

**CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE MATERIALES  
SEMICONDUCTORES CUATERNARIOS III-V Y DE  
BAJA DIMENSIONALIDAD II-VI**

**DIEGO GERMÁN ESPINOSA ARBELÁEZ**

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS Y TECNOLOGÍAS  
UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO  
ARMENIA  
2006

**CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE MATERIALES  
SEMICONDUCTORES CUATERNARIOS III-V Y DE  
BAJA DIMENSIONALIDAD II-VI**

**DIEGO GERMÁN ESPINOSA ARBELÁEZ**

Tesis presentada como requisito parcial para optar  
al título de **MAGÍSTER EN CIENCIA DE LOS MATERIALES**

Director: **PH. D. CARLOS VARGAS HERNÁNDEZ**

Universidad Nacional de Colombia

Codirector: **PH. D. HERNANDO ARIZA CALDERÓN**

Universidad del Quindío

**MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS Y TECNOLOGÍAS  
UNIVERSIDAD DEL QUINDÍO**

**ARMENIA**

**2006**

*A Dios.*

*A mi familia, en especial a mi esposa e hija por su paciencia,  
comprensión y continuo apoyo.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al grupo de caracterización óptica por fotorreflectancia, por su valiosa e incondicional colaboración durante todo el proceso de investigación. Especialmente al Msc. Jhon Jairo P. y al Ing. Germán Andrés Álvarez B. por sus importantes aportes durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Hernando Ariza C., a la Dra. Liliana Tirado, a la Dra. Aminta Mendoza y al Dr. Octavio Guzmán por su apoyo, su paciencia y enseñanzas.

Al grupo de investigación del Instituto Interdisciplinario de las Ciencias por sus valiosos aportes.

Agradezco al Dr. Carlos Vargas H. por la dirección de este trabajo.

## RESUMEN

El estudio desarrollado en este trabajo de grado se centra en las propiedades ópticas, utilizando la técnica de fotorreflectancia, de nuevos materiales semiconductores, que surgen bien sea porque se forman heteroestructuras con características novedosas, como los pozos cuánticos ultradelgados, o bien, de nuevas estequiometrías propuestas como los materiales cuaternarios.

Se caracterizaron ópticamente por medio de la técnica de fotorreflectancia (FR) en el infrarrojo y en el visible, dos grupos de muestras. El primer grupo, está constituido por nueve muestras de pozos cuánticos ultradelgados de *CdSe/ZnSe*, crecidos por epitaxia de haces moleculares sobre *GaAs*, con espesores de confinamiento que varían entre  $\frac{1}{2}$  y 4 monocapas atómicas. El segundo grupo, está conformado por cuatro muestras cuaternarias de *GaInAsSb/GaSb* crecidas por epitaxia en fase líquida.

Los datos experimentales obtenidos para diferentes temperaturas, se ajustaron empleando dos formas de línea que se relacionan con la primera y tercera derivada de la función dieléctrica. Estos ajustes arrojaron información física relacionada con las transiciones electrónicas ( $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_g$ ) y el parámetro fenomenológico de ensanchamiento  $\Gamma$ , además de su comportamiento con la temperatura.

Se encontraron las transiciones permitidas de energía y las energías de ligadura de los excitones en los pozos ultradelgados, mostrando una dependencia con la temperatura del sustrato (*GaAs*) durante el proceso de crecimiento, con el espesor de la capa crecida y con el espesor crítico. Se observaron cambios en la forma de línea de los espectros para el mismo ancho de pozo, demostrando que existen fenómenos de interfaz que son especialmente relevantes en este tipo de heteroestructuras. Se discute sobre el fuerte decremento de la señal de fotorreflectancia a medida que baja la temperatura, imposibilitando la obtención de espectros experimentales a temperaturas por debajo de 230K.

Así mismo, se estudió un conjunto de muestras cuaternarias crecidas en el Instituto Interdisciplinario de las Ciencias empleando esta misma técnica de caracterización. Del ajuste de los espectros experimentales se obtuvieron las energías de las transiciones electrónicas, y a partir de estos valores de energía se calculó la estequiometría. Se determinó el comportamiento con la temperatura de la transición fundamental empleando la expresiones de Varshni y del tipo Bose-Einstein. El uso de esta última expresión permitió extrapolar los valores de  $E_0(0)$ , la intensidad de la interacción electrón-fonón  $\alpha_B$ , la temperatura del fonón promedio  $\Theta_B$  y la dependencia con la temperatura del parámetro de ensanchamiento  $\Gamma$ .

En este mismo material cuaternario se estudiaron muestras antes y después de ser tratada químicamente, encontrándose que los parámetros  $E_0(T)$  y  $\Gamma(T)$  se ven fuertemente influenciados por este tratamiento. Igualmente, este procedimiento resaltó la contribución excitónica en los espectros de fotorreflectancia después del ataque químico, indicando un mejoramiento de la superficie de la película. Posteriormente, se estudiaron estas muestras por regiones; de donde se identificaron cualitativamente las regiones de las muestras que

presentan una alta densidad de defectos; resultando que una muestra con una solución líquida rica en *As* presenta una mayor densidad de defectos. Sin embargo, la presencia de excitones en los espectros indica una alta calidad cristalina.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>13</b>
<b>1 MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>15</b>
<b>1.1 Diagramas de Bandas en Heteroestructuras</b> .....	<b>15</b>
1.1.1 Modelos .....	16
Superposición Lineal de Potenciales Atómicos .....	16
Modelo de la Afinidad Electrónica .....	17
Regla del Anión Común .....	18
Modelo orbital atómico de Harrison .....	19
Modelo de dipolo eficaz .....	19
Linealidades de las compensaciones de banda .....	20
<b>1.2 Pozo de Potencial Cuadrado</b> .....	<b>20</b>
Solución para la zona I .....	21
Solución para la zona II .....	22
1.2.2 Formación de Excitones .....	23
<b>1.3 Técnicas de Fabricación</b> .....	<b>24</b>
1.3.1 Conceptos Básicos de Crecimiento .....	25
Proceso de Adsorción .....	29
1.3.2 Epitaxia por Haces Moleculares (MBE) .....	30
Montaje Experimental .....	30
Sistema de Ultra Alto Vacío (UHV) .....	32
Portasustrato .....	33
Las Celdas .....	35
Los Obturadores .....	36
1.3.3 Epitaxia en Fase Líquida (EFL) .....	36
Modos de Solidificación .....	37
Crecimiento por Rampa de Enfriamiento .....	38
Crecimiento por Escalón de Enfriamiento .....	38
Crecimiento por Superenfriamiento .....	38
Cinéticas de Crecimiento .....	39
Proceso de Difusión .....	39
<b>1.4 Técnicas de Caracterización</b> .....	<b>39</b>
1.4.1 Difracción de Electrones de Alta Energía (RHEED) .....	39
Control del Crecimiento Epitaxial .....	42
1.4.2 Técnica de Fotorreflectancia .....	42
Principio Físico y Consideraciones .....	44
La Aproximación de un Electrón en un Cristal Semiconductor .....	44
Espectros de Modulación y Función Dieléctrica .....	46
Puntos Críticos .....	46
Expansiones Locales y el Modelo Parabólico Simple .....	47
<b>2 GENERALIDADES DE LOS SEMICONDUCTORES II-VI Y III-V</b> .....	<b>51</b>
<b>2.1 Compuestos II-VI</b> .....	<b>51</b>

2.1.1	Introducción .....	51
2.1.2	Defectos intrínsecos .....	52
	Banda Autoactivada.....	52
	Autodifusión .....	53
2.1.3	Tensiones .....	54
<b>2.2</b>	<b>Compuestos III-V.....</b>	<b>55</b>
2.2.1	Introducción .....	55
2.2.2	Características del $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ .....	55
<b>3</b>	<b>PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>59</b>
3.1	Fabricación de Pozos Cuánticos de $ZnSe/CdSe$ .....	59
3.2	Características de Fabricación de $GaInAsSb$ .....	61
3.3	Parámetros Experimentales de Fotorreflectancia (FR).....	61
3.3.1	Fotorreflectancia de los Pozos Cuánticos.....	63
<b>4</b>	<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS .....</b>	<b>68</b>
4.1	Energías de los Pozos Cuánticos Ultradelgados de $CdSe/ZnSe$ .....	68
4.1.1	Cálculo de las Energías Permitidas en los Pozos de Potencial Finito $V_o$ .....	74
	Solución Impar .....	74
	Energía para el electrón en el pozo cuántico.....	75
	Energía para el hueco pesado (hh) en el pozo cuántico .....	76
	Energía para el Hueco Ligero (lh) en el Pozo Cuántico.....	76
	Energías de las Transiciones.....	77
4.2	Fotorreflectancia de Muestras Cuaternarias de $GaInAsSb$ .....	79
4.2.1	Energía de la brecha y su dependencia con la estequiometría.....	83
4.2.2	Influencia del ataque químico en las propiedades ópticas.....	85
	Estudio por Regiones.....	87
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS .....</b>	<b>92</b>
5.1	Conclusiones.....	92
5.2	Perspectivas.....	93
<b>6</b>	<b>PUBLICACIONES Y ASISTENCIA A EVENTOS .....</b>	<b>94</b>
6.1	Publicaciones.....	94
6.2	Asistencia a Eventos .....	94



