuántico confinado (QCSE) en un pozo cuántico debido a la aplicación de un campo eléctrico externo [13].

## 2.4. Técnica de grabado

El proceso de grabado consiste en la eliminación de material de una superficie con objeto de crear una estructura de geometría determinada. Fundamentalmente, se suelen llevar a cabo dos procesos de grabado: el **grabado húmedo** y el **grabado seco** (también llamado **grabado iónico**). Para poder diferenciar ambos procesos, debe tenerse en cuenta que para el grabado húmedo se emplean reactivos químicos, normalmente líquidos, y los llamados agentes de grabado, mientras que para el grabado seco se producen sustancias gaseosas que deben difundirse en la masa gaseosa y ser expulsadas con un sistema de vacío. En el caso de grabado seco, existen cuatro tipos principales:

- Reacciones químicas: Usando plasma reactivo o gases, de ahí el nombre de *grabado de plasma*.
- Eliminación física: Proceso que fundamentalmente puede explicarse mediante la conservación del momento.

- Combinación de reacciones químicas y eliminación física.
- Fotodisociación: Proceso en el cual la energía de los fotones rompe los enlaces del material correspondiente [15].

Hasta 1980, el grabado seco solo se empleaba en microelectrónica. Fue a partir de entonces cuando se empezó a extender a otras áreas hasta constituir en la actualidad uno de los procesos más comúnmente usados para grabados estructurales, por ejemplo, de láseres de diodo o cristales fotónicos.

### 2.4.1. ¿Cómo se lleva a cabo el proceso de grabado seco?

Durante el proceso de grabado seco se emplean iones cargados (formados en una descarga de plasma) para facilitar la eliminación de material, es decir, para que los átomos pasen de estado sólido a gaseoso. Para conseguirlo, se pueden seguir cada uno de los cuatro tipos de procesos principales ya mencionados. En el caso del **grabado de plasma**, éste se lleva a cabo en una cámara en la que se coloca el sustrato entre dos electrodos. Normalmente, dicho sustrato suele ubicarse en uno de esos electrodos que, dependiendo del tipo de proceso a seguir, puede ser conectado a tierra o a una fuente de tensión. Dentro de la cámara fluyen gases que, en ciertas condiciones de vacío y trabajando a frecuencias de microondas o radiofrecuencias (para generar un campo eléctrico especialmente intenso entre los electrodos), se ionizan (Figura 2.14). De esta manera, se tiene un voltaje de polarización entre el plasma y los electrodos debido a la diferencia de movilidad entre los electrones (más ligeros) y los iones (más pesados). En consecuencia, se forma un campo eléctrico que equilibra las pérdidas de electrones e iones, con lo que el plasma se polariza positivamente respecto a los electrodos haciendo que los átomos y moléculas ionizadas impacten sobre la superficie a grabar.

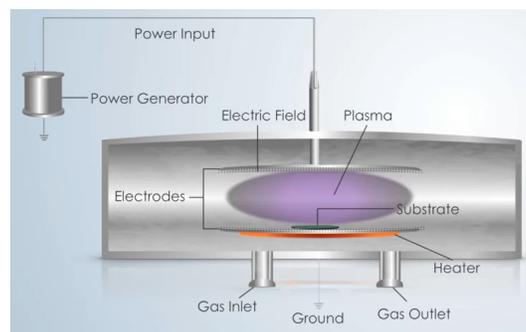


Figura 2.14: Formación del plasma en el interior de la cámara [16].

Por la forma en la que se configura el dispositivo, solo se graba la superficie que está expuesta al plasma puesto que la otra superficie se protege con el electrodo [16]. Además, para hacer el grabado, las partes que no se quieren eliminar se protegen con una máscara, que es la que define la geometría de grabado.

Como el plasma está formado por muchas especies (como electrones libres, moléculas ionizadas y neutras, fragmentos ionizados de moléculas, radicales libres y átomos), los electrones e iones de alta energía colisionan con esas moléculas gaseosas dando lugar a especies reactivas disociadas y excitadas. Así, se genera la luz que se ve del plasma que, además, aporta energía a la superficie.

Por ejemplo, si se trabaja con un plasma de  $SiCl_4$ , habrá electrones, moléculas de  $SiCl_4$  y fragmentos disociados de  $SiCl_4$ , incluyendo  $SiCl_3\cdot$ ,  $SiCl_2\cdot$  y  $SiClX$ , es decir, puede haber fragmentos neutros o iones. Son esas moléculas las que permiten el grabado pues son las que reaccionan químicamente para eliminar el material.

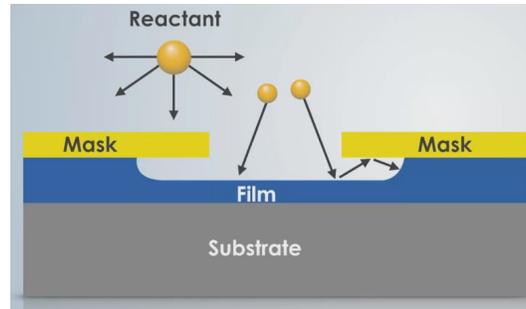


Figura 2.15: Reacción química con el material a eliminar [16].

Los radicales libres son altamente reactivos debido a que en su capa más externa poseen un electrón desapareado por lo que enseguida se enlazan a otros átomos, que pueden seleccionarse para que sean los del material a eliminar, en lugar del material de la máscara, de subcapas o incluso el de la cámara. Estas reacciones tienden a ser isotrópicas [17].



Así, el  $Cl$  reaccionará con el sustrato correspondiente obteniéndose un gas que fácilmente podrá evaporarse y abandonar la superficie correspondiente, con lo que más sustrato podrá ser grabado. En algunos casos, los productos de la reacción pueden emplearse para pasivar algunas superficies que no se desean grabar.

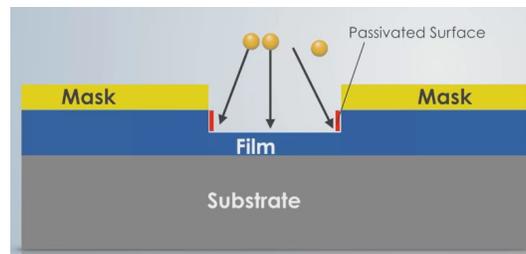


Figura 2.16: Proceso de pasivación de una parte de la superficie [16].

Normalmente, si protegen esas superficies que no se quieren grabar, se consigue un proceso selectivo y anisotrópico. Además, para eliminar el material también pueden emplearse procesos físicos.

Debido al campo eléctrico, los iones positivos se aceleran hacia los electrodos y golpean la superficie perpendicularmente, expulsando los átomos de la misma. Este proceso suele llamarse *erosión* y, durante el mismo, los iones también depositan energía en esas posiciones horizontales, lo cual aumenta la velocidad de la reacción en la superficie. Por tanto, de este modo pueden llegar a darse reacciones anisotrópicas.

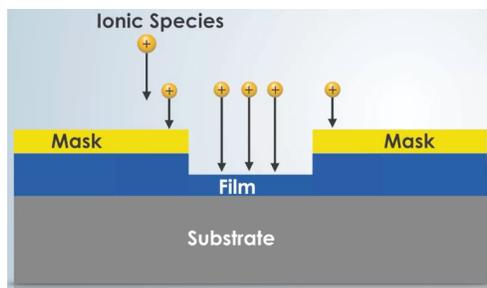


Figura 2.17: Reacción física con impacto perpendicular (Erosión) [16].

Este proceso es muy direccional, pero hay que tener en cuenta que los iones eliminan átomos de aquel punto en el que impactan en la superficie, con lo que es poco selectivo. Sin embargo, es posible conseguir tener anisotropía y aumentar la selectividad combinando procesos químicos y físicos.

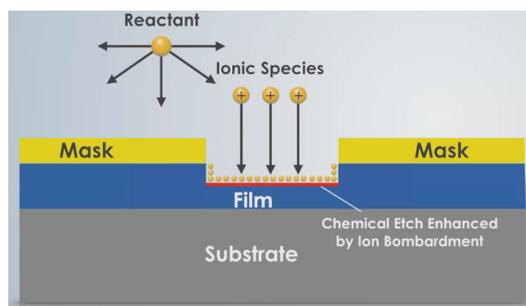


Figura 2.18: Combinación de procesos químicos y físicos [16].

Además, tras varias investigaciones, se ha llegado a la conclusión de que la velocidad de grabado de la combinación de procesos es mucho mayor que la suma de las velocidades de grabado de procesos individuales [18]. Para poder verificar el resultado del grabado, puede emplearse posteriormente el **Microscopio electrónico de barrido (SEM - Apartado 3.1)** o realizar medidas de los perfiles de grabado para hacer una caracterización morfológica.

En la Tabla 2.6, se mencionan los materiales que comúnmente se usan de máscara y los correspondientes agentes de grabado que se pueden emplear con esas máscaras. Es esencial seleccionar los materiales con los que se trabaja para no estropear aquellas zonas del material que deben permanecer inalteradas[19].

<i>Máscara</i>	<i>Agente grabador</i>
$SiO_2$	$SF_6, NF_2, CF_4/O_2, CF_4$
$Si_3N_4$	$CF_4/O_2, CF_4/H_2, CHF_3/O_2, CH_2F_2$
Polisilicio	$SF_6, CF_4, CF_4/H_2, CHF_3, CF_4/O_2, HBr, Cl_2, Cl_2/HBr/O_2$
$Ti$	$Cl_2, Cl_2/CHCl_3, CF_4$
Fotorresistencia	$O_2$

Cuadro 2.6: Parejas comunes de agentes grabadores y material de máscara [16] .

También, pueden enumerarse las ventajas y desventajas de trabajar con grabado seco por

plasma. Es necesario conocer las diferentes características para poder seleccionar convenientemente el proceso y los materiales que deben emplearse con el fin de obtener un resultado satisfactorio.

<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
Perfil de grabado anisotrópico	Complejo equipamiento
Detalles complejos	Formación de partículas
Seguridad	Proceso caro
Control del proceso	Combinar con otros procesos para que sea selectivo
Alta reproducibilidad	Posibilidad de daños por radiación
No gasto en sustancias químicas líquidas	

Cuadro 2.7: Ventajas y desventajas del grabado con plasma [20].

### 2.4.2. Fabricación: Grabado seco de guías de onda

Para la fabricación de las muestras, se emplea la deposición química en fase vapor (CVD) de nitruro de silicio,  $SiN_x$ , que se usa como **máscara de grabado**. Esta capa es depositada a  $250^\circ\text{C}$  con un espesor de  $500\text{ nm}$ . Sobre ella, se definen líneas de varias anchuras (entre  $1$  y  $50\ \mu\text{m}$ ) mediante **fotolitografía**. Una vez la máscara está definida, se procede al grabado siguiendo dos procesos diferentes:

- **Proceso 1:** Se emplea un reactor RIE (Reactive Ion Etching) con acoplamiento capacitivo con una mezcla de gases:  $SiCl_4/H_2/Ar$ . Se emplea una presión de  $5\text{ mTorr}$  y una potencia de  $1200\text{ W}$  en la fuente de plasma y de  $250\text{ W}$  en la muestra. La muestra no es calentada externamente durante el proceso. Tras el grabado, el  $InP$ , la máscara de  $SiN_x$  y la capa pasivada son tratados en una solución de  $HF$  y los desechos son eliminados con  $O_2$  a una presión de  $6\text{ mTorr}$  y con una potencia de  $50\text{ W}$ .
- **Proceso 2:** Se emplea un reactor RIE acoplado inductivamente con mezcla de gases:  $Cl_2/N_2$ . Inicialmente, se usa una potencia de  $900\text{ W}$  en la fuente de plasma y de  $25\text{ W}$  en la muestra, la cual está a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$ . Tras el grabado, el  $InP$ , la máscara de  $SiN_x$  y la capa pasivada son grabadas en  $HF$  y luego eliminadas con  $O_2$  con una potencia de  $800\text{ W}$ .

Todos estos datos del procedimiento seguido en cada caso se recogen en la siguiente tabla:

Etching chemistry	Gas flow rates	Total pressure (mTorr)	RF power plasma excitation (W)	RF power sample stage (W)	Sample bias (V)
$SiCl_4/H_2/Ar$	5 sccm $SiCl_4$ / 2 sccm $H_2$ / 10 sccm $Ar$	5	1200	250	60
$Cl_2/N_2$	3 sccm $Cl_2$ / 20 sccm $N_2$	5	900	25	30

Cuadro 2.8: Parámetros para la fabricación de cada una de las muestras.

La profundidad del grabado es de  $3 - 4\ \mu\text{m}$  para asegurar el grabado de todos los QWs.

# Capítulo 3

## Catodoluminiscencia (CL)

*“Your best and wisest refuge from all troubles is in your science.”*

Ada Lovelace.