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Cálculo de la compensación de bandas, para algunas heteroestructuras de acuerdo al modelo de dipolo eficaz .....	19
Tabla 2 Pozos Cuánticos Ultradelgados ZnSe/CdSe/ZnSe .....	60
Tabla 3 Muestras cuaternarias de GaInAsSb fabricadas sobre sustratos de GaSb. ....	61
Tabla 4 Especificaciones de los detectores. ....	62
Tabla 5 Características de los Filtros Pasa Altos (long Pass). ....	65
Tabla 6 Parámetros de ajuste para las contribuciones asociadas con el pozo ultradelgado para un espesor de pozo de 2 monocapas. ....	69
Tabla 7 Parámetros de ajuste para la contribución asociada con la transición fundamental en las barreras de ZnSe. ....	70
Tabla 8 Parámetros reportados y resultados de este trabajo para ZnSe. Se incluyen los parámetros del CdSe por razones de comparación. ....	71
Tabla 9 Relación de pozos cuánticos, muestras grupo I. ....	73
Tabla 10 Valores de los niveles permitidos de energía en los pozos cuánticos de acuerdo a su ancho. ....	77
Tabla 11 Valores obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales de las muestras M46 y AS12. ....	80
Tabla 12 Parámetros obtenidos del ajuste de la energía de la brecha y del parámetro de ensanchamiento en función de la temperatura, utilizando las expresiones de Varshni y de Bose-Einstein. ....	82
Tabla 13 Valores de los parámetros de ajuste, según las ecuaciones (4.13) y (4.14). ....	83
Tabla 14 Parámetros de ajuste para las muestras M45TQ y AS12. ....	90

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Representación de los distintos tipos de compensación de bandas de conducción ( $E_C$ ) y bandas de valencia ( $E_V$ ).....	16
Figura 2 Superposición lineal de orbitales.....	16
Figura 3 Bandas de energía para dos semiconductores antes y después de ponerlos en contacto .....	17
Figura 4 Comparación entre la compensación de banda de valencia teórica y experimental empleando el modelo de orbital atómico de Harrison.....	18
Figura 5 Bordes de banda como función del parámetro de red. El cero representa la posición aproximada del nivel de Fermi.....	20
Figura 6 Representación esquemática de los excitones a) Excitones de Frenkel y b) Excitones de Wannier-Mott.....	24
Figura 7 Crecimiento capa a capa.....	25
Figura 8 a) Diagrama de fase $Ga_{1-x}As_x$ , la zona sombreada representa la ventana de MBE . b) Cambio de la energía de Gibbs en función del radio de las islas.....	27
Figura 9 Superficie de un sustrato con ángulo de desorientación $\theta$ y adátomos localizados en las terrazas.....	30
Figura 10 Diagrama esquemático MBE.....	31
Figura 11 Bomba iónica.....	32
Figura 12 Bomba Difusora.....	33
Figura 13 Bomba Turbomolecular.....	33
Figura 14 Portasustrato.....	34
Figura 15 Celda de Efusión.....	34
Figura 16 Distribución del flujo de una celda de efusión.....	35
Figura 17 Diagrama de bloques de la técnica de epitaxia en fase líquida.....	37
Figura 18 Modos de solidificación por epitaxia en fase líquida.....	38
Figura 19 Diagrama esquemático de la geometría de RHEED.....	40
Figura 20 Crecimiento de una monocapa según el modelo de difracción de Neave y colaboradores.....	41
Figura 21 Diagrama en Bloques del Sistema de Fotorreflectancia.....	43
Figura 22 a) Parte real y b) parte imaginaria de la función dieléctrica.....	44
Figura 23 Estructura cúbica tipo zinc blenda.....	51
Figura 24 Proceso de recombinación para la banda autoactivada.....	53
Figura 25 Efecto de la tensión en la estructura de bandas energéticas.....	54
Figura 26 Primera zona de Brillouin en la que se señalan los puntos de alta simetría.....	55
Figura 27 Estructura electrónica, zona de Brillouin (para el punto $\Gamma$ ).....	56
Figura 28 Diagrama de Fases del GaSb.....	56
Figura 29 Proceso epitaxial por capas atómicas ALE.....	59
Figura 30 Configuración de los multipozos.....	60

Figura 31 Fotografía del sistema de Fotorreflectancia, Instituto Interdisciplinario de las Ciencias, de la Universidad del Quindío. ....	62
Figura 32 Respuesta de los detectores utilizados.....	63
Figura 33 Diagrama de bloques FR a) configuración empleada para <i>Grupo I</i> , b) configuración empleada para <i>Grupo II</i> .....	64
Figura 34 Caracterización de filtros.....	65
Figura 35 Espectros experimentales de FR con y sin filtro.....	66
Figura 36 Ajustes del experimento a diferentes temperaturas muestra <i>P36I</i> pozo de 2 ML. ....	70
Figura 37 Comportamiento de la amplitud de la señal correspondiente a las contribuciones de menor energía. ....	71
Figura 38 Comportamiento de la transición fundamental con la temperatura para la muestra <i>P36I</i> .....	72
Figura 39 Energías de las transiciones obtenidas de los ajustes de las diferentes muestras, a temperatura ambiente (RT). El orden en que fueron graficadas las muestras está determinado por el ancho de los pozos. ....	72
Figura 40 Ajuste de datos experimentales. ....	73
Figura 41 Solución gráfica de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la banda de conducción. ....	75
Figura 42 Solución gráfica de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la banda de valencia, hueco pesado (hh).....	76
Figura 43 Solución gráfica de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la banda de valencia, hueco pesado (lh). ....	76
Figura 44 Ajuste de datos experimentales para tres anchos de pozo. ....	78
Figura 45 Ajuste de los datos experimentales para las muestras a) <i>M46</i> y b) <i>AS12</i> . ....	81
Figura 46 Dependencia con la temperatura a) de la transición fundamental y b) del parámetro fenomenológico de ensanchamiento. ....	82
Figura 47 Dependencia de las energías de transición excitónica y banda a banda, con la temperatura. ....	83
Figura 48 Dependencia de la transición fundamental con la temperatura de las muestras del <i>grupo II</i> . Las líneas continuas corresponden a los ajustes empleando una expresión tipo Bose-Einstein.....	84
Figura 49 A la izquierda espectros de fotorreflectancia antes de atacar químicamente <i>M45</i> y a la derecha espectros después del decapado químico <i>M45TQ</i> . ....	85
Figura 50 Relación de amplitudes entre la contribución excitónica y banda-banda $C_x$ y $C_o$ respectivamente. La línea punteada es una guía.....	86
Figura 51 Dependencia de las transiciones electrónicas con la temperatura para <i>M45</i> y <i>M45TQ</i> . Los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas son ajustes a estos datos utilizando expresiones tipo BE.....	87
Figura 52 Dependencia con la temperatura del parámetro fenomenológico de ensanchamiento, antes ( <i>M45</i> ) y después del ataque ( <i>M45TQ</i> ). ....	87
Figura 53 Espectros de FR a 12K para <i>M45TQ</i> , a) Regiones estudiadas. Espectros de fotorreflectancia para b) región 1, c) región 2 y d) región 3. ....	88
Figura 54 Espectros de FR a 12K para <i>AS12</i> , a) Regiones estudiadas. Espectros de fotorreflectancia para b) región 1, c) región 2, d) región 3, e) región 4 y f) región 5. ....	89



## INTRODUCCIÓN

El vertiginoso desarrollo que experimentan en la actualidad los materiales semiconductores\* ha sido impulsado por el rápido crecimiento de la demanda tecnológica. Esto ha acentuado la importancia en la investigación de sus propiedades físicas y el desarrollo de las técnicas de crecimiento, de tal manera, que en el afán de conseguir nuevas propiedades físicas, se incursionan en diferentes campos como el de las aleaciones semiconductoras cuaternarias o en el de la física de baja dimensionalidad. Al fabricar heteroestructuras que permiten confinar cuánticamente partículas se consiguen materiales con nuevas perspectivas que apoyan el avance tecnológico y científico de la sociedad.

Una de las características más importantes de un material para efectos de aplicación tecnológica, es la energía de sus puntos críticos y principalmente al ancho de su brecha de energía prohibida o gap. En la actualidad, existen técnicas ampliamente usadas para la caracterización óptica de materiales semiconductores por su sensibilidad y resolución. La fotorreflectancia† (FR) es una técnica de alta resolución que resalta la estructura de los puntos críticos de los semiconductores. Sus espectros experimentales están fuertemente ligados a la función dieléctrica del material, además, al ser una técnica de reflectividad modulada, los datos obtenidos son independientes de la función de transferencia del sistema, proporcionando información proveniente exclusivamente de la muestra bajo estudio.

Durante el transcurso de este trabajo se realizará la caracterización óptica de películas semiconductoras cuaternarias III-V y de pozos cuánticos ultradelgados II-VI, empleando la técnica de fotorreflectancia con el fin de estudiar el comportamiento de sus parámetros ópticos con la temperatura los niveles permitidos de energía en el cuaternario y en los pozos cuánticos ultradelgados respectivamente.

Las aleaciones han dado como resultado, materiales con características que dependen de las propiedades dadas por las especies químicas que constituyen el cristal crecido. Dependiendo del número de elementos que participan en la fabricación del semiconductor, se pueden clasificar en binarios, ternarios y cuaternarios. El aumentar la cantidad de elementos que constituyen un cristal semiconductor permite obtener nuevas propiedades físicas pero se hace complejo el proceso de crecimiento.

Las películas cuaternarias se crecieron por Epitaxia en Fase Líquida (EFL) en el Instituto Interdisciplinario de las Ciencias de la Universidad del Quindío. Esta técnica se destaca por su capacidad para crecer capas epitaxiales de elevada calidad a bajos costos, de manera, que se ha constituido en una de las principales técnicas de fabricación de dispositivos optoelectrónicos en la actualidad, tales como son láseres semiconductores, diodos emisores de luz, celdas termofotovoltaicas, detectores ópticos, moduladores ópticos de intensidad y

---

\* Un semiconductor es un material conformado por una o varias especies químicas en estado sólido.

† En la sección 1.4 se tratan a profundidad las técnicas de caracterización

de fase, etc. Sin embargo, el aumentar la cantidad de elementos químicos presentes en la fabricación de las películas semiconductoras, no solo brinda poderosas ventajas, además, aumenta el grado de dificultad pues las diferentes velocidades de difusión, puntos de fusión, energías de enlace entre otros, constituyen notables retos a resolver para su crecimiento. Como es de esperarse, el desempeño y las propiedades ópticas dependen de la calidad cristalina y de su estequiometría, es así, como las técnicas de caracterización cobran una importancia trascendental en la identificación de las propiedades físicas del cuaternario crecido.

El atractivo de las películas semiconductoras delgadas y de los sistemas que se pueden diseñar ha ido creciendo continuamente, promoviendo el desarrollo de técnicas cada vez más sofisticadas para su crecimiento. Con el progreso de las técnicas de vacío se diseñaron métodos para el crecimiento de películas por evaporación directa del semiconductor deseado. Sin embargo, la calidad estructural de las películas así crecidas fue generalmente mala, obteniéndose esencialmente películas amorfas con pobres propiedades electrónicas. A principios de los 70 se desarrolló como consecuencia de los sistemas de ultra alto vacío, la técnica de epitaxia por haces moleculares MBE (**M**olecular **B**eam **E**pitaxy de sus siglas en inglés). Éste es quizás el método de crecimiento epitaxial más sofisticado de la actualidad, pues permite la fabricación de películas muy delgadas del orden de fracciones de monocapa atómica (ML de sus siglas en inglés), y de interfases muy abruptas. Por este motivo, es una de las técnicas más utilizadas para el crecimiento de heteroestructuras en las cuales se pretende confinar partículas.

La fabricación de heteroestructuras permite obtener nuevas propiedades para materiales ya conocidos. Éstas se logran creciendo muchas capas con diferentes espesores y en algunas ocasiones con distintos materiales, sus propiedades físicas, no solo dependen de la especie química, sino, de la calidad de sus interfases, de sus espesores y de la periodicidad con la que se crezcan las capas.

Las heteroestructuras fabricadas con materiales semiconductores de los grupos II-VI, despiertan mucho interés por sus grandes band offsets, que proporcionan nuevas configuraciones para el desarrollo de dispositivos. El confinamiento a baja dimensionalidad abre nuevos caminos para la fabricación de heteroestructuras con las cuales se puedan confinar partículas en estructuras como pozos ultra delgados, multipozos, puntos e hilos cuánticos. En especial, los dispositivos optoelectrónicos en base a semiconductores II-VI, son muy atractivos pues se puede sintonizar su energía de emisión en el rango de mayor energía del espectro visible (verde-azul). Los pozos cuánticos de ZnSe/CdSe presentan grandes retos técnicos, tecnológicos y científicos pues sus parámetros de red son muy diferentes, generándose desacoples de red del orden del 6%. Por esta razón, este tipo de estructuras son obligadas a crecerse en capas muy delgadas haciendo necesario el uso de técnicas de crecimiento muy especializadas como la epitaxia por haces moleculares. Cabe resaltar que el estudio de este tipo de heteroestructuras es aún tema abierto de investigación, pues los efectos de las tensiones y acoples de red en los niveles permitidos de energía no son muy conocidos. Por lo tanto, la caracterización óptica realizada en este trabajo es un importante aporte al estudio del comportamiento de los parámetros físicos en este tipo de estructuras semiconductoras.

# 1 MARCO TEÓRICO

En este capítulo se describen los principios fundamentales en los cuales se basa el estudio de los diagramas de bandas de las heteroestructuras, así como también los modelos más utilizados para determinar la forma de la discontinuidad de la estructura de bandas en heterouniones. La discontinuidad presente en la banda de conducción o de valencia permite, al fabricar una heteroestructura, crear un confinamiento cuántico. Este confinamiento se puede describir utilizando la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un potencial de pozo cuadrado. Teniendo en cuenta que las transiciones energéticas en estructuras de baja dimensionalidad así como también en estructuras de alta calidad cristalina, involucran recombinaciones excitónicas, se hace una breve descripción de los excitones.

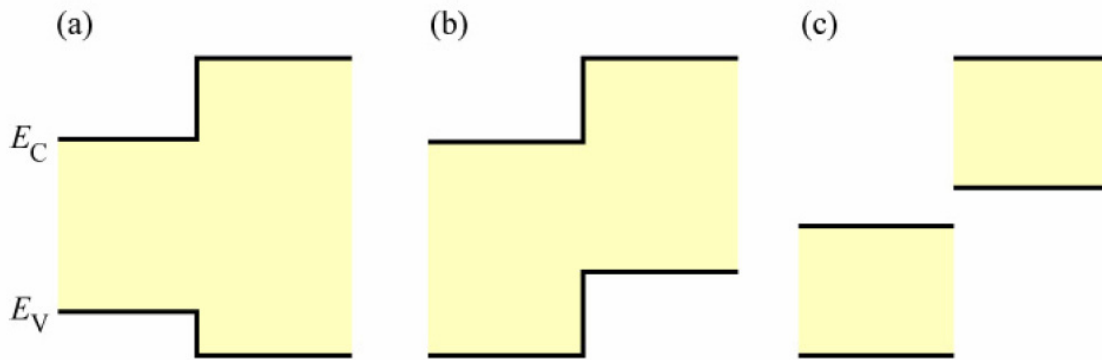
Se describen además, los conceptos básicos de crecimiento de películas epitaxiales, señalando las particularidades de cada técnica empleada para la fabricación de las muestras bajo estudio: epitaxia por haces moleculares para las heteroestructuras con pozos de potencial y epitaxia en fase líquida para las películas semiconductoras cuaternarias.

Por último, se plantea el principio físico de la fotorreflectancia, técnica de caracterización óptica utilizada para el análisis de las propiedades ópticas de las películas epitaxiales en estudio.

## 1.1 Diagramas de Bandas en Heteroestructuras

Cuando en una heteroestructura semiconductor, dos semiconductores diferentes se ponen en contacto físico, se manifiestan propiedades diferentes a las mostradas por cada uno de ellos de manera independiente. Las características de tales heteroestructuras son de importancia crítica para muchos dispositivos tales como los transistores del efecto de campo, los transistores bipolares, los diodos electroluminiscentes y los láseres.

Al realizar la unión entre estos dos materiales, las bandas de conducción y de valencia pueden presentar tres diversas alineaciones, conocidas como tipo I, tipo II y tipo III descritas en la Figura 1. Una de estas alineaciones aparecerá dependiendo de las especies químicas participantes en la heteroestructura. Esta discontinuidad de las bandas se conoce como compensación de bandas o “*band offset*”.

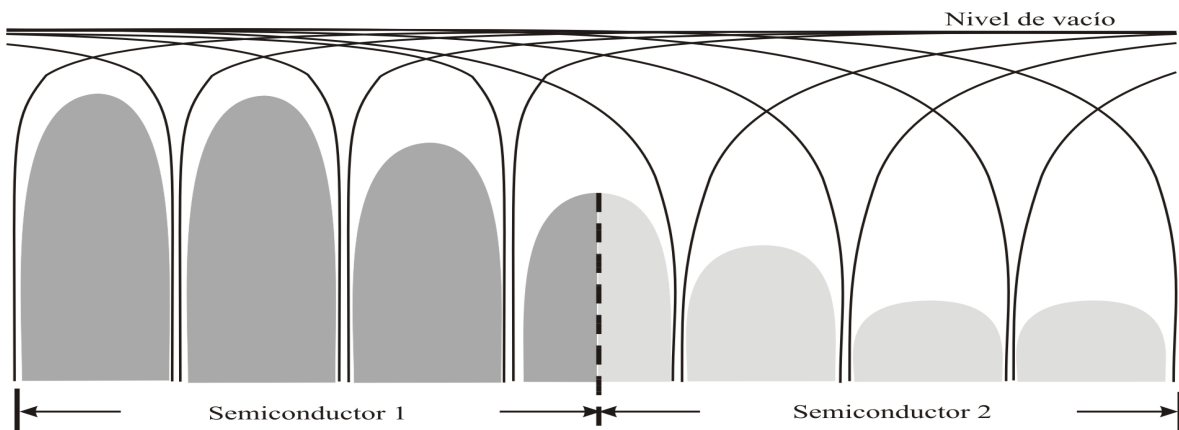


**Figura 1** Representación de los distintos tipos de compensación de bandas de conducción ( $E_C$ ) y bandas de valencia ( $E_V$ )

Estos tipos de bandas dependen de la posición energética de los niveles de Fermi de los materiales involucrados así como de la función de trabajo ( $W$ ) de cada uno de ellos.  $W$  es la energía necesaria para promover un electrón desde el nivel de Fermi al nivel de vacío.

Hay numerosos modelos que predicen y calculan las compensaciones de las bandas de energía para heteroestructuras semiconductoras, aunque los más utilizados son el modelo de superposición lineal de orbitales atómicos y el modelo de afinidad electrónica. A continuación se hace una breve descripción de varios de estos modelos por las particularidades que cada uno presenta.

### 1.1.1 Modelos



**Figura 2** Superposición lineal de orbitales.

#### Superposición Lineal de Potenciales Atómicos

Este modelo fue propuesto por Kroemer 1985. propone que para entender teóricamente la alineación relativa de las bandas se debe determinar la alineación relativa de los dos potenciales periódicos debidos a los semiconductores que forman la heteroestructura. Una vez el potencial periódico de un semiconductor o de una heteroestructura se conoce, las bandas de energía pueden ser calculadas.