La *luminiscencia* es la emisión de fotones por un sólido cuando es excitado por una fuente de energía. Hay muchas formas de excitar un sólido para emitir luz: catodoluminiscencia, sonoluminiscencia, quimiluminiscencia, bioluminiscencia, fotoluminiscencia...[21] .

Este trabajo se centra en el proceso de **catodoluminiscencia**, **CL**, que es la emisión de fotones cuando un material es estimulado por electrones de alta energía. La catodoluminiscencia posee alguna ventaja respecto al uso de la fotoluminiscencia (PL). La CL permite una mayor profundidad de sonda y además se beneficia de la alta resolución espacial del SEM, puesto que en PL se emplea el microscopio óptico cuya resolución espacial está limitada por la difracción.

En un semiconductor, el proceso de excitación consiste en la promoción de electrones de la *banda de valencia* a la *banda de conducción*. De esta manera, aparece un hueco y cuando un electrón y un hueco se recombinan, se emite un fotón. El resultado de este proceso depende del material (su pureza y los defectos que contiene). En la CL, en un Microscopio electrónico de barrido (SEM), el detector está sincronizado con el barrido del haz de electrones y permite hacer una imagen de la emisión de luz por parte de la muestra. Con esto se consiguen imágenes que combinan información óptica y morfológica con alta resolución espacial [22].

La microscopía con CL es una técnica muy valiosa para explorar muchas propiedades fundamentales de la materia. En Ciencia de Materiales, esta técnica es útil para determinar propiedades ópticas de objetos pequeños (nanopartículas), así como fluctuaciones locales de defectos a escala submicroscópica.

### 3.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido (SEM) fue desarrollado en los *Laboratorios RCA* en Nueva Jersey. Las primeras imágenes del SEM se obtuvieron en 1951 y el primer modelo comercial (construido por *AEI Company*) fue desarrollado en 1958. El SEM moderno permite lograr una resolución hasta 1 - 10 *nm*. Además, las imágenes del SEM tienen una relativamente larga profundidad de campo. Esta característica surge del hecho de que los electrones en el SEM viajan muy cerca del eje óptico para obtener buena resolución en la imagen [23].

### 3.1.1. Principio de operación

El SEM consiste en una columna con lentes electromagnéticas, un sistema de vacío, una cámara de vacío donde se sitúan las muestras, un tanque de alta tensión para acelerar los electrones y diversos componentes electrónicos para guiar el barrido del haz de electrones y generar la imagen. En la columna, hay tres lentes electromagnéticas y un juego de aperturas cuya misión es enfocar los electrones en un pequeño punto de la muestra (Figura 3.1). Todos los componentes del SEM suelen estar alojados en una misma unidad.

El sistema trabaja en alto **vacío** para evitar que las colisiones de los electrones con las moléculas desvíen su trayectoria. En el Microscopio de efecto de campo (FESEM), la zona del **cañón de electrones** está en ultra alto vacío, que se consigue mediante una bomba iónica. Dicho cañón, ubicado en la parte superior de la columna, produce un haz de electrones que es enfocado sobre la muestra a analizar. El cañón de electrones emite electrones a una temperatura suficientemente alta, de manera que los electrones tienen suficiente energía térmica para ser liberados. En un FESEM, se utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales (0,02 - 5 kV). Esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

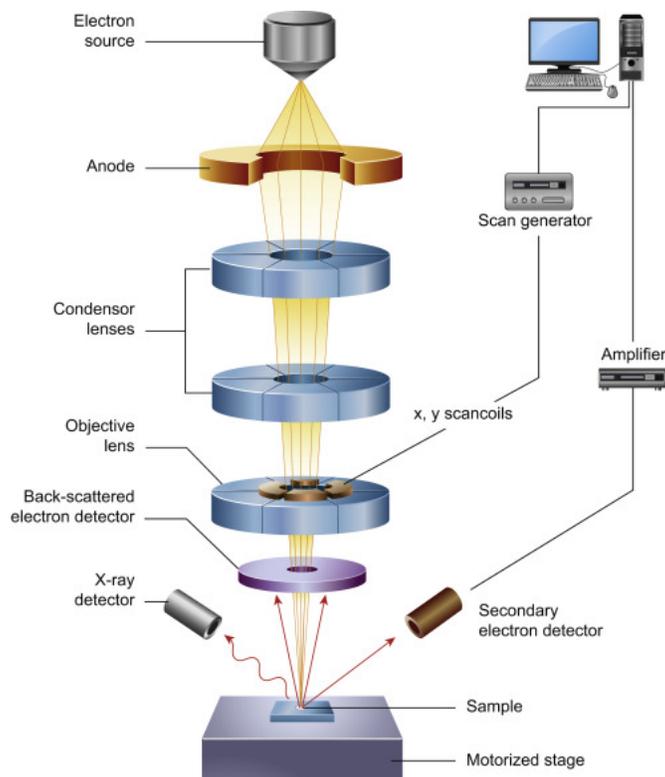


Figura 3.1: Estructura operativa del SEM [24].

En la Figura 3.2, se esquematiza el volumen de interacción de los electrones primarios y las distintas emisiones a las que da lugar. En concreto, la imagen de microscopía se genera a partir de los electrones secundarios.

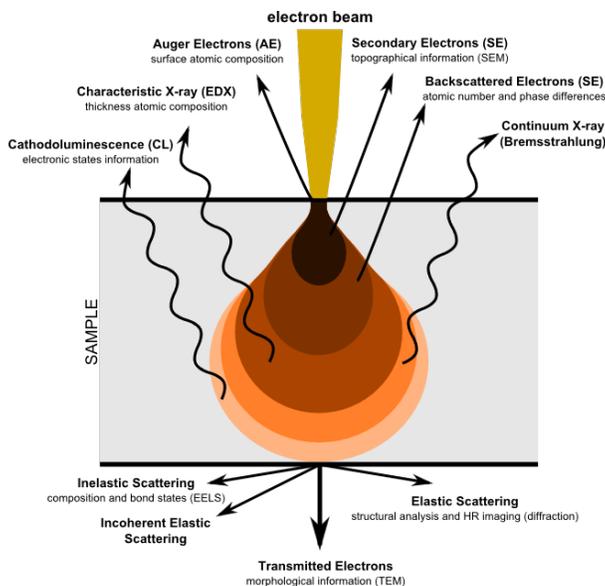


Figura 3.2: Esquema de la distribución del haz primario de electrones y las señales emitidas. ([https://en.wikipedia.org/wiki/Electron\\_microscope](https://en.wikipedia.org/wiki/Electron_microscope)).

Finalmente, todo esto está conectado a un ordenador para el pilotaje de todo el sistema y la visualización de las imágenes.

### 3.2. Configuración de la CL

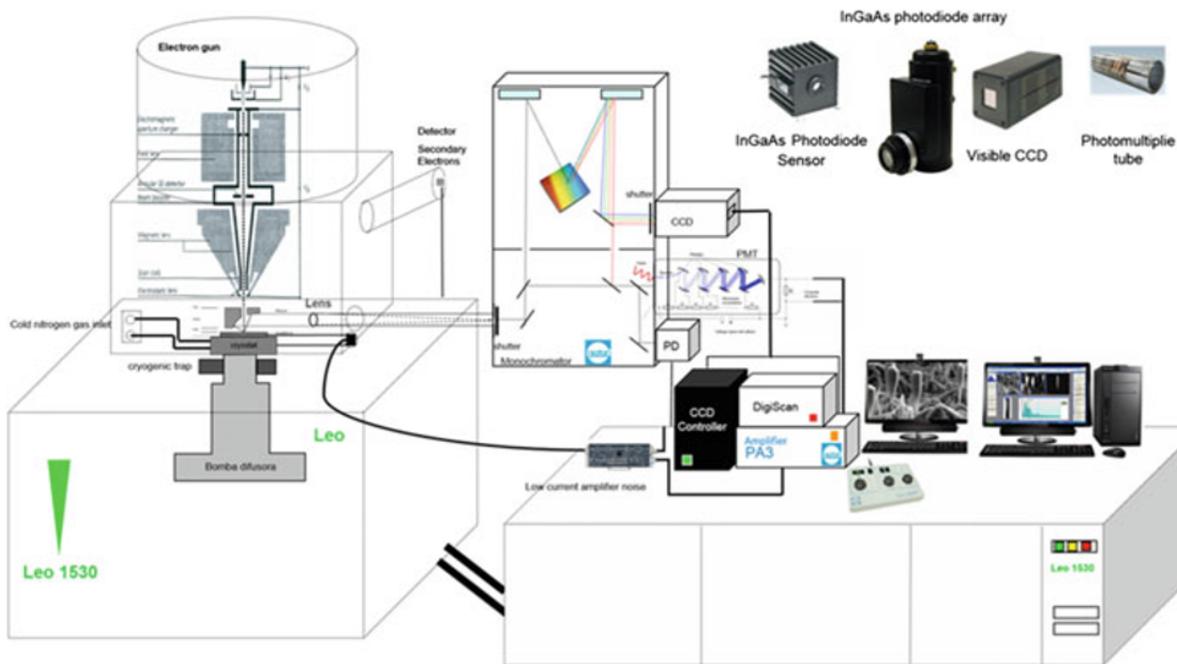


Figura 3.3: Montaje del SEM [7].

Son varios los componentes que deben incorporarse al SEM para llevar a cabo medidas de CL. A la hora de obtener una imagen por luminiscencia, la luz es recogida por los componentes ópticos y transmitida al detector (un fotomultiplicador (PMT) para el visible y un detector de *InGaAs* o de *Ge* para la emisión en el infrarrojo). Así, se obtiene la **imagen pancromática**, se capturan todos los fotones emitidos dentro del rango de sensibilidad del detector (200 - 900 *nm* para el PMT y 900 - 1800 *nm* para el detector de *InGaAs*). La imagen pancromática es una imagen de contraste con zonas claras y oscuras que revelan estructuras que no se observan con la imagen de electrones secundarios [7]. El contraste de la imagen viene determinado por la relación entre recombinación radiativa y no radiativa; por consiguiente, la imagen revela la distribución espacial de los centros de recombinación no radiativos (NRRCs). Hay que tener en cuenta que los NRRCs deterioran el rendimiento cuántico de la emisión y son responsables de los fallos en los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.

La parte más importante de los montajes de CL actuales es el conjunto de elementos ópticos, que guían la luz hacia el espectrómetro, y el detector. También, es posible incluir una etapa criogénica para realizar medidas a baja temperatura.

Por tanto, se hace imprescindible disponer de espejos con grandes aperturas numéricas y alta eficiencia de colección de la luz emitida. En el dispositivo empleado, se tiene un **espejo parabólico** que tiene un orificio de apertura en la parte superior y está alineado con la columna del SEM de manera que permite el paso del haz de electrones (Figura 3.4). Este haz impacta sobre la muestra y la luz emitida es colectada por el espejo parabólico y guiada a través de un tubo de evacuación o una fibra óptica.

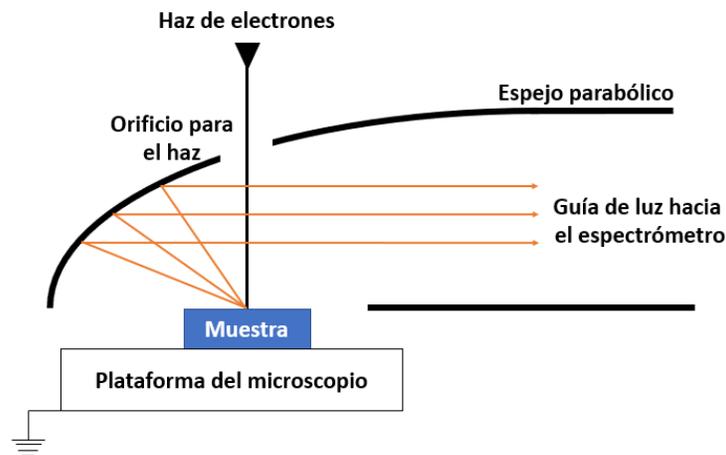


Figura 3.4: Espejo parabólico [7].

Cuando la luz llega al espectrómetro, puede seguir diferentes caminos según el modo de detección que se esté empleando: puede entrar directamente al detector para detección paralela (CL pancromática) o al monocromador, donde es dispersada para dar lugar a la detección en serie (serial CL). Con el monocromador en modo dispersivo, es posible seleccionar un estrecho rango espectral para obtener la imagen monocromática, es decir, la que indica la distribución espacial de una determinada emisión.