Aunque este modelo es muy instructivo (Figura 2), su capacidad para predecir el comportamiento de las bandas energéticas en heteroestructuras semiconductoras es muy limitada.

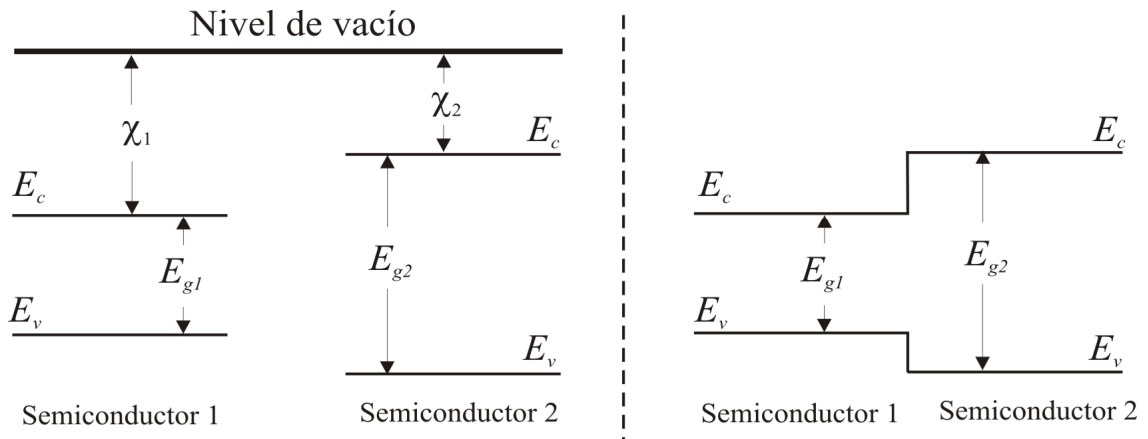
### Modelo de la Afinidad Electrónica

Este es el modelo más antiguo para el cálculo de las compensaciones de bandas en heteroestructuras semiconductoras (Anderson, 1962). Provee predicciones más exactas que todos los demás modelos para describir el comportamiento de las bandas energéticas en varias heteroestructuras semiconductoras. Se basa en considerar un mismo nivel de vacío en ambos materiales. Así, un electrón promovido a este nivel desde el semiconductor 1 tiene la misma energía que un electrón del semiconductor 2 en el nivel de vacío (Figura 3), de tal manera que se puede asegurar:

$$\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2 \quad (1.1)$$

en donde  $\chi$  es la afinidad electrónica correspondiente a la energía necesaria para promover un electrón desde el fondo de la banda de conducción hasta el nivel de vacío. Cuando se consideran alineadas las bandas de valencia, la discontinuidad de la banda de conducción se describe simplemente por:

$$\Delta E_c = E_{g2} - E_{g1} \quad (1.2)$$



**Figura 3** Bandas de energía para dos semiconductores antes y después de ponerlos en contacto

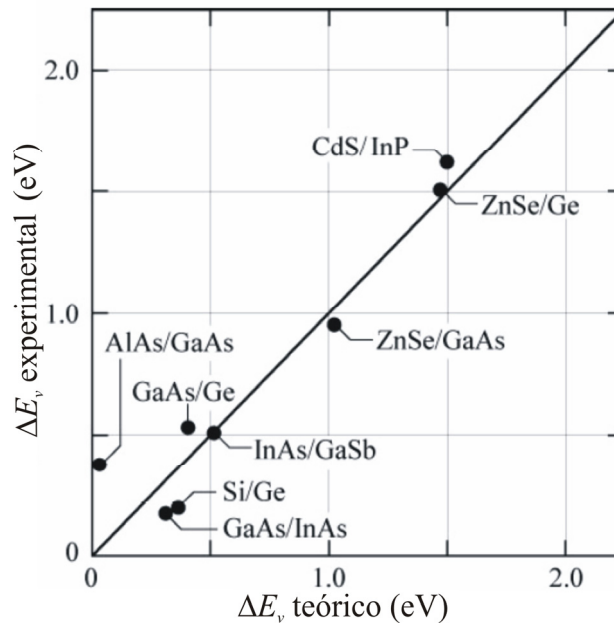
La discontinuidad de la banda de valencia se puede calcular de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\Delta E_v = \chi_2 + E_{g2} - \chi_1 - E_{g1} \quad (1.3)$$

El modelo de afinidad electrónica ha explicado con éxito las discontinuidades de banda de varias heteroestructuras semiconductoras, como por ejemplo en InAs/GaSb, la regla de la afinidad electrónica predice correctamente una alineación tipo I (Gobeli y Allen, 1966; Kroemer, 1985). La asimétrica de las bandas de la heteroestructura de InAs/GaAs también se predice adecuadamente (Kroemer, 1985). Para el caso de heteroestructuras de Si/Ge, este modelo predice que  $\Delta E_c = 0.12$  eV y  $\Delta E_v = 0.33$  eV, valores que coinciden con los datos

experimentales (Kroemer, 1985). Así mismo, Shay *et al.* (1976) y Phillips (1981) utilizaron la regla de la afinidad electrónica para calcular  $\Delta E_c$  en heteroestructuras de CdS/InP encontrando excelente concordancia con los datos experimentales. Para el caso particular de ZnSe/CdSe, materiales con los cuales se fabricaron los pozos estudiados en este trabajo, este modelo está lejos de describir la localización del borde de banda en estos materiales. En el estudio del comportamiento de la compensación de banda en estas heteroestructuras se deben tener en cuenta fenómenos como los defectos nativos responsables de introducir niveles profundos altamente localizados que contribuyen en la localización del borde de banda [29].

A pesar de la concordancia entre el experimento y la teoría, el modelo de la afinidad electrónica presenta varios problemas conceptuales. En primera instancia, las medidas de la afinidad electrónica se ven afectadas por la distribución de cargas en la interfaz. En segundo lugar, los efectos de correlación electrónica también influyen en los valores medidos de esta propiedad. Para el caso de los semiconductores, la magnitud de estos efectos es pequeña, permitiendo la aplicación de la regla de afinidad electrónica.



**Figura 4** Comparación entre la compensación de banda de valencia teórica y experimental empleando el modelo de orbital atómico de Harrison.

### Regla del Anión Común

Muchas heteroestructuras semiconductoras están formadas por dos compuestos que comparten un elemento como anión común. Por ejemplo en las heteroestructuras de AlGaAs/GaAs, el As es el anión en ambos lados de la heteroestructura. Es un hecho bien establecido que en la banda de valencia se involucran principalmente las funciones de onda atómicas correspondientes a los aniones, mientras que en la banda de conducción se involucran principalmente las funciones de onda atómicas de los cationes. Por lo tanto, la estructura de la banda de valencia de diversos semiconductores con el mismo anión será

similar. Además, la compensación de la banda de valencia para compuestos semiconductores con el mismo anión es generalmente más pequeña que la compensación de la banda de conducción. Esta regla se confirma claramente en un material como  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  donde la  $\Delta E_c/\Delta E_v \approx 2/1$  para el rango de brecha directa ( $x = 0.45$ ). El modelo del anión común también trabaja bien para heteroestructuras de  $\text{GaAs}/\text{InAs}$  en las cuales  $\Delta E_c/\Delta E_v \approx 5/1$  (Kowalczyk *et al.* 1982).

### Modelo orbital atómico de Harrison

Harrison (1977, 1980, y 1985) desarrolló una teoría basada en los orbitales atómicos para predecir las compensaciones de banda en heteroestructuras semiconductoras. La base de este modelo es la combinación lineal de orbitales atómicos para un pequeño grupo de átomos los cuales se utilizan para calcular la estructura de bandas. En la Figura 4 se puede observar la concordancia entre los valores de la compensación de la banda de valencia calculados mediante el modelo de Harrison y los valores experimentales, para diferentes heteroestructuras.

**Tabla 1** Cálculo de la compensación de bandas, para algunas heteroestructuras de acuerdo al modelo de dipolo eficaz

Sistema A / B	$E_g^A(eV)$	$E_g^B(eV)$	$\Delta E_v(eV)$	$\Delta E_v/\Delta E_g$
Si / Ge	1.12	0.67	-0.16 ~ -0.40	0.35 ~ 0.89
Si / GaP	1.12	2.25	+0.80	0.71
Si / GaAs	1.12	1.42	+0.05	0.17
Si / GaSb	1.12	0.72	-0.05	0.12
Si / ZnSe	1.12	2.70	+1.25	0.79
Si / CdTe	1.12	1.52	+0.75	1.87
Ge / AlAs	0.67	2.15	+0.92	0.62
Ge / GaAs	0.67	1.42	+0.25 ~ +0.65	0.33 ~ 0.87
Ge / InP	0.67	1.34	+0.64	0.95
AlAs / GaAs	2.15	1.42	-0.40	0.55
$\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} / \text{GaAs}$	1.79	1.42	-0.12	0.32
AlSb / GaSb	1.61	0.72	-0.40	0.45
GaAs / InAs	1.42	0.36	-0.17	0.16
GaAs / ZnSe	1.42	2.70	+0.96 ~ +1.10	0.75 ~ 0.86
GaSb / InAs	0.72	0.36	+0.46	1.28
InP / CdS	1.34	2.42	+1.63	1.51
$\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As} / \text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$	1.45	0.75	-0.21	0.30
$\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P} / \text{GaAs}$	1.88	1.42	-0.23	0.50
$\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As} / \text{InP}$	1.45	1.34	+1.19	1.73
$\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As} / \text{InP}$	0.75	1.34	+0.40	0.68

### Modelo de dipolo eficaz

Considera las cargas bipolares debidas a la diversa estructura atómica y electrónica local presente en la interfaz, con respecto a la estructura atómica en volumen para cada semiconductor. Por ejemplo, las posiciones de equilibrio de los electrones de valencia en el material en volumen, pasan a unas nuevas posiciones de equilibrio al pertenecer a la

interfaz. Algunos dipolos de carga pueden cambiar la discontinuidad de las bandas en la heteroestructura.

Ruan y Ching (1987) calcularon las compensaciones de banda de heteroestructuras basados en el modelo de la afinidad electrónica y además, considerando los dipolos atómicos en la interfaz que causan un cambio adicional de la discontinuidad de las bandas. Estos cálculos se presentan en la Tabla 1.

### Linealidades de las compensaciones de banda

Tiwari y Frank (1992) usaron datos experimentales para trazar los bordes de las bandas electrónicas de semiconductores en función de la constante de red ( $a$ ). El diagrama Tiwari-Frank, presentado en la Figura 5, se basa en la observación experimental de transitividad, en la cual la compensación de banda del material  $A$  y  $B$  más la compensación del material  $B$  y  $C$  es igual a la banda compensada del material  $A$  y  $C$ . Esta linealidad de las compensaciones de banda es consistente con el modelo de afinidad electrónica, y esta característica permite predecir las alineaciones de las bandas para cualquier heteroestructura semiconductor.

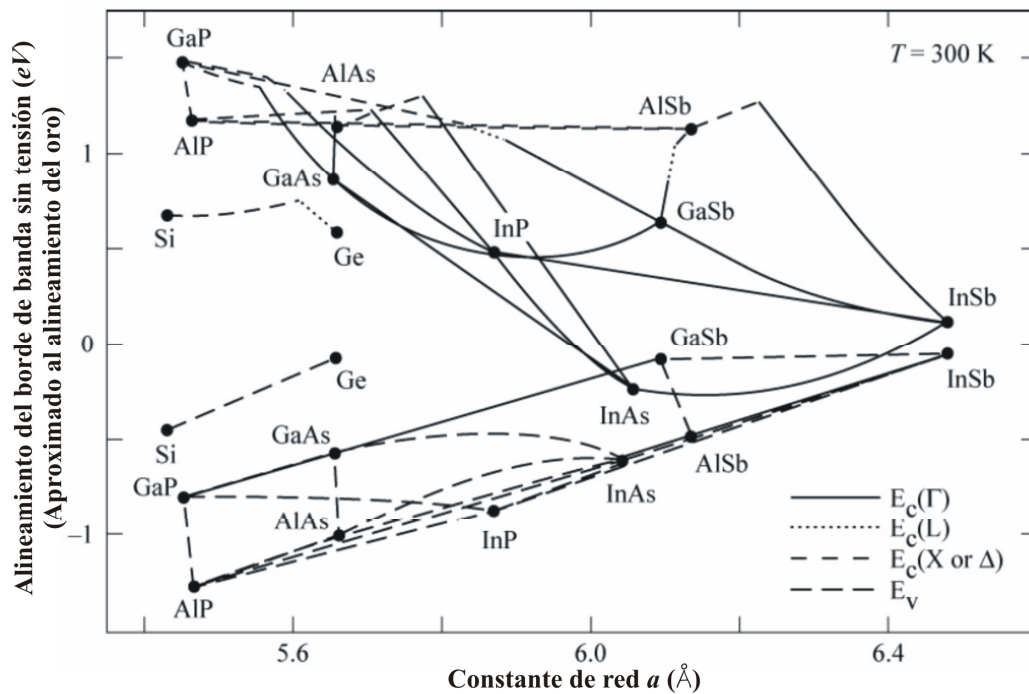


Figura 5 Bordes de banda como función del parámetro de red. El cero representa la posición aproximada del nivel de Fermi.

## 1.2 Pozo de Potencial Cuadrado

La configuración de las bandas en una heteroestructura de la forma A/B/A presenta una compensación de banda que puede formar barreras o pozos de potencial finitos. En la sección anterior se describieron las alineaciones de bandas y los diferentes modelos para

calcular el valor del “offset”. Para el caso particular de las estructuras de ZnSe/CdSe/ZnSe estudiadas en este trabajo, se encuentra reportado que se trata de una estructura tipo I, en la que el CdSe, con un menor valor de energía de la brecha, forma un pozo de potencial en el que las barreras están formadas por ZnSe. Una vez determinado el tipo de alineación de banda, se procede a calcular los niveles energéticos confinados en este pozo de potencial. La solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para las condiciones de frontera del sistema, nos permite encontrar la expresión para los niveles energéticos.

Partiendo de la ecuación de Schrödinger:

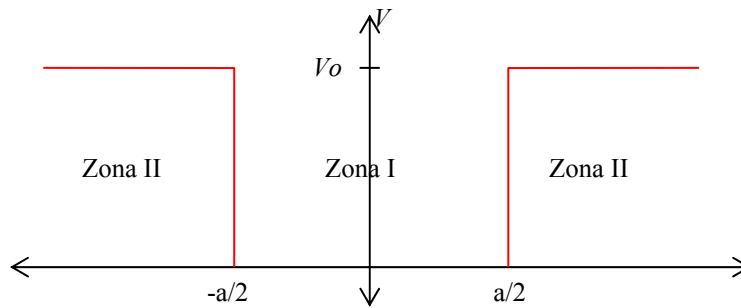
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\varphi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} \quad (1.4)$$

Y realizando la separación de variables,  $\phi(x,t)$  como  $\phi(x,t) = \varphi(x) \psi(t)$  se obtiene:

$\psi(t) = \exp(-iGt/\hbar)$ , siendo  $G$  la constante de separación que corresponde a la energía total de la partícula. Se plantea así la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + V(x)\varphi(x) = E\varphi(x) \quad (1.5)$$

Para el caso de una partícula en un pozo con barreras de altura  $V_0$ , el  $V(x)$  en la ecuación (1.5) vale cero cuando se encuentra confinada, es decir cuando tiene una energía menor que la altura de la barrera de potencial. Por lo tanto, esta ecuación diferencial debe solucionarse en dos regiones diferentes, nombradas zona I, para la región de confinamiento y zona II para la zona de las barreras.



### Solución para la zona I

Partimos de esta ecuación diferencial:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} - E\varphi(x) = 0 \quad (1.6)$$

cuya solución es de la forma armónica  $\varphi_I(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}$  con:

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (1.7)$$

Siendo ésta la solución de una onda estacionaria dentro del pozo de potencial, que se puede expresar también de la forma:

$$\varphi_I = A' \cos(k_1 x) + B' \operatorname{sen}(k_1 x) \quad -a/2 < x < a/2 \quad (1.8)$$

### Solución para la zona II

Para estas zonas la ecuación diferencial es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + (V_0 - E) \varphi(x) = 0 \quad (1.9)$$

y su solución es de la forma  $\varphi_{II}(x) = C e^{k_2 x}$  y  $\varphi_{II}(x) = G e^{-k_2 x}$  para  $x \leq -a/2$  y  $x \geq a/2$  respectivamente, con:

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (1.10)$$

Como para esta zona la energía de la partícula es menor que la energía de la barrera ( $V_0 > E$ ), las raíces serán siempre reales. Se obtienen dos conjuntos de soluciones, conocidas como la solución par y la solución impar.

$$\frac{2B' k_1 \operatorname{sen}\left(k_1 a/2\right)}{2B' \cos\left(k_1 a/2\right)} = \frac{(C+G) k_2 e^{-\left(k_2 a/2\right)}}{(C+G) e^{-\left(k_2 a/2\right)}} \quad (1.11)$$

Para no indeterminar la respuesta se debe cumplir que  $B' \neq 0$  y  $C+G \neq 0$ , dando como resultado:

$$k_1 \tan\left(k_1 a/2\right) = k_2 \quad (1.12)$$

Esta expresión se conoce como la solución impar de la ecuación de Schrödinger para una partícula confinada en un pozo cuadrado de potencial  $V_0$ .

Para la otra solución, se obtiene:

$$\frac{2A' k_1 \cos\left(k_1 a/2\right)}{2A' \operatorname{sen}\left(k_1 a/2\right)} = \frac{-(G-C) k_2 e^{-\left(k_2 a/2\right)}}{(G-C) e^{-\left(k_2 a/2\right)}} \quad (1.13)$$

Y se debe cumplir que  $A' \neq 0$  y  $G-C \neq 0$ , dando como resultado la expresión par:

$$k_1 \cot\left(\frac{k_1 a}{2}\right) = -k_2 \quad (1.14)$$

Es evidente que ambas ecuaciones no se cumplen simultáneamente. El desarrollo matemático se realiza por separado para cada una de las dos soluciones obteniéndose respuestas que conservan la forma pero difieren solo en la fase. La ecuación (1.15) nos permite obtener los valores de energía permitidos en el pozo de potencial finito.