Por otra parte, el espectro de emisión se puede adquirir en un punto o en una región de un área determinada. Con objeto de adquirir **imágenes hiperespectrales** para obtener la distribución espectral de un área determinada, los montajes más modernos de CL incluyen **detectores multicanal**, como dispositivos de carga acoplada (CCDs), o, en nuestro caso, un array de diodos de

*InGaAs*. En este modo, es posible realizar imágenes hiperespectrales. De cada uno de los píxeles de una región de interés se obtiene su espectro asociado con su coordenada espacial.

### 3.2.1. Detector de *InGaAs*

Los pozos cuánticos emiten en el infrarrojo, entre 1100 y 1500 *nm*. Para detectar estas emisiones, se trabaja con un detector multicanal de *InGaAs*.

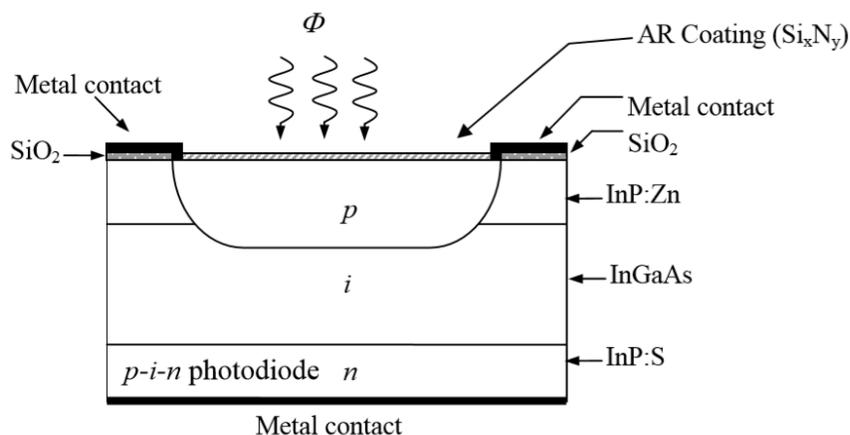


Figura 3.5: Típica estructura del fotodiodo del detector de *InGaAs* [25].

Los fotodiodos de *InGaAs* (Figura 3.5) suelen estar compuestos por dos materiales semiconductores diferentes, *InGaAs* e *InP*, que forman una heterounión de tipo p-i-n *InP/InGaAs/InP*. Para su fabricación, se crece una capa suficientemente ancha ( $> 1 \mu\text{m}$ ) de *InGaAs* poco dopado sobre un sustrato de tipo n *InP* para absorber la radiación incidente. Se suele usar un recubrimiento antirreflejante ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ) para disminuir las reflexiones de la superficie superior. El contacto en la superficie delantera se forma grabando la capa de revestimiento antirreflejante y depositando un metal que forma un contacto óhmico. El contacto n se hace despositando una capa metálica en la parte posterior del sustrato de *InP : S* [25].

En este trabajo, se ha empleado un detector de *InGaAs*. Este tipo de detectores suelen tener sensibilidad entre 900 y 1800 *nm*, aunque algunos pueden llegar a los 2400 *nm*.

### 3.2.2. Señal de CL

La señal de luminiscencia proviene de la recombinación de pares electrón-hueco generados por el haz de electrones. Esa recombinación puede ser radiativa o no radiativa. Por tanto, los distintos centros de recombinación son fundamentales en este proceso puesto que sus concentraciones relativas y sus eficiencias de recombinación afectan directamente a la intensidad de las emisiones que tienen lugar. Su distribución espacial relativa es la responsable del contraste de las imágenes de CL (tanto la pancromática como la monocromática).

Para analizar esos centros de recombinación, hay que tener en cuenta sus tasas de recombinación, las cuales son inversamente proporcionales al número de recombinaciones. Los tiempos de vida se denominan  $\tau_r$ , para el caso de recombinaciones radiativas, y  $\tau_{\text{norad}}$ , para las recombinaciones

no radiativas. Cuando tienen lugar recombinaciones radiativas y no radiativas, la vida media de los portadores puede determinarse del siguiente modo:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{norad}} \quad (3.1)$$

Además, si existen varios centros de recombinación:

$$\tau_r^{-1} = \sum_i \tau_{r_i}^{-1} \quad (3.2)$$

$$\tau_{norad}^{-1} = \sum_j \tau_{norad_j}^{-1} \quad (3.3)$$

La eficiencia cuántica interna,  $\eta$ , puede ser expresada como:

$$\eta = \left(1 + \frac{\tau_r}{\tau_{norad}}\right)^{-1} \quad (3.4)$$

Esta eficiencia mejora a bajas temperaturas. Las fluctuaciones locales de  $\eta$  son las que dan lugar a los contrastes existentes en la imagen pancromática, es decir, el cociente entre las tasas de recombinación radiativas y no radiativas, en función de la sensibilidad espectral del detector [7].

El análisis de la señal de CL debe tener en cuenta tres procesos diferentes: generación, difusión y recombinación, además de otros efectos puramente ópticos como son la autoabsorción de los fotones emitidos (especialmente cuando estos son generados en zonas profundas de la muestra), la reflexión interna total y las pérdidas en la superficie [26]. Todos estos factores determinan la eficiencia cuántica externa.

Por otra parte, se define un factor,  $f_A$ , relacionado en las pérdidas debidas a absorciones internas [3]:

$$f_A = \frac{1}{1 + \alpha L_d} \quad (3.5)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $L_d$  es la longitud de difusión de los portadores libres. Finalmente, la intensidad de CL, es decir, el número de fotones emitidos por unidad de tiempo, puede determinarse en cierto punto como:

$$I_{CL} = f_D f_A f_R \eta \frac{G I_b}{e} \quad (3.6)$$

Donde  $f_D$  es una constante que depende de la eficiencia del detector y  $f_R$  se calcula como:

$$f_R = \frac{n - \sqrt{n^2 - 1}}{2n} \left(1 - \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2\right) \quad (3.7)$$

Se trata de un parámetro relacionado con las pérdidas ópticas debidas a la reflexión total, la cual está relacionada con el índice de refracción del semiconductor en cuestión,  $n$ .

# Capítulo 4

## Resultados: Representaciones y análisis

*“Science, regarded as the pursuit of truth, which can only be attained by patient and unprejudiced investigation, wherein nothing is to be attempted, nothing so minute as to be justly disregarded, must ever afford occupation of consummate interest, and subject of elevated meditation.”*

Mary Somerville.

Se han investigado los efectos del ataque seco por plasma en *InP*. Para ello, se emplearon procesos típicamente usados en la industria fotónica del *InP*. Los reactivos están basados en el *Cl*, en particular, se usaron mezclas de gases conteniendo *SiCl<sub>4</sub>* y *Cl<sub>2</sub>* (*SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar* y *Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>*). Se han estudiado diferentes geometrías de guías de onda controlando la anchura de las mismas y la profundidad de grabado. La anchura se controla mediante las máscaras, mientras que la profundidad de grabado depende de las condiciones de grabado (reactivos, flujos, presión, potencia RF y campo eléctrico aplicado a la muestra) y del tiempo de grabado. Como ya se ha indicado, se han estudiado estructuras producidas en *InP* con 9 pozos cuánticos (QWs) de *InAsP* con composiciones diferentes y situados a distinta profundidad (Figura 2.6), de manera que al monitorizarlos se puede analizar el efecto del grabado en función de la posición del pozo cuántico.

Los sustratos de la estructura son de *InP* (100) tipo n ( $[Si] \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) y los 9 pozos cuánticos de *InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>*, con valores de *x* entre 0,352 (el más superficial) y 0,486 (el más profundo) (Ver Tabla 4), están crecidos sobre una capa buffer de *InP* de 400 nm de espesor. Las barreras de los pozos son de *InP* de 100 nm de espesor.

$\lambda$ (nm)	$E_g$ (eV)	<i>InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub></i>		
		<i>As</i> ( <i>x</i> )	<i>P</i> (1- <i>x</i> )	<i>In</i>
1250	0,984	0,352	0,648	1
1257	0,965	0,368	0,632	1
1300	0,946	0,389	0,611	1
1325	0,928	0,408	0,592	1
1350	0,911	0,425	0,575	1
1375	0,894	0,441	0,559	1
1400	0,878	0,457	0,543	1
1425	0,863	0,474	0,526	1
1450	0,848	0,486	0,514	1

Cuadro 4.1: Características de los 9 QWs.

Estas son las muestras analizadas inicialmente:

- **Muestra #1:** No tiene dopado intencional.
- **Muestra #2:** La capa buffer es de tipo n dopada con  $Si$  ( $[Si] \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Las barreras y la capa superior de  $InP$  son de tipo p dopadas con  $Be$  ( $[Be] \approx 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

Los parámetros de fabricación de cada una de las muestras se dan en la Tabla 2.8.

Se pretende estudiar el efecto del grabado sobre el dopado y cómo influye la geometría de las guías en los cambios inducidos por el grabado. En primer lugar, se midieron los espectros de las muestras sin grabar, dopadas y sin dopar. Se utilizaron distintos kV para la aceleración de los electrones, con objeto de tener diferentes profundidades de sonda. Como se verifica a continuación, a partir de 20 kV se puede observar la emisión de todos los pozos cuánticos.

Con el Software *CASINO* [27], pueden calcularse las profundidades de penetración según la energía del haz de electrones:

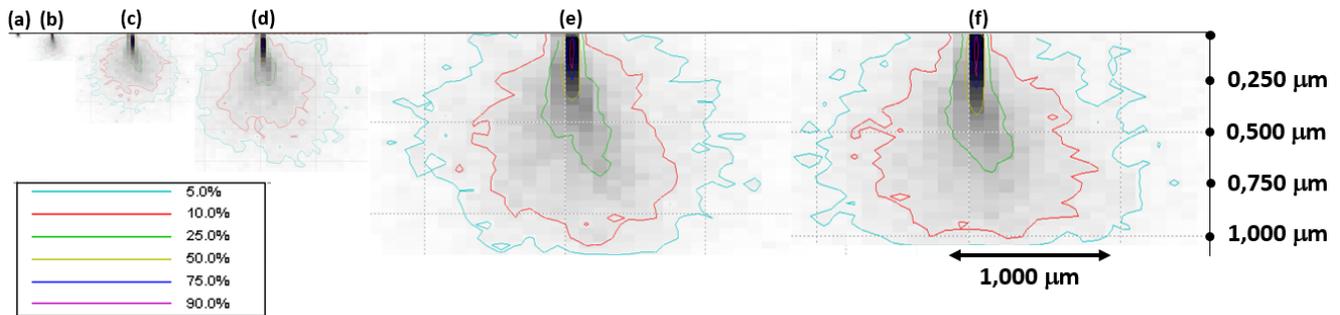


Figura 4.1: Profundidad de penetración en  $InP$  calculada con simulación Monte Carlo para diferentes energías del haz de electrones y número constante de electrones (corriente): (a) 1 keV, (b) 5 keV, (c) 10 keV, (d) 15 keV, (e) 20 keV, (f) 25 keV.

De estas simulaciones pueden obtenerse los siguientes resultados:

Energía del haz de electrones ( $keV$ )	Profundidad máxima de penetración ( $\mu m$ )
1	0,013
5	0,113
10	0,317
15	0,646
20	1,081
25	1,308

Cuadro 4.2: Profundidades máximas de penetración según la energía del haz de electrones para el  $InP$ .

Como ya se ha indicado, la anchura de los QWs es de unos 7 - 8 nm (Figura 2.6). De esta manera, al incluir los 9 QWs en la simulación, los resultados de la longitud de penetración se ven despreciablemente modificados. Se concluye que, tras considerar la estructura de la muestra, es necesaria una longitud de penetración de aproximadamente  $1 \mu m$ , la cual se alcanza con **20 kV**.