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \tan\left(\frac{a\sqrt{2mE}}{2\hbar}\right) = \frac{\sqrt{2m(V_o - E)}}{\hbar} \quad (1.15)$$

Teniendo en cuenta que los materiales correspondientes a la zona I y a la zona II son diferentes, se consideran masas efectivas diferentes dentro y fuera del pozo,  $m_1$  y  $m_2$  respectivamente.

$$\sqrt{\frac{a^2 m_1 E}{2\hbar^2}} \tan\left(\sqrt{\frac{a^2 m_1 E}{2\hbar^2}}\right) = \sqrt{\frac{a^2 m_2 V_o}{2\hbar^2} - \frac{m_2}{m_1} \frac{a^2 m_1 E}{2\hbar^2}} \quad (1.16)$$

Haciendo un cambio de variable:

$$\varepsilon \tan(\varepsilon) = \sqrt{\frac{a^2 m_2 V_o}{2\hbar^2} - \frac{m_2}{m_1} \varepsilon^2} \quad (1.17)$$

Las energías de los diferentes pozos se calcularon resolviendo la ecuación (1.17) gráficamente y utilizando un método iterativo.

Finalmente, estos cálculos se aplican a excitones confinados en el pozo cuántico, ya que generalmente, las transiciones electrónicas en el pozo son tipo excitónicas.

## 1.2.2 Formación de Excitones

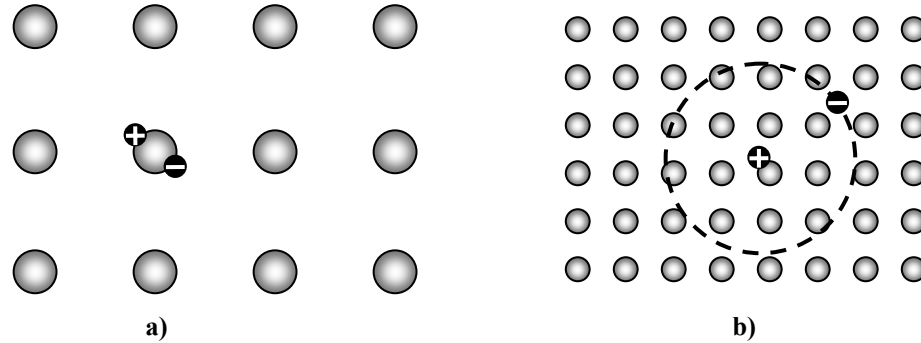
Durante las transiciones electrónicas de los sistemas luminescentes, se crean pares electrón-hueco, que constituyen excitaciones elementales denominadas *excitones*, asociadas a los estados singulares y tripletes<sup>‡</sup>. Dependiendo del grado de deslocalización, los excitones son clasificados en dos tipos [1]: excitones de Frenkel y excitones de Wannier-Mott. Su representación esquemática se puede ver en la Figura 6.

Los excitones de Frenkel corresponden a un par electrón-hueco localizado sobre una molécula orgánica simple y su radio es comparable al tamaño de la molécula, típicamente inferior a 5 Å [1]. El excitón de Frenkel es considerado como una partícula neutra que puede difundir desde un sitio a otro, con capacidad de polarizar la red que lo rodea con su campo eléctrico local y generar cuasipartículas de tipo polarón (Shen y Forrest, 1997). Los excitones de Wannier-Mott son típicos en semiconductores inorgánicos, en donde su

<sup>‡</sup> Dependiendo si el espín resultante es cero o uno respectivamente.

energía de ligadura coulombica es más fuerte, comparada con los excitones de Frenkel, y su radio excitónico oscila entre 40 – 100 Å, dependiendo del tamaño de la red cristalina. Las energías asociadas a las transiciones excitónicas de Wannier-Mott son del orden de los 10 meV y están determinadas por el potencial coulombico.

La presencia de excitones en un material semiconductor está íntimamente relacionada con su calidad cristalina y por consiguiente con el proceso de fabricación. A continuación se presentan las técnicas de fabricación empleadas para el crecimiento de las muestras estudiadas en este trabajo.



**Figura 6** Representación esquemática de los excitones a) Excitones de Frenkel y b) Excitones de Wannier-Mott

### 1.3 Técnicas de Fabricación

Los efectos cuánticos en los nuevos dispositivos electrónicos así como el control de propiedades intrínsecas de los materiales semiconductores han sido posibles gracias al desarrollo tecnológico que se ha alcanzado en las técnicas de fabricación. En general, existe un estrecho compromiso entre el costo de la técnica y la calidad de la película crecida, y por esta razón se selecciona la técnica apropiada dependiendo del dispositivo a fabricar.

Los materiales del grupo II-VI estudiados en este trabajo fueron fabricados utilizando la técnica epitaxial a partir de haces moleculares (MBE), y los materiales del grupo III-V fueron fabricados utilizando la técnica epitaxial a partir de soluciones en fase líquida (EFL). A continuación se hace una descripción de los procesos presentes en la superficie del sustrato cuando se presenta un crecimiento epitaxial.

El término epitaxia (del griego *epi*, sobre, *taxis*, orden) apareció por primera vez hace aproximadamente 50 años. Refiriéndose a un proceso de crecimiento de una película orientada sobre un sustrato, que puede ser del mismo material (homoepitaxia) o bien de un material diferente (heteroepitaxia) al empleado como sustrato. A los procesos de cristalización de películas sobre la superficie de un sustrato se les llama en forma genérica, métodos de crecimiento epitaxial de cristales [2].

En la tecnología actual de crecimiento de heteroestructuras láser, las técnicas de crecimiento epitaxial son utilizadas de manera extensiva. Estas técnicas ocupan un lugar muy importante en la tecnología de semiconductores relacionada con el diseño de circuitos integrados, así como de dispositivos semiconductores entre los que se cuentan



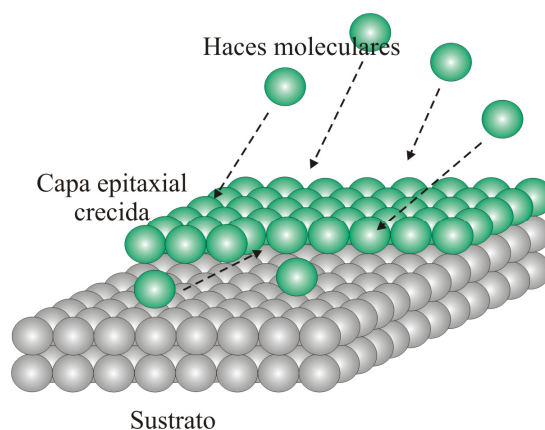
fotodetectores, fotodiodos y transistores de alta frecuencia. Dependiendo de la forma de transportar el material a crecer desde la fuente hasta el sustrato, todos los procesos epitaxiales se dividen en tres tipos: (a) epitaxia por fase líquida, (b) epitaxia por fase gaseosa, (c) epitaxia por haces moleculares [3].

### 1.3.1 Conceptos Básicos de Crecimiento

El crecimiento de una película epitaxial se puede dividir en varios procesos, siendo cada uno de éstos de fundamental importancia en el resultado final.

El primero de ellos es la *nucleación* y se refiere a la formación de “clusters” o agregados estables de átomos sobre la superficie del sustrato como resultado de la adsorción, desorción y la movilidad sobre la superficie de las especies usadas para el crecimiento. El segundo es al *acoplamiento de la superficie*; en esta etapa los agregados de átomos crecen y se unen entre sí produciendo las características del crecimiento macroscópico de la capa semiconductor. En técnicas de crecimiento en las que se tiene contacto entre una solución líquida y un sustrato, como es el caso de epitaxia en fase líquida (EFL) se da el proceso de *transporte del soluto*; los átomos se mueven hacia o en el sentido opuesto de la interfaz sólido-líquido por difusión o convección durante el crecimiento.

Al ser procesos de crecimiento fuera del equilibrio, son dominados principalmente por la cinética de llegada al sustrato de las especies constituyentes, y por la dinámica de incorporación a la superficie de los átomos. Sin embargo, para que exista crecimiento por estas técnicas, deben coexistir las dos fases, que en el caso particular de MBE son la fase de vapor y la fase sólida, mientras que en EFL estas fases son la líquida y la sólida. En los diagramas de fase la coexistencia de estas dos fases se conoce como ventana MBE, para el primer caso, y línea de *liquidus*, para el segundo.



**Figura 7** Crecimiento capa a capa.

En general, el crecimiento se inicia al conseguir la nucleación. Es a partir de ella que comienza la adsorción de los adátomos presentes en la superficie; estas partículas, al encontrar un mínimo de energía sobre la superficie, dejan de difundirse conformando un núcleo. Posteriormente, este núcleo se consolida como un mínimo de energía que atrapa los adátomos que se difunden en la superficie del material. Dependiendo de la forma de nucleación, las películas pueden crecer conformando monocapas, islas, o islas sobre monocapas. Lo anterior constituye los tres modelos de crecimiento cristalino a saber, Volmer-Weber (Figura 7), Frank-Van der Merwe y Stranski-Krastanov

Existe un radio mínimo, denominado “radio crítico”, que determina la estabilidad de los núcleos, y se da cuando el cambio en la energía de Gibbs  $\Delta G(r)$  es máximo. En la Figura 8b se presenta el comportamiento de  $\Delta G$  en función del radio del núcleo y las expresiones (1.19) y (1.20) nos permiten calcular esta dependencia y el radio crítico [4\*\*].

Un núcleo es una partícula muy pequeña de una nueva fase que se ha formado por un cambio de fase (ejemplo solidificación) que puede o no crecer hasta completar ese cambio de fase. La teoría de nucleación generalmente es explicada a partir de los cambios en la energía libre, como consecuencia del cambio de fase.

Los cambios de energía libre producidos cuando aparece un nuevo centro de nucleación (usualmente de forma esférica), a partir de un líquido de composición uniforme se deben principalmente a un cambio en la energía libre, asociado a las diferencias en la energía libre de volumen ( $\Delta G_V$ ) en el sólido y en el líquido, y a la creación de una superficie de transición entre las fases sólida y líquida [5].