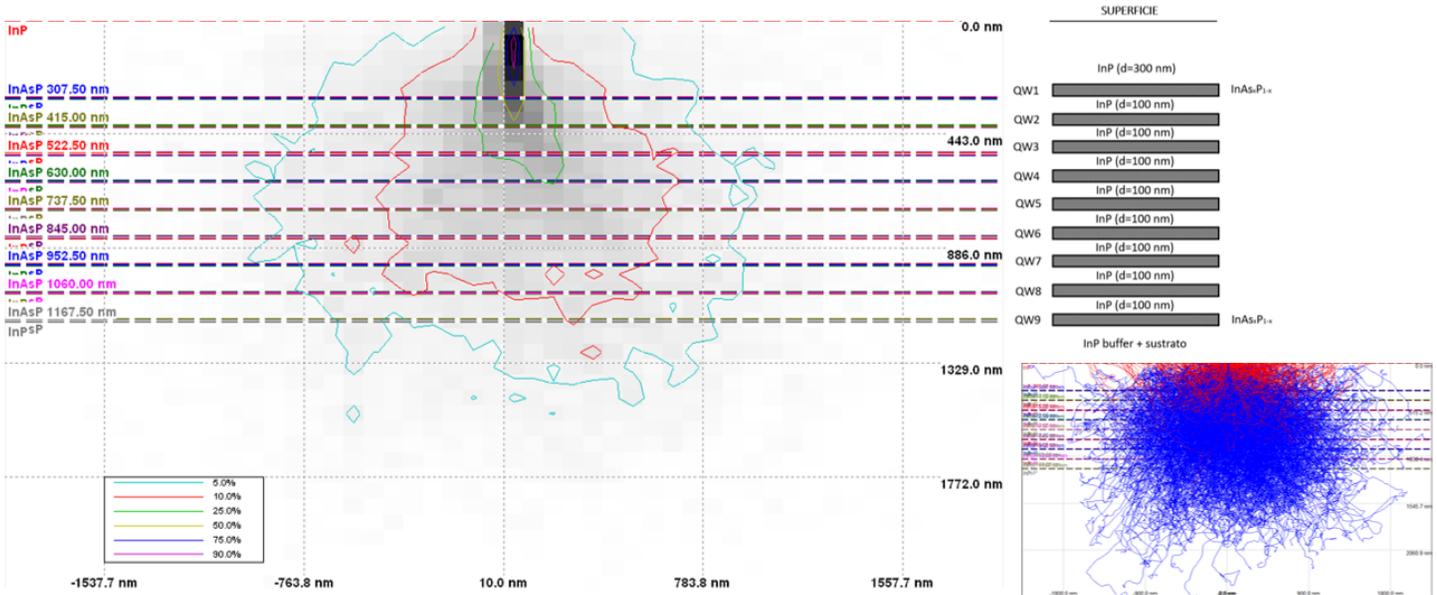


Figura 4.2: Profundidad de penetración en las muestras calculada con simulación Monte Carlo para un potencial de aceleración de los electrones de 20 kV.

Todas las medidas que se presentan en este trabajo fueron realizadas a baja temperatura empleando nitrógeno líquido ( $T=80\text{K}$ ). Esto se debe a que, en dichas condiciones, se tiene la emisión de todos los QWs y la señal obtenida es mejor. En el caso en el que se trabajara a mayores temperaturas, como sería el caso de la temperatura ambiente, los QWs más superficiales no se percibirían en el espectro de CL debido a que serían vaciados por el efecto de la temperatura en las muestras que haría que los portadores se desplazaran hacia los QWs más profundos.

En la Figura 4.3, se representan los espectros de CL para las dos muestras. Se observan notables diferencias entre ellas. Las muestras no dopadas presentan el espectro de los 9 pozos cuánticos con bandas estrechas y bien definidas. En el caso de las muestras dopadas, las bandas están solapadas, son más anchas y el último pozo (QW#9) no se observa.

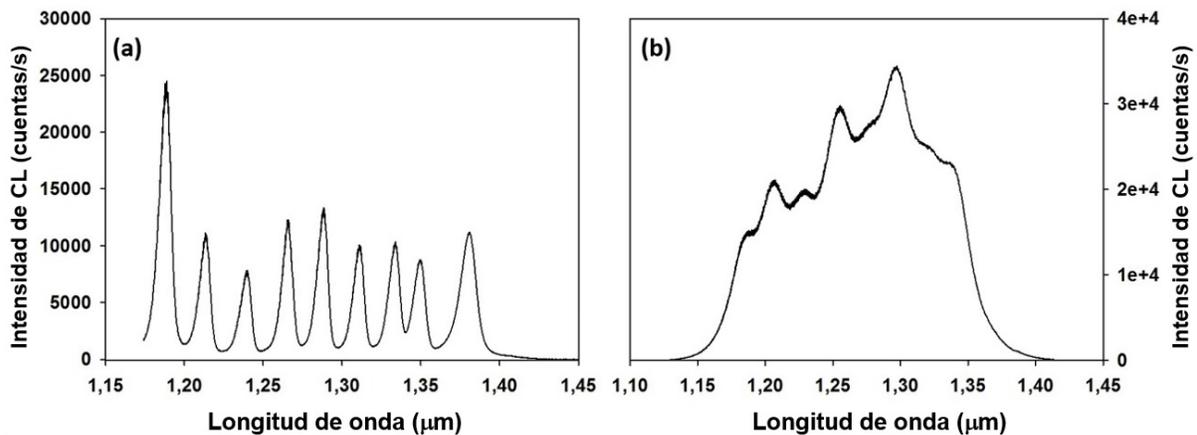


Figura 4.3: Espectro de CL medido a 80K: (a) muestra sin dopar, #1, y (b) muestra dopada, #2.

Estas diferencias no están relacionadas con la calidad cristalina de las muestras. En los dos casos, las intercaras entre los pozos y las barreras son abruptas, como se observa en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Figura 4.4). Por consiguiente, estas diferencias están relacionadas con el dopado.

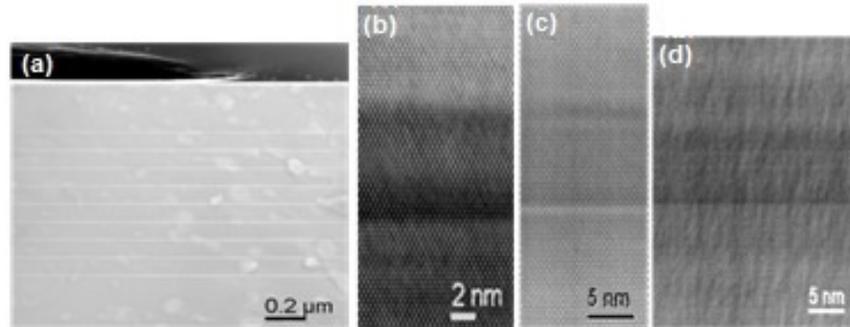


Figura 4.4: Imágenes de TEM de las muestras. (a) Imagen HAADF (High-Angle Annular Dark-Field) de la estructura completa con el sustrato en la parte inferior, (b)-(d) imágenes HRTEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy) del QW#9 (b), QW#8 (c), QW#3 (d). La magnificación de cada una de estas imágenes es diferente.

La **muestra dopada**, #2, forma un diodo con la unión situada en la frontera entre la capa buffer y la barrera del pozo más profundo (QW#9), por consiguiente, muy próxima al QW#9. El campo eléctrico asociado (*built-in electric field*) da lugar a una zona de vaciamiento de portadores en torno a la unión n-p, que incluye el QW#9, por esa razón no observamos su emisión.

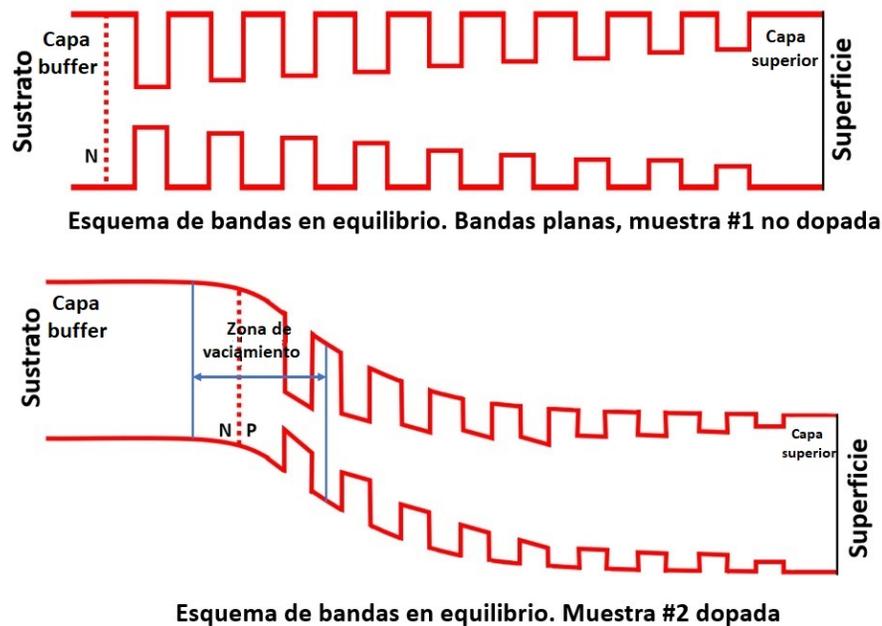


Figura 4.5: Esquemas de bandas en equilibrio de cada una de las muestras: muestra #1 no dopada (arriba), muestra #2 dopada (abajo).

La **muestra no dopada**, #1, en equilibrio térmico estaría bajo un campo eléctrico (*built-in field*) muy pequeño, mientras que en la muestra #2 el campo eléctrico más elevado se situaría sobre el pozo más profundo que es donde se encuentra la unión n-p. En el caso de la muestra #2, el campo eléctrico no vacía los otros pozos, pero sí causa solapamiento entre las emisiones de los distintos QWs, cosa que no sucede para el caso de la muestra #1, en la que podríamos considerar un esquema de **bandas planas**, para describir las transiciones electrónicas.

Con objeto de estudiar la influencia del campo eléctrico sobre la emisión, se realizaron medidas de CL aplicando un campo eléctrico externo para observar el comportamiento de los pozos, en particular el efecto Stark cuántico confinado, *Quantum Confined Stark effect* (QCSE) [28].

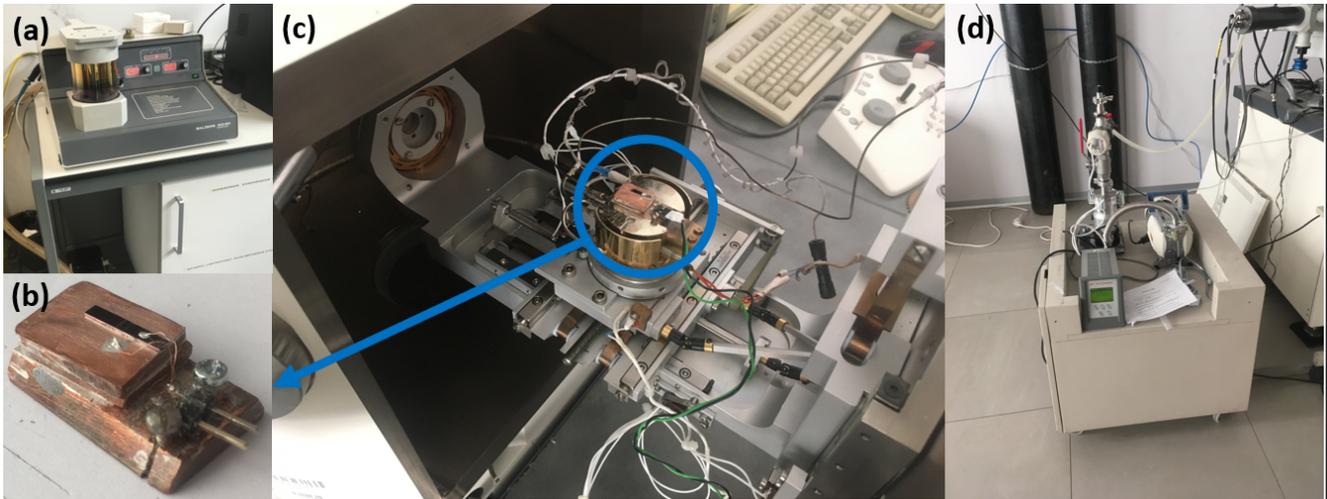


Figura 4.6: Dispositivos y montaje para las medidas: (a) revestidor de pulverización con objetivo de oro (*Sputter gold coater*) empleado para añadir una máscara de oro en las muestras y facilitar los contactos, (b) muestra preparada con las conexiones adecuadas para la posterior aplicación de un campo eléctrico externo, (c) disposición de la muestra en el interior del SEM, (d) sistema de control de vacío para las medidas.

En los pozos cuánticos, el confinamiento cambia los espectros de absorción y emisión con respecto al material volúmico debido al cambio en los niveles de energía y la densidad de estados. Además, el confinamiento hace que la energía de ligadura de los excitones sea más alta, lo que permite las transiciones excitónicas a temperatura ambiente. Cuando se aplica un campo eléctrico a un semiconductor volúmico, el *efecto Franz-Keldysh* [29] da primariamente un ensanchamiento de los espectros de emisión y absorción. Al tener en cuenta el efecto del campo eléctrico sobre la interacción coulombiana entre electrón y hueco, se produce un desplazamiento espectral hacia las bajas energías de la transición excitónica (efecto Stark cuántico confinado - QCSE). Para campos eléctricos suficientemente intensos, el espectro de la transición excitónica se ve sustancialmente ensanchado porque la ionización reduce drásticamente la vida del excitón, la anchura de la banda es inversamente proporcional a la vida del excitón.

En los pozos cuánticos, los desplazamientos espectrales pueden exceder la energía de ligadura del excitón y, sin embargo, las bandas de emisión y absorción permanecen bien resueltas y presentan un comportamiento excitónico. Este efecto es debido al confinamiento cuántico. Cuando se aplica un campo eléctrico perpendicular al plano epitaxial, los electrones y los huecos se desplazan a lados opuestos del pozo de potencial. El campo eléctrico externo distorsiona las funciones de onda de los

electrones y huecos en la medida en que los electrones se mueven hacia el ánodo y los huecos lo hacen hacia el cátodo (Figura 4.7).

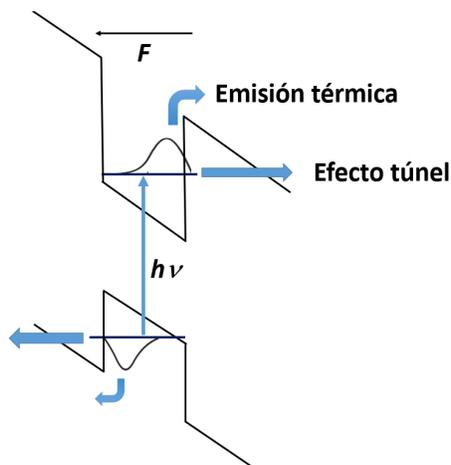


Figura 4.7: Esquema del confinamiento cuántico bajo un campo eléctrico con el correspondiente desplazamiento de las funciones de onda de electrones y huecos.

Al aplicar el campo eléctrico externo perpendicular al plano epitaxial en la **muestra #1**, las bandas de emisión de los pozos se desplazan hacia el rojo y se debilita la emisión y se ensanchan. En la Figura 4.8, se presentan los espectros de CL obtenidos en la muestra #1 para diferentes campos eléctricos aplicados, donde se puede observar el comportamiento descrito por el efecto QCSE.

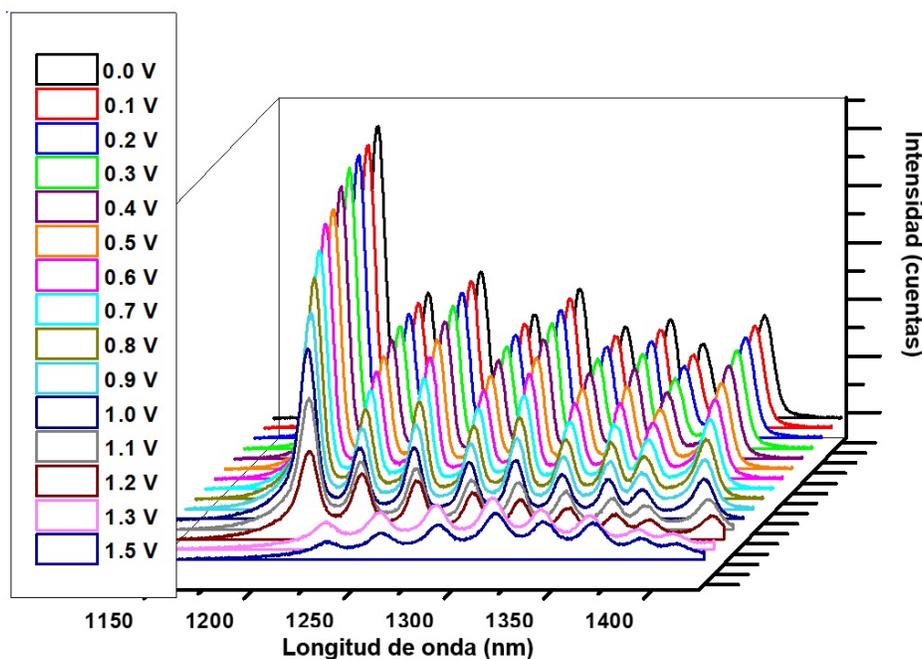


Figura 4.8: Espectros obtenidos para diferentes potenciales aplicados a la muestra no dopada, #1.

Además, el campo aplicado se distribuye uniformemente a través de los 9 QWs, pues los desplazamientos hacia el rojo en función del campo externo aplicado son similares para todos ellos (Figura 4.9).

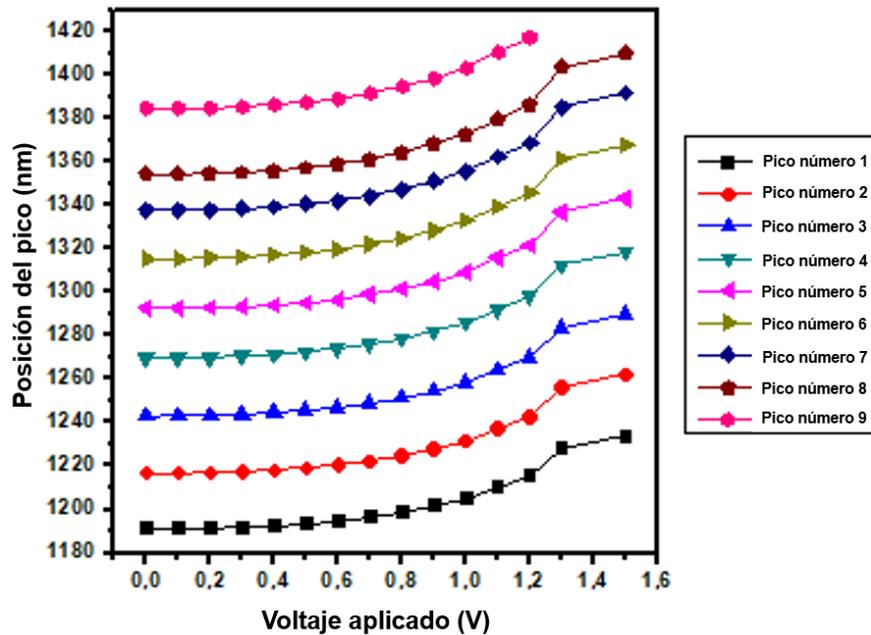


Figura 4.9: Posición de los picos de emisión de los QWs en la muestra no dopada (#1) en función del voltaje aplicado.

Por otra parte, las resonancias excitónicas se mantienen dentro del rango de campos eléctricos aplicados y se observan desplazamientos importantes de las bandas hacia el rojo sin grandes ensanchamientos de las mismas. Además, al polarizar en inversa, el comportamiento es muy parecido, lo que sugiere que en el caso de la muestra #1 no dopada las bandas de energía son prácticamente planas en equilibrio (Figura 4.5).

En la **muestra #2**, el comportamiento es más complejo puesto que existe una unión n-p situada en la frontera entre la capa buffer y la barrera del QW#9. Los espectros de CL en polarización directa e inversa son diferentes. El espectro de referencia, sin polarizar, no permitía ver la emisión del QW#9 debido a que está situado muy próximo a la unión y, por consiguiente, forma parte de la región de vaciamiento de portadores por el campo de la unión.

Al estar en **polarización directa**, esa región de vaciamiento se hace paulatinamente más estrecha a medida que aumenta el campo externo y compensa el campo de la unión. De esta manera, el QW#9 empieza a salir de la zona de vaciamiento y empieza a emitir. Con el aumento del campo eléctrico, la carga es arrastrada hacia la unión y la emisión del QW#9 se hace dominante (Figura 4.10).

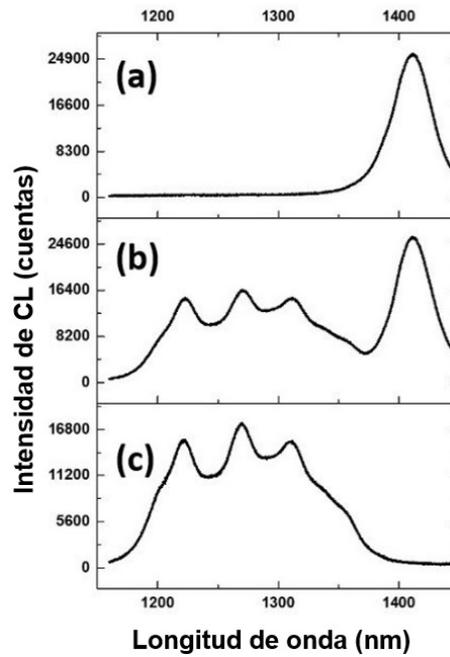


Figura 4.10: Efecto de la polarización directa en la muestra #2, (a) 6V, (b) 4,9V , (c) 0V .

En **polarización inversa**, la zona de vaciamiento de la unión se va ensanchando y va vaciando los QWs de esa región. Al aumentar el campo inverso aplicado, la carga se concentra en los pozos más superficiales, dando una banda ancha que parece solapar las emisiones de los QWs más superficiales (Figura 4.11).

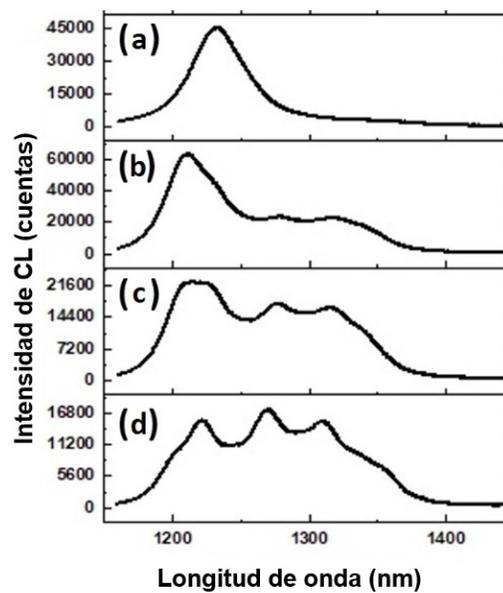


Figura 4.11: Efecto de la polarización inversa en la muestra #2, (a) 10V, (b) 9V, (c) 8V, (d) 7,6V, (e) 0V.

El hecho de que la anchura de las bandas en la muestra dopada sea mayor que la de las bandas de la muestra sin dopar se explica con el QCSE asociado con el campo intenso resultado del campo eléctrico intrínseco (*built-in field*) y el campo aplicado.

## 4.1. Efecto de la exposición al plasma

Las muestras se sometieron a una exposición de 1 minuto a un plasma  $SiCl_4/H_2/Ar$ , con máscara y sin máscara, y a un plasma  $Cl_2/N_2$  durante 1 minuto y 3 minutos, también con máscara y sin máscara. Con esta exposición, no se eliminan los pozos de potencial, permanecen todos ellos intactos, como se puede apreciar en la imagen de TEM (Figura 4.12). Sin embargo, la capa superficial es mucho más delgada (puede compararse con la Figura 4.4 (a)) y el QW#1 queda muy cerca de la superficie [30].

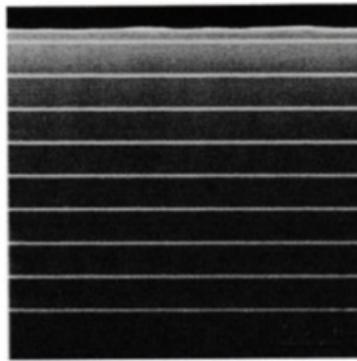


Figura 4.12: Imagen HAADF de la muestra dopada, #2, tras 1 minuto de exposición al plasma  $SiCl_4/H_2/Ar$ .

Los espectros de CL para las muestras dopada y no dopada antes y después de los tratamientos con plasma  $SiCl_4/H_2/Ar$  durante 1 minuto se muestran en la Figura 4.13.

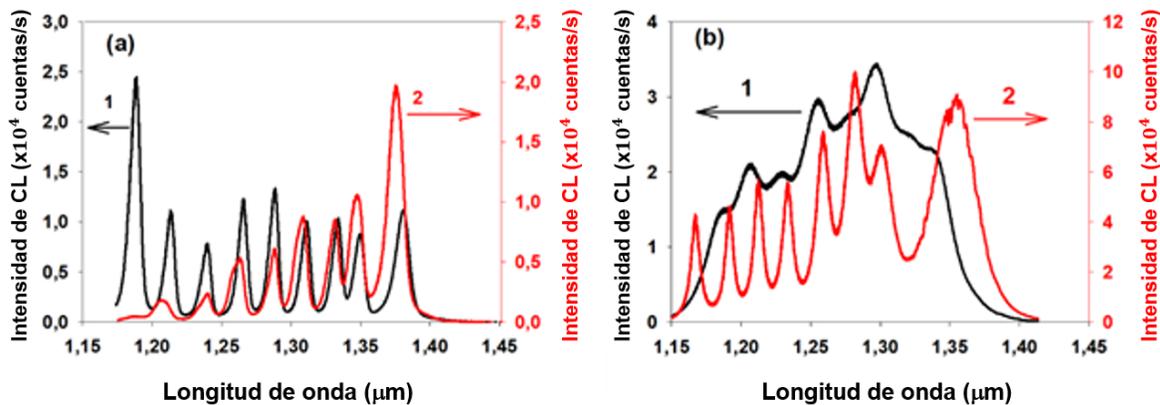


Figura 4.13: Espectros de CL de las muestras (1, en negro) sin estar sometidas al plasma, (2, en rojo) tras ser expuestas al plasma  $SiCl_4/H_2/Ar$  durante 1 minuto: (a) muestra sin dopar (#1), (b) muestra dopada (#2).