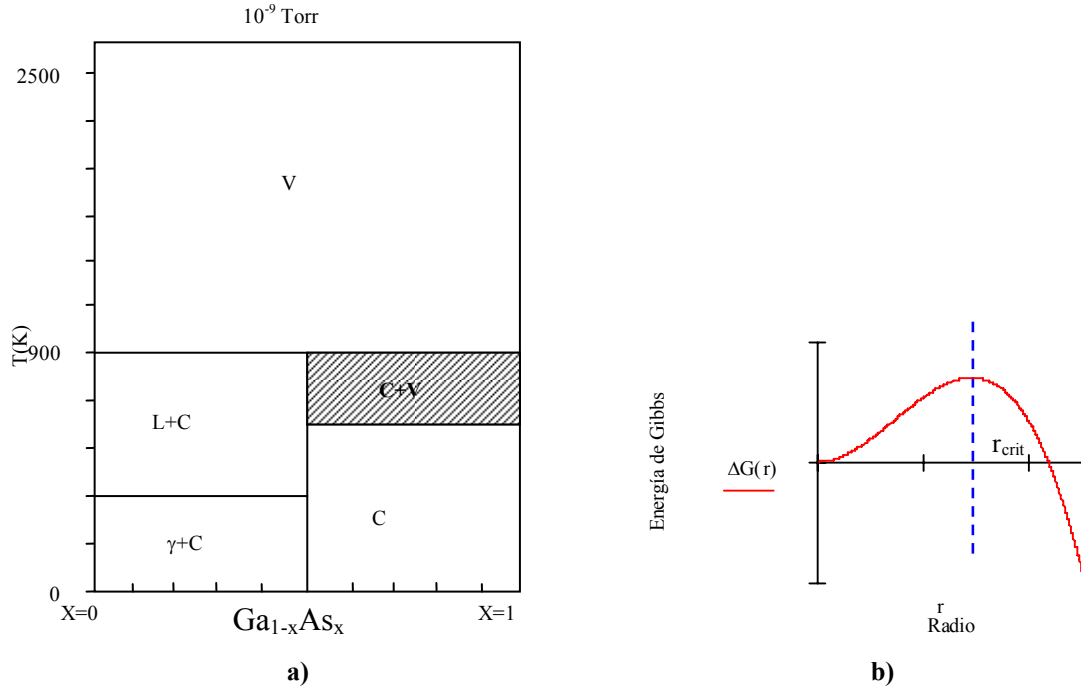
Cuando se considera que la partícula nucleada tiene una morfología esférica se presentan las variaciones de la energía libre,  $\Delta G$ , como una función del radio de partícula,  $r$ . El cambio de energía libre requerido para crear una nueva fase de forma esférica es:

$$\Delta G_{Total} = 4\pi r^2 \Delta G_S - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (1.18)$$

$$\Delta G_{Total} = 4\pi r^2 \gamma - \left( \frac{4/3 \pi r^3}{\bar{V}} \right) RT \ln \left( \frac{p}{p_{eq}} \right) \quad (1.19)$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} \Rightarrow r_{crit} = \frac{2\gamma \bar{V}}{RT \ln \left( \frac{p}{p_{eq}} \right)} \quad (1.20)$$

En donde  $r$ ,  $\bar{V}$ ,  $p$ ,  $p_{eq}$  y  $\gamma$  son el radio del núcleo, volumen promedio del núcleo, la presión, la presión equivalente y la energía de superficie (energía por unidad de área) respectivamente.



**Figura 8** a) Diagrama de fase Ga<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>, la zona sombreada representa la ventana de MBE . b) Cambio de la energía de Gibbs en función del radio de las islas.

Como se describió anteriormente, en el proceso de nucleación se considera la adsorción y desorción de átomos en la interfaz de crecimiento. La probabilidad de adsorción está determinada por factores tales como la temperatura a la cual se encuentra el sustrato, la densidad de sitios de nucleación de la superficie, la difusión de los adátomos en la superficie y el cambio en la energía libre del átomo al formar el núcleo. Un átomo o molécula adsorbido en una posición fija sobre la superficie, a una temperatura T, vibra con una frecuencia  $\nu_0$  (frecuencia de la red). Eventualmente, los átomos con mayor energía de vibración pueden acabar desorbiéndose de la superficie. Si la energía de adsorción es  $W_s$ , el número de átomos que escapan por unidad de tiempo será:

$$\nu_{des} = \nu_0 e^{-W_s/k_B T} \quad (1.21)$$

Y el tiempo medio de residencia ( $\tau_r$ ) de los átomos sobre la superficie antes de la desorción es:

$$\tau_r = 1/\nu_{des} = \tau_0 e^{W_s/k_B T} \quad (1.22)$$

Se define la velocidad de desorción,  $V_{des}$ , como el número de moléculas que escapan por unidad de tiempo y de superficie:

$$v_{des} = v_{des} N_a = N_a v_0 e^{-W_s/k_B T}, \quad (1.23)$$

donde  $N_a$  es el número de Avogadro.

Otro proceso que hace parte de la cinética de crecimiento es la difusión de los átomos o moléculas a lo largo de la superficie. Es conocido que el transporte de material por difusión se debe a la existencia de gradientes de concentración en un volumen dado, lo que genera movimiento de materia desde posiciones con alta concentración hacia posiciones de baja concentración. Para el caso de la superficie, durante el tiempo de residencia  $\tau_r$ , las moléculas adsorbidas se mueven, pasando de una posición a otra, con una distribución  $V_{dif}$  dada por:

$$V_{dif} = v_0 e^{-U_s/k_B T} \quad (1.24)$$

Siendo  $U_s$  la energía de activación para la difusión (con  $U_s < W_s$ ). La longitud de difusión para un átomo sobre una superficie a una temperatura  $T$  se calcula de acuerdo a:

$$D_{dif} = \lambda^2 v_0 e^{-U_s/k_B T} \quad (1.25)$$

donde  $\lambda$  es la distancia entre mínimos de energía (o distancia entre saltos), siendo ésta de aproximadamente un parámetro de red.

Durante el tiempo total de difusión,  $t_{dif}$ , los átomos o moléculas recorren una cierta distancia y pueden encontrar una posición donde la energía de enlace es más elevada que en otras posiciones. La partícula quedaría entonces enlazada con la superficie, iniciando un “sitio de nucleación”. Estas posiciones de mayor energía de enlace en la superficie suelen ser escalones, defectos, etc.

Sin embargo, en el proceso de difusión existe también la posibilidad de desorción. La probabilidad de adsorción depende de la distancia media entre saltos  $L_0$  entre las posiciones de fuerte adsorción, y del tiempo de residencia  $\tau_r$ . Si este tiempo es menor que el tiempo de desorción, la molécula quedará fija en esa posición, adsorbiéndose. En caso contrario, se desorbe. El coeficiente de captura  $\sigma$  es la razón entre el número de átomos que se incorporan y el número de átomos que llegan a la superficie.

Existe entonces una probabilidad de adsorción  $S$  dada por:

$$S = \tau_r / t_{dif} \quad (1.26)$$

y el tiempo de difusión esta dado por:

$$t_{dif} = L_0^2 / D_{dif} \quad (1.27)$$

Reemplazando (1.22) y (1.25) en la expresión del tiempo de difusión (1.27) se obtiene

$$S = \left( \frac{\lambda}{L_0} \right)^2 e^{(W_s - U_s)/k_B T} \quad (1.28)$$

Si el flujo de llegada de átomos,  $V_m$ , es alto, siendo mayor que el producto de la velocidad de difusión por el número de átomos ( $V_m > V_{dif} * N_a$ ), los átomos quedan atrapados antes que puedan difundirse, y las ecuaciones anteriores no son válidas; se puede considerar que el coeficiente de captura es alto (próximo a la unidad) y, al no presentarse la difusión, los átomos quedan fijos donde llegan.

Si el flujo de llegada de átomos es menor que la cantidad de átomos que se desorben ( $V_m < V_{des}$ ) no hay crecimiento de película, aunque si la diferencia no es apreciable se puede formar sólo una monocapa, siempre y cuando la energía de adsorción sea mayor que la energía de enlace, de manera que se formen núcleos ( $E_{ads} > E_{ent}$ ).

El caso más frecuente es cuando  $V_m$  es mayor que  $V_{des}$ . para temperaturas adecuadas, predomina la difusión. Si además  $E_{ads}$  es mayor que  $E_{ent}$ , se formará una monocapa (modelo de Frank-van der Merwe).

En cambio, cuando  $E_{ads}$  es menor que  $E_{ent}$ , los átomos que llegan tienden a condensarse para formar pequeños núcleos (modelo de Volmer-Weber). Este suele ser el caso de muchos metales evaporados sobre materiales aislantes.

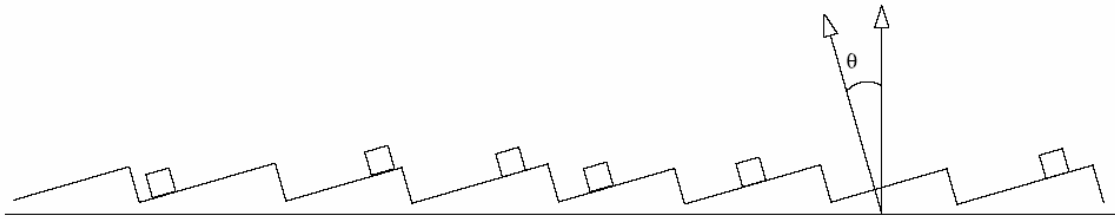
Hay que señalar, finalmente, que la presencia de impurezas en la superficie (incluso a nivel de monocapas) determina fuertemente el valor de  $E_{ads}$ , y por tanto el mecanismo de crecimiento.