Como puede apreciarse, los cambios en la **muestra no dopada** son menores, se distinguen los pozos y mantienen su forma espectral. Se observa un desplazamiento de los picos de CL hacia el azul, la emisión del QW#1 no se observa, a pesar de que existe físicamente, y la intensidad hasta el QW#5 disminuye con respecto a la referencia no expuesta al plasma. Esto es consecuencia de que el plasma ha eliminado gran parte de la capa superior (*cap layer*) y el potencial de superficie vacía completamente el QW#1 y parcialmente los QW#2-4. El desplazamiento hacia el azul podría estar relacionado con la presencia de una compresión residual introducida por el tratamiento con el plasma [31].

En cuanto a la **muestra dopada**, los cambios introducidos por la exposición al plasma son muy drásticos. Las bandas de emisión aparecen resueltas y se estrechan con una forma similar a la que tienen en la muestra no dopada. La emisión del QW#9 sí que se observa, en contraposición a la muestra de referencia. Se podría decir que la exposición al plasma ha modificado la distribución del campo eléctrico de la unión (*built-in field*), de manera que se ha reducido notablemente aproximándose a las características de la muestra no dopada, correspondiente a un esquema de bandas planas. Esto parece indicar que la exposición al plasma ha producido defectos que compensan al *Be* (aceptor), el resultado es una **disminución sustancial de la concentración efectiva de aceptores**, lo cual modifica las características de la unión n-p original.

En la Figura 4.14, se muestran los espectros de la muestra dopada después del tratamiento con  $Cl_2/N_2$ , durante 1 y 3 minutos respectivamente, y con  $SiCl_4/H_2/Ar$ , durante 1 minuto, para los casos de la superficie protegida por la máscara y sin proteger.

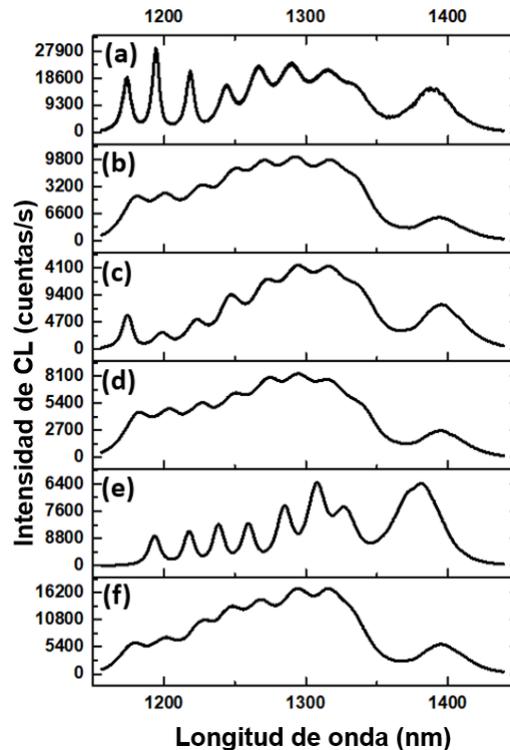


Figura 4.14: Espectros de CL tras la exposición al plasma: (a)  $Cl_2/N_2$ , 3 minutos sin protección de máscara, (b)  $Cl_2/N_2$ , 3 minutos con protección de máscara, (c)  $Cl_2/N_2$ , 1 minuto sin protección de máscara, (d)  $Cl_2/N_2$ , 1 minuto con protección de máscara, (e)  $SiCl_4/H_2/Ar$ , 1 minuto sin protección de máscara, (f)  $SiCl_4/H_2/Ar$ , 1 minuto con protección de máscara.

Se puede apreciar que los espectros **con máscara son equivalentes** para los tres casos, por lo que se puede sugerir que los cambios con respecto a la muestra sin tratar están relacionados con la máscara y las condiciones de tratamiento de la misma (se elimina mediante un plasma de oxígeno). No obstante, se aprecia que las emisiones de los pozos cuánticos están mejor resueltas que en la muestra original.

Por el contrario, en **ausencia de máscara**, se producen **notables cambios** dependiendo del plasma y del tiempo de exposición. El plasma  $Cl_2/N_2$  en tiempos cortos (1 minuto en este caso) únicamente afecta al pozo cuántico más superficial, mientras que los demás no sufren cambios con respecto al efecto de la máscara. Para 3 minutos de  $Cl_2/N_2$ , se empiezan a resolver varias de las emisiones de los picos más superficiales, adoptando una forma similar a la muestra sin dopar. Cuando se expone la muestra al plasma  $SiCl_4/H_2/Ar$  durante 1 minuto se resuelven todos los pozos y el QW#9 se vuelve dominante. Como se puede apreciar, **los efectos del plasma  $SiCl_4/H_2/Ar$  son más acusados que los del plasma  $Cl_2/N_2$** . Los defectos responsables de la compensación eléctrica del *Be* son mucho más evidentes en el caso del  $SiCl_4/H_2/Ar$  y además penetran mucho más profundamente en la estructura. Por otra parte, en el espectro referido a este último plasma no aparece el QW#1 que sí que se sabe que está (Figura 4.12) pero que es vaciado por el potencial de superficie. Otro de los efectos reseñables es la activación del noveno QW, que no se observa en la referencia por las razones previamente explicadas. Por consiguiente, tanto la máscara como el plasma actúan sobre el campo intrínseco (built-in field) reduciéndolo.

## 4.2. Guías de onda

Se fabricaron guías de onda de distintas dimensiones utilizando distintos tiempos de ataque y distintas máscaras. El estudio se ha hecho mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y catodoluminiscencia (CL). Se han grabado guías de  $1\ \mu m$ ,  $5\ \mu m$  y  $20\ \mu m$  de anchura, con tiempos de grabado de 1, 2 y 10 minutos con  $SiCl_4/H_2/Ar$  y tiempos de grabado de 1, 3, y 10 minutos con  $Cl_2/N_2$ . El tiempo de grabado determina la altura de la guía. Aquí se presentan los resultados obtenidos para tiempos de **10 minutos de grabado**, condición para la cual se obtienen los cambios más evidentes en las muestras. Además, a la hora de fabricar una guía es necesario un tiempo de grabado suficiente para obtener el relieve deseado. Algunos ejemplos de guías observadas en el SEM se dan en la Figura 4.15 para distintos tiempos de grabado. A medida que aumenta el tiempo de grabado, la relación de aspecto de la guía aumenta.

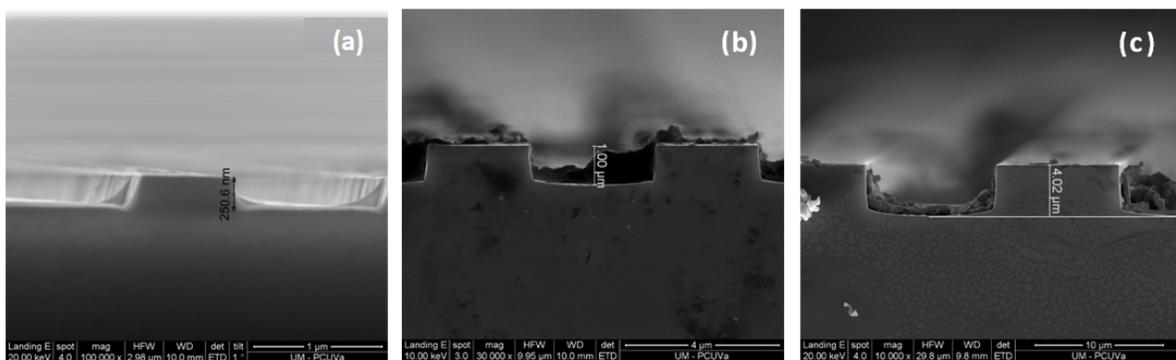


Figura 4.15: Imágenes SEM de guías en *InP* obtenidas mediante grabado con  $SiCl_4/H_2/Ar$ , (a) 1 minuto, (b) 2 minutos, (c) 10 minutos.

Ya se ha visto el efecto del plasma sobre la respuesta de CL de las muestras, Figuras 4.13 y 4.14. Posteriormente, se estudia el efecto del ataque sobre guías de onda de distintas anchuras [31] [32].

Se obtuvieron los espectros de CL sobre distintas posiciones de las guías. Se presentan a continuación los resultados obtenidos en el borde izquierdo, centro y borde derecho de cada guía estudiada. En la Figura 4.16, referida al plasma  $SiCl_4/H_2/Ar$ , se puede apreciar que la anchura de las guías es determinante para los efectos de la exposición al plasma en el espectro de CL.

La guía de  $1\ \mu m$  presenta un comportamiento homogéneo como consecuencia del grabado de los flancos. Los pozos cuánticos intermedios parecen no ser activos o presentan una emisión muy débil y el que más reforzado se ve es el pozo más superficial. Parece que el efecto del plasma sobre los flancos de la guía durante el grabado afecta más a los pozos más profundos.

Para la guía de  $5\ \mu m$ , se observa un comportamiento bastante homogéneo. Si se tiene en cuenta que la guía está protegida por la máscara durante el grabado, se puede inferir que el grabado de los flancos de la guía es responsable de la transformación sufrida por los QWs, por consiguiente la difusión de defectos se extiende a la totalidad de la guía.

Por el contrario, la guía de  $20\ \mu m$  muestra un comportamiento diferente en los bordes y en el centro. En el centro de la guía, se tiene un comportamiento parecido al observado previamente en las muestras homogéneas protegidas por la máscara (Figura 4.14) salvo en lo que se refiere al QW#9, que presenta una alta intensidad. Por otra parte, en los bordes de las guías se aprecia el efecto del grabado sobre los flancos que se extiende en torno a  $2 - 3\ \mu m$  hacia el interior de la guía.

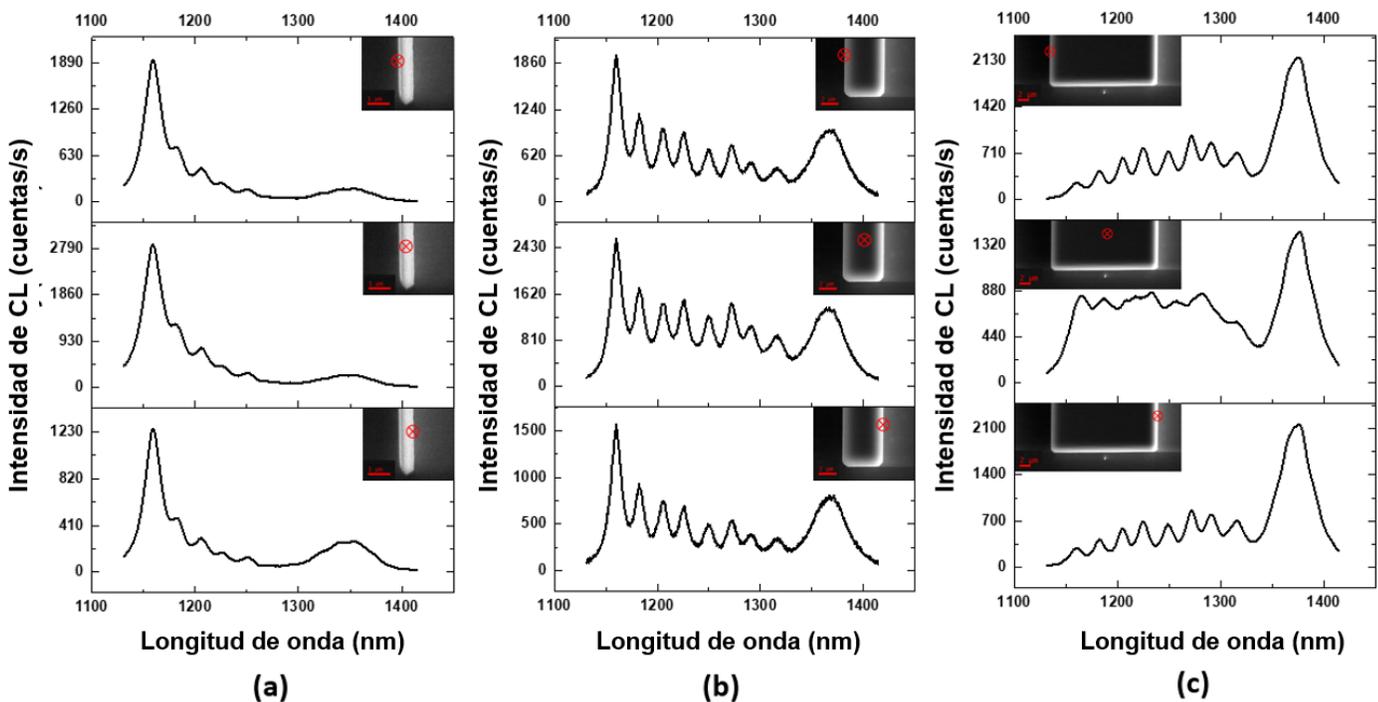


Figura 4.16: Imágenes SEM y espectros de CL (en orden descendiente) obtenidos en el borde izquierdo, la zona central y el borde derecho de guías en  $InP$  obtenidas mediante grabado con  $SiCl_4/H_2/Ar$  de anchura (a)  $1\ \mu m$ , (b)  $5\ \mu m$ , (c)  $20\ \mu m$ .

En el caso del plasma  $Cl_2/N_2$  (Figura 4.17), se observan también cambios significativos, aunque algo diferentes a los que se observan para el plasma  $SiCl_4/H_2/Ar$ . Los espectros correspondientes al ataque realizado con este plasma muestran el QW#9 con alta resolución.

La guía de  $1 \mu m$  evidencia una transformación completa con respecto a la muestra de referencia. Los QWs más profundos muestran una emisión similar en el centro de la guía y en los bordes, mientras que los pozos menos profundos parecen mostrar una mayor intensidad de emisión en el centro de la guía. El QW#9 presenta un desdoblamiento, el cual puede deberse a la presencia de deformaciones residuales resultado del grabado y de la geometría de la guía que produce una separación mayor entre las bandas de huecos ligeros y pesados [33] [34].

La guía de  $5 \mu m$  presenta un comportamiento homogéneo, al igual que para el ataque con  $SiCl_4/H_2/Ar$ , pero la emisión y resolución de los pozos es diferente evidenciando las diferencias entre los dos plasmas.

Por último, la guía de  $20 \mu m$  tiene un comportamiento distinto a la guía de  $20 \mu m$  grabada con  $SiCl_4/H_2/Ar$ . En el centro de la guía, el comportamiento es muy similar pero en los bordes es diferente puesto que los pozos más superficiales apenas se observan y predomina el QW#9 y los más cercanos a él. Hay que tener en cuenta que, en este grabado, fuera de la máscara esos QWs no están atacados. Por consiguiente, no están expuestos en los flancos de la guía y su evolución es diferente de la observada en el ataque con  $SiCl_4/H_2/Ar$ , en el que sí estaban atacados y, por tanto, estaban expuestos al plasma en los flancos de la guía.

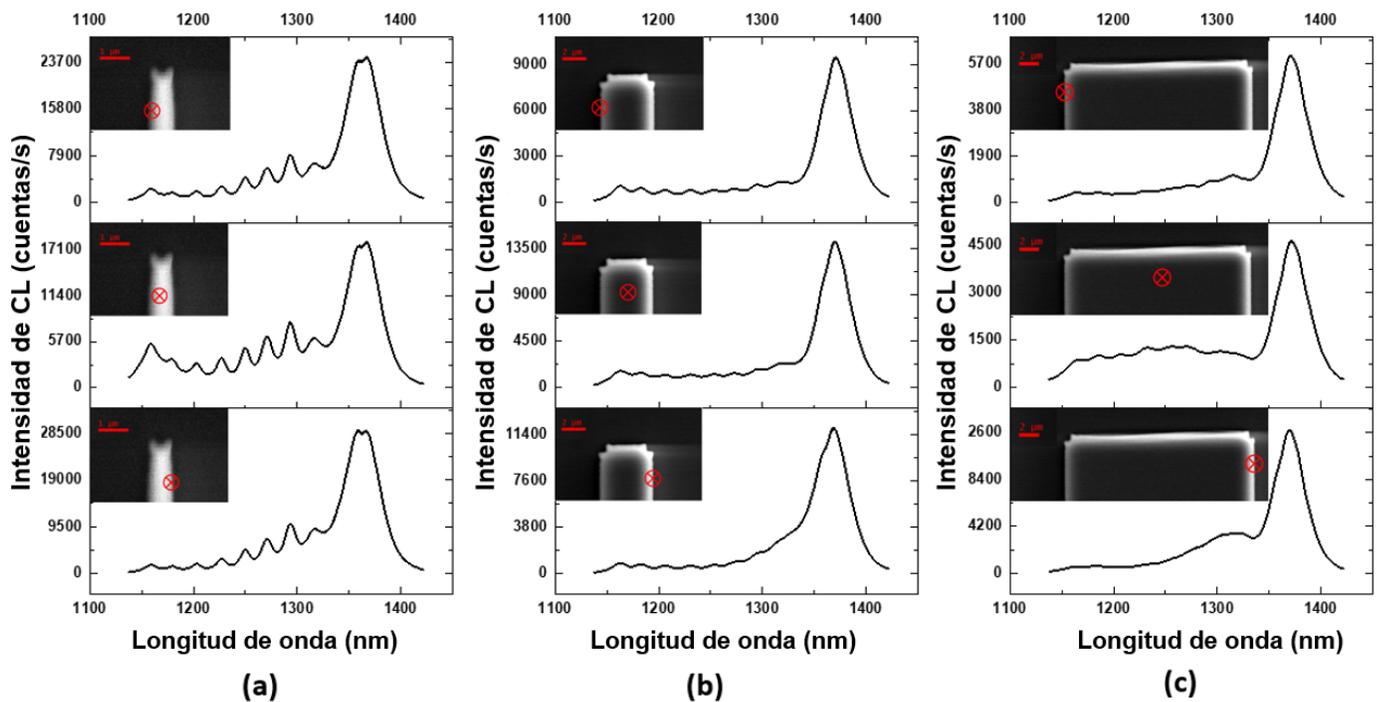


Figura 4.17: Imágenes SEM y espectros de CL (en orden descendiente) obtenidos en el borde izquierdo, la zona central y el borde derecho de guías en  $InP$  obtenidas mediante grabado con  $Cl_2/N_2$  de anchura (a)  $1 \mu m$ , (b)  $5 \mu m$ , (c)  $20 \mu m$ .

En la Figura 4.18, se representa el perfil de la **longitud de onda del pico de CL del QW#9** para los dos procesos, así como el **mapa de longitudes de onda del pico**.

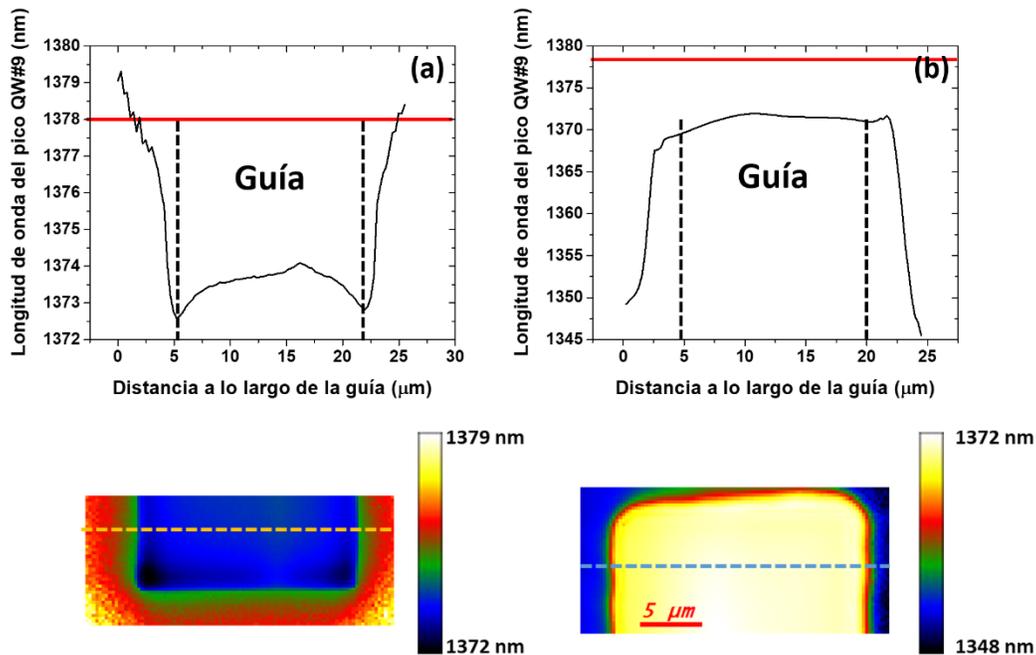


Figura 4.18: Perfiles de la longitud de onda de emisión (arriba) y mapas de longitud de onda de emisión (abajo) del QW#9 en la guía de 20  $\mu\text{m}$ : (a) plasma  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ , (b) plasma  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$ .

Teniendo en cuenta que la emisión nominal del QW#9 es de 1378 nm, se puede apreciar un comportamiento diferente en cada situación. El caso del ataque  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  se produce en la guía un desplazamiento hacia el azul especialmente en los bordes debido a la **compresión** introducida por el proceso. Este plasma lleva a cabo un ataque más profundo.

En la situación del ataque con  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$ , los QWs más profundos no se atacan del mismo modo. Fuera de la guía, se observa un desplazamiento hacia el azul bastante notable (hacia mayores energías) consecuencia de procesos de **intermezclado** de aniones entre el QW y la barrera ( $P$  entra en el QW y  $As$  sale del QW) [35] [36]. Con este segundo plasma, la guía también sufre un proceso de **compresión** de un modo más acusado que en el caso anterior.

# Capítulo 5

## Conclusiones y futuros desarrollos

*“Let us choose for ourselves our path in life, and let us try to strew that path with flowers.”*

Émilie du Châtelet.

Durante este trabajo, se han analizado distintos tipos de muestras. Inicialmente, se han estudiado muestras con 9 QWs sin grabar. Gracias a dicho análisis, se ha comprendido el efecto que tiene el propio dopado. En la muestra dopada, se genera una unión n-p que da lugar a un campo eléctrico que resulta fundamental para explicar cómo la zona de vaciamiento que aparece tiene consecuencias en el espectro medido. Esto ha sido importante para entender las siguientes medidas realizadas. Durante todo el desarrollo, se ha podido comprobar que los cambios en las características de las muestras son mucho más drásticos en el caso de la muestra dopada. A continuación, se tomaron muestras, también con 9 QWs, en las que se analizó con detalle el efecto del grabado seco, con la consecuente exposición al plasma de las mismas.

Finalmente, se estudiaron guías de onda reales examinando los cambios que tienen lugar debido a la profundidad de grabado, la geometría de las propias guías y del tipo del plasma al que han sido expuestas. El análisis se ha centrado en las muestras expuestas al plasma durante 10 minutos para poder estudiar mejor los resultados al producirse en ellas los cambios más significativos. Se observa que se producen cambios sustanciales en la muestra (dopada) que deben tenerse en cuenta y que dependen de la anchura de la guía. Puede producirse difusión lateral de defectos. Aparentemente, el plasma  $Cl_2/N_2$  (con intermezclado de aniones entre los QWs y las barreras y la emisión desplazada hacia el azul por el cambio que se produce en la composición del QW a incorporar  $P$ ) daña más los flancos que el plasma  $SiCl_4/H_2/Ar$ . En ambos casos se produce compresión en las guías.

Por tanto, se ha puesto de manifiesto que el grabado seco de estructuras produce **efectos notables** sobre el material grabado. Estos efectos están relacionados con la **dimensión transversal** de la guía y las **condiciones de ataque**. Se ha verificado que esta tecnología ampliamente empleada produce más efectos que los que aparentemente cabría esperar. Así, se vuelve necesario realizar un análisis de sus consecuencias pues se introducen defectos que aumentan las pérdidas ópticas y contribuyen a cambiar algunas características fundamentales del material. Por ejemplo, en una guía de onda, el grabado afecta directamente al índice de refracción y el estrés generado también modifica la polarización de la luz. Mediante el uso de CL, ha sido posible estudiar la presencia de defectos, la influencia sobre cada tipo de muestras de los distintos plasmas, las consecuencias del uso de máscaras, la importancia de la geometría y las dimensiones de las guías además de las condiciones de grabado. Los resultados obtenidos en cada uno de los casos se presentan resumidos en las siguientes tablas.

Tratamiento		Muestra	
Sin grabar		Sin dopar (#1)	Dopada (#2)
	<i>No polarizada</i>	Aparecen los 9 QWs	No QW#9 (unión n-p: QW#9 en zona de vaciamiento)
	<i>Polarización directa</i>	Desplazamiento hacia el rojo Se debilita la emisión y se ensanchan los picos (QCSE) <b>BANDAS PLANAS</b> (Fig. 4.9)	Bandas más anchas y solapadas (QCSE) <b>NO BANDAS PLANAS</b>
	<i>Polarización inversa</i>		Menor zona de vaciamiento, predomina QW#9 (Fig. 4.10)
	<i>Con máscara (todos los plasmas)</i>	Mayor zona de vaciamiento, predominan QWs superficiales (Fig. 4.11)	
<b>Plasma (Fig. 4.14)</b>		Espectros equivalentes	
	<i>Sin máscara</i>	Se mantienen los 9 QWs Desplazamiento hacia el azul por compresión residual	Mayor resolución y aparece QW#9 Se reduce <i>built-in field</i> , como reducción de concentración efectiva de aceptores
	<i>SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar (1 min)</i>		Efecto en QWs más superficiales
	<i>Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (1 min)</i>		Mayor resolución en QWs superficiales
	<i>Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (3 min)</i>		

Cuadro 5.1: Resultados obtenidos en el análisis de las muestras sin dopar (#1) y dopada (#2).

Grabado (10 minutos)		
	$SiCl_4/H_2/Ar$ (Fig. 4.16)	$Cl_2/N_2$ (Fig. 4.17)
1 $\mu m$	Comportamiento homogéneo por el grabado de los flancos QWs intermedios no activos QW superficial reforzado	QWs profundos con emisión homogénea QW#9 predomina y se desdobra por deformaciones residuales QWs menos profundos con mayor intensidad en el centro
5 $\mu m$	Comportamiento homogéneo QWs modificados por el grabado de los flancos	Comportamiento homogéneo, predomina QW#9 Diferente emisión y resolución de los QWs
20 $\mu m$	Comportamiento no homogéneo: (difusión lateral) - Centro: Como muestra con máscara, QW#9 reforzado - Bordes: Efecto del grabado sobre los flancos (2 - 3 $\mu m$ )	Comportamiento no homogéneo: (difusión lateral) - Centro: Como muestra con máscara, QW#9 reforzado - Bordes: Predomina QW#9 y los cercanos (no atacados)
	<b>Emisión QW#9:</b> Compresión (desplazamiento hacia el azul)	<b>Emisión QW#9:</b> Compresión. Intermezclado de aniones entre QW y barrera

Cuadro 5.2: Resultados obtenidos en el análisis de las guías de onda.

## 5.1. Futuros desarrollos

Son varios los posibles futuros desarrollos que podrían realizarse a partir de los resultados obtenidos en este trabajo.

Inicialmente, se puede profundizar en el análisis de las guías de onda para determinar cuál es la **influencia exacta del grabado**. Éste es un aspecto en el cual no se han centrado la gran mayoría de las investigaciones realizadas hasta ahora pero que resulta fundamental debido a las consecuencias que pueden tener los **defectos** introducidos por el grabado sobre el funcionamiento de los dispositivos y su resistencia a la degradación. De esta manera, se podrían **optimizar** las condiciones de grabado, el plasma y la geometría.

Se emplean este tipo de estructuras en láseres de diodo (tanto VCSELs como emisores de borde). Por otro lado, actualmente, en otros dispositivos que llevan este tipo de semiconductores se busca minimizar las pérdidas, aumentar la velocidad y disminuir el coste. El uso de Circuitos Fotónicos Integrados (PICs) supone una forma eficiente de satisfacer esas demandas planteadas. Un PIC es un circuito que integra múltiples funciones fotónicas, como láseres, detectores, moduladores y divisores en un chip. Permite la unificación de varias funciones en un único componente. Se espera poder crear este tipo de circuitos con un gran número de dispositivos, como láseres o aisladores, integrados con el uso de guías de onda. Con el fin de conseguirlo, deben analizarse distintos materiales, condiciones y parámetros para optimizar el uso de este tipo de estructuras.

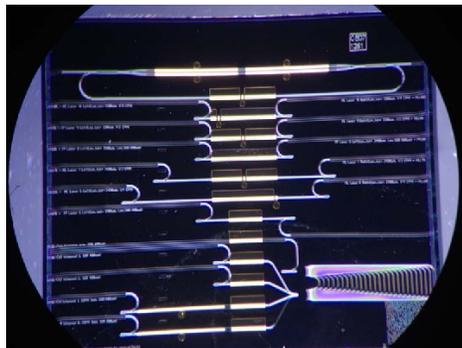


Figura 5.1: Circuito Integrado Fotónico para la generación de Frecuencias ópticas (OFCG) [37].

Los PICs basados en  $InP$  constituyen una importante innovación tecnológica que simplifica el diseño de sistemas ópticos, reduciendo espacios y consumo. Para maximizar la funcionalidad de los diferentes sistemas empleados, este tipo de PICs permiten lograr una disminución del coste de la conversión OEO (óptica-eléctrica-óptica) en las redes ópticas. Para ello, se están analizando dos posibles tipos de sistemas: monolíticos (con circuitos integrados) e híbridos (mezclando componentes discretos con circuitos integrados) [38].

Existe un amplio campo de investigación en el dominio de la formación de guías de onda y cristales fotónicos mediante grabado seco. En todos estos sistemas es necesario controlar los efectos del grabado con objeto de evitar efectos nocivos para su funcionamiento. Por consiguiente, el estudio de los defectos formados por el grabado en función de las máscaras, químicas de grabado y energías es fundamental. Otro aspecto a tener en cuenta son los efectos fotoelásticos, los cuales son inducidos por las deformaciones que produce el grabado y que puede tener consecuencias sobre las pérdidas ópticas. El impacto de la deformación residual en guías de onda ha sido estudiado en HUANG, M. **Stress effects on the performance of optical waveguides**. *Int. J. Solids Struct.* 40, pp. 1615–1632 (2003), y es un tema de gran interés para el desarrollo de dispositivos fotónicos.

# Bibliografía

- [1] HALL, ROBERT N.; G. E. FENNER ET AL. Coherent Light Emission From *GaAs* Junctions. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 9 (9): 366 (1962).
- [2] The Materials Project: Indium phosphide. Acceso: 16 de marzo de 2020. Web: <https://materialsproject.org/materials/mp-20351/#>
- [3] HOLT, D. B. y YACOBI, B. G. (2007). Extended Defects in Semiconductors (pp. 20, 34 - 39, 333). Cambridge University Press.
- [4] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Indium phosphide, CID=31170. Acceso: 16 de marzo de 2020. Web: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Indium-phosphide>
- [5] BOGAN, A. (2014). Investigations of *InAsP/InP* Semiconductor Devices for Quantum Communication Technologies (pp. 115 - 116). University of Waterloo. <https://pdfs.semanticscholar.org/3685/27a51085adc367f352efdaf8874305d7ccdf.pdf>
- [6] PIPREK, J. Semiconductor Optoelectronic Devices. Chapter 2 - Electron Energy Bands. *J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectronics Processing and Phenomena*. Academic Press, pp. 13 - 48 (2003).
- [7] JIMÉNEZ, J. y TOMM, J. W. (2016). Spectroscopic Analysis of Optoelectronic Semiconductors (pp. 213 - 240). Ed. Springer. Springer Series in Optical Sciences. Vol. 202.
- [8] MIRANDA, V. R. (2015). Optical Properties of Wurtzite Phase *InAsP/InP* Heterostructure Nanowires. Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW).
- [9] SELVARAJA, S. K. y SETHI, P. Review on Optical Waveguides. *IntechOpen*. Chapter 6, pp. 95 - 96, 106 (2018).
- [10] KASAP, S. O. (2012). Optoelectronics Photonics: Principles Practices (pp. 145 - 150). Ed. Pearson.
- [11] OKAMOTO, K. (2006). Fundamentals of Optical Waveguides (pp. 292 - 296, 310). Ed. Elsevier.
- [12] ARISTIZÁBAL, P. ET AL. Energía de enlace en pozos cuánticos de *GaAs/Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As*. *J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectronics Processing and Phenomena*. Revista EIA, (7), pp. 121 - 126 (2007).

- [13] HUANG J.; KUO H. y SHEN, S. (2014). Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs). 12 - Nitride LEDs based on quantum wells and quantum dots (pp. 368 - 408). *Woodhead Publishing*.
- [14] GRUNDMANN, M. The Physics of Semiconductors: An Introduction including Nanophysics and Applications. *J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectronics Processing and Phenomena*. pp. 374 - 382 (2010).
- [15] PRAKASH, S. y YEOM, J. (2014). Nanofluidics and Microfluidics. Chapter 4 - Advanced Fabrication Methods and Techniques (pp. 87 - 170). Series: Micro and Nano Technologies. Waltham: William Andrew Publishing.
- [16] *Nanotechnology: A Maker's Course* (2019). Acceso: 13 de marzo de 2020, de Coursera website: <https://www.coursera.org/lecture/nanotechnology/dry-etching-basic-function-RQRv0>
- [17] NOJORI, K. (2015). Dry etching Technology for Semiconductors (pp. 11 - 30). Tokio: Springer.
- [18] WINTERS, H. F.; COBURN, J. W. y CHUANG, T. J. Surface processes in plasma-assisted etching environments. *J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectronics Processing and Phenomena*. Vol. 1 (2), pp. 469 - 480 (1983).
- [19] DR. BRUCE K. GALE. Fundamentals of Micromachining - Dry etching (pp. 6 - 11, 31 - 32), <https://my.eng.utah.edu/~gale/mems/Lecture%2008%20Dry%20Etching.pdf>
- [20] ZHANG, S.; ZENG, X. ET AL. Selection of micro-fabrication techniques on stainless steel sheet for skin friction. *Friction*. Vol. 4 (2), pp. 89 - 104 (2016).
- [21] SALEH, B. E. A. y TEICH, M. C. (2017). Fundamentals of Photonics. (2ª Ed., pp. 654 - 660) Ed. WILEY.
- [22] GUSTAFSSON, A. y KAAPON, E. (1996). Cathodoluminescence in the Scanning electron microscopy: Application to low-dimensional semiconductor structures. *Scanning Microscopy*, Vol. 12.
- [23] EGERTON, R. F. (2005). Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM (pp. 125 - 153). Ed. Springer. Springer Series in Optical Sciences.
- [24] INKSON, B. J. (2016). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization (pp. 17 - 43).
- [25] LÓPEZ ORDÓÑEZ, M. A. (2008). Optical characterization of Ge- and *InGaAs*- semiconductor detectors for high accuracy optical radiant power measurements in the near infrared (pp. 1 - 17). Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig.
- [26] PHANG, K. L.; PEY, K. L. y CHAN, D. S. H. A simulation model for cathodoluminescence in the scanning electron microscope. *IEEE Trans. Electron Dev.* 39, 782 (1992).
- [27] DROUIN, D.; COUTRE, A. R. ET AL. Montecarlo Simulation of Electron Trajectories in Solids (CASINO). University of Sherbrooke, Quebec, Canada. <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html>

- [28] MILLER, D. A. B. ET AL. Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures: The Quantum-Confined Stark Effect. *Phys. Rev. Lett.* 53, 2173 (1984).
- [29] PANKOVE, J. I. (1971). Optical Processes in Semiconductors (2<sup>a</sup> Ed., pp. 29, 43 - 52). Dover Publications Inc. New York.
- [30] LANDESMAN, J. P. ET AL. Defects formation during chlorine-based dry etching and their effects on the electronic and structural properties of *InP/InAsP* quantum wells. *J. Vac. Sci. Technol. A* 34, 041304 (2016).
- [31] AVELLA, M. ET AL. Process Induced Mechanical Stress in *InP* Ridge Waveguides Fabricated by Inductively Coupled Plasma Etching. *Appl. Phys. Lett.* 93, 131913 (2008).
- [32] AVELLA, M. ET AL. Cathodoluminescence of dry etched *InP* microscopic ridge structures. A study of the mechanisms of point defect generation. *Appl. Phys. Lett.* 90, 223510 (2007).
- [33] LANDESMAN, J. P. ET AL. Mapping of mechanical strain induced by thin and narrow dielectric stripes on *InP* surfaces. *Opt. Lett.* 43, 3505 (2018).
- [34] GERARD, S. ET AL. Photoluminescence mapping of the strain induced in *InP* and *GaAs* substrates by *SiN<sub>x</sub>* stripes etched from thin films grown under controlled mechanical stress. *Thin Solid Films* 706, 138079 (2020).
- [35] MARSH, J. H. Quantum Well Intermixing. *Semicond. Sci. Technol.*, Vol. 8, pp. 1136-1155 (1993).
- [36] HORTELANO, V. Interdiffusion in *InP*-based quantum well photonic structures induced by the dry-etching process: a spectral imaging cathodoluminescence study. *Mater. Sci. Forum* 725, 97 (2012).
- [37] CORRAL, V. F. y CARPINTERO, G. (2018). Circuitos Integrados Fotónicos para la Generación de Frecuencias Ópticas (OFCG). *Carrera2018CircuitosIF*.
- [38] Integración Fotónica. Acceso: 3 de julio de 2020. Web: <https://filotecnologa.wordpress.com/2013/03/19/integracion-fotonica/>