### ***Proceso de Adsorción***

Una vez los átomos de la solución han alcanzado el sustrato, realizan un nuevo proceso de difusión sobre la superficie. A diferencia del primer proceso de difusión, en éste los átomos están limitados a un desplazamiento bidimensional, por lo que se dice que los átomos han sido adsorbidos en la superficie y se denominan adátomos. Mediante un proceso de difusión estos adátomos se desplazan sobre la superficie hasta encontrar posiciones de mínima energía cumpliendo con la exigencia de minimizar su estado. La adsorción de adátomos se realiza en los bordes, escalones o en defectos de la superficie dando paso a la formación de núcleos estables sobre ella. Cuando un núcleo aumenta en volumen se le conoce como isla.

Por lo anterior, la adsorción de adátomos (y crecimiento de la película) se ve favorecida por superficies que tengan trampas o anclajes que les permitan fijarse más fácilmente, y no ser disueltos de nuevo por la solución. El tiempo durante el cual el adátomo puede permanecer en la superficie antes de ser disuelto, se conoce como tiempo de vida media y la longitud que puede difundir en la superficie corresponde a la longitud de difusión. Para incrementar el número de posiciones de equilibrio y con ello el espesor de la película, es frecuente el uso de sustratos con cierta desorientación a partir de un plano cristalográfico; estas desorientaciones generan unas terrazas debidas al arreglo en planos cristalinos del sustrato, y sobre estas terrazas pueden adherirse con mayor facilidad que sobre una superficie plana. Existen morfologías superficiales características de acuerdo al nivel de

desorientación presente en el sustrato [6,7]. La Figura 9 muestra un perfil de un sustrato con este tipo de desorientación y las terrazas que se forman en estos casos.



**Figura 9** Superficie de un sustrato con ángulo de desorientación  $\theta$  y adátomos localizados en las terrazas.

### 1.3.2 Epitaxia por Haces Moleculares (MBE)

La epitaxia por haces moleculares, o abreviadamente MBE (por sus nombre en inglés “*Molecular Beam Epitaxy*”) es una técnica de evaporación desarrollada en un entorno de ultra alto vacío que permite obtener láminas epitaxiales (es decir, que reproducen la estructura cristalina del sustrato), a partir de la reacción entre los flujos de sus componentes (haces moleculares) sobre la superficie de un sustrato que por lo general se encuentra a temperatura elevada. Con ella se pueden obtener materiales de alta pureza, y además ofrece la posibilidad de fabricar estructuras con diferentes materiales (heteroepitaxia) y con niveles modulados de dopado o impurificación. La técnica MBE fue propuesta por Alfred Y. Cho a principios de los años '70, aunque las ideas fundamentales en las que se basa parten del “método de las tres temperaturas” desarrollado por Günther en 1958 y de los trabajos de Arthur, sobre la cinética y estructura de la superficie de GaAs cuando interaccionan con ésta haces moleculares de Ga y As<sub>2</sub>. En sus comienzos, con esta técnica se obtuvieron estructuras basadas en GaAs y AlGaAs principalmente, pero actualmente se ha convertido en una técnica muy versátil y apta tanto para el crecimiento epitaxial de estructuras semiconductoras como de metales, superconductores o aislantes [8].

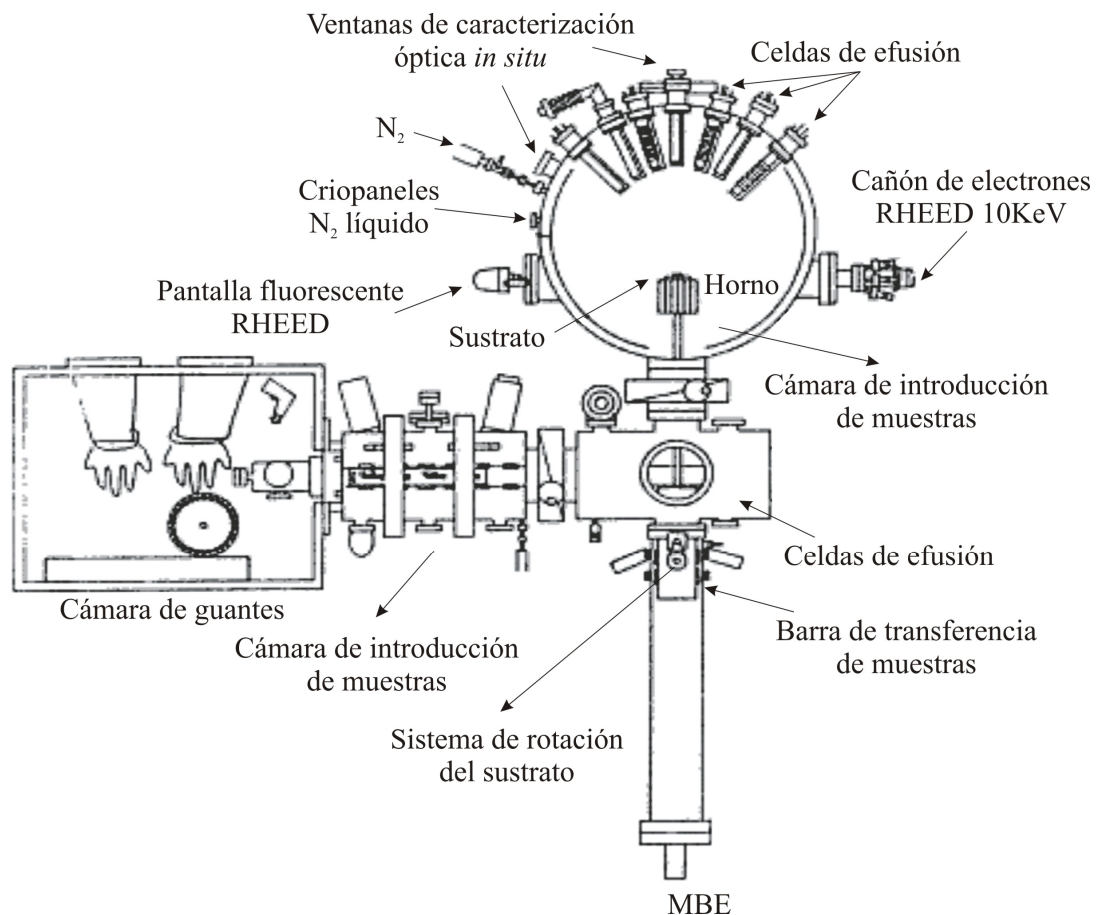
La técnica MBE requiere operar con materiales de alta pureza, y conocer por tanto, con la precisión posible la concentración de impurezas no deseadas. Las impurezas residuales más importantes en la mayoría de los sistemas MBE son C, Si, produciendo residuos tipo *p* del orden de hasta  $10^{14}$  -  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. La procedencia de esos dopantes aún no está claramente identificada.

Debido a que esta es la técnica más sofisticada en la actualidad para el crecimiento de películas y estructuras cuánticas, a continuación se presenta una descripción detallada de las partes principales de este sistema. Además, los sistemas periféricos que utiliza la técnica de MBE son de amplia aplicación en diversas técnicas experimentales tanto de fabricación como de caracterización.

### Montaje Experimental

El sistema completo de MBE posee una cámara empleada para la introducción de las muestras dentro de un ambiente de ultra alto vacío (UHV), una segunda cámara de análisis

y una cámara de crecimiento o reactor. Un esquema simplificado se presenta en la Figura 10.



**Figura 10** Diagrama esquemático MBE.

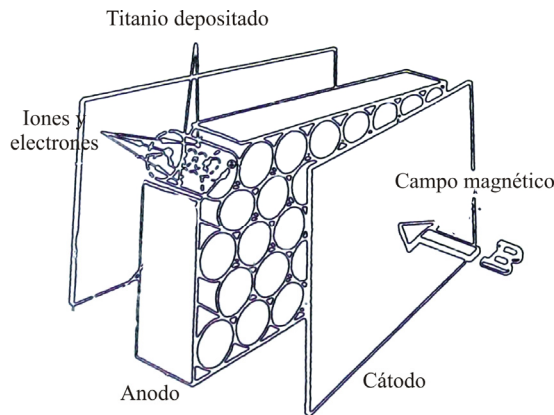
En el proceso de crecimiento se deben tener en cuenta los elementos a partir de los cuales se fabrica la película, el sustrato sobre el cual se crece y el ambiente de crecimiento. Los elementos constituyentes del semiconductor a crecer están contenidos por separado en crisoles pirolíticos de nitruro de boro dentro de una celda de efusión, en donde se obtienen flujos determinados por la presión de vapor del elemento o compuesto, con un recorrido libre medio mucho mayor que las dimensiones del reactor. Referente al sustrato a utilizar, es importante señalar que con el fin de homogeneizar el crecimiento se coloca en un portasustratos que se mantiene en rotación, tiene también un accesorio adicional para controlar la temperatura del sustrato. En general está fabricado de molibdeno y el sustrato se adhiere a él utilizando indio. El ambiente de ultra alto vacío (UHV) se mantiene estable refrigerando las paredes con nitrógeno líquido y utilizando bombas iónicas [9,10]. Adicionalmente, se cuenta con una técnica de caracterización de superficie *in situ* que permite monitorear la deposición epitaxial.

### ***Sistema de Ultra Alto Vacío (UHV)***

La necesidad que da origen a la condición de UHV es evitar al máximo el depósito no intencional de contaminantes durante un crecimiento. Para obtener condiciones de UHV, los sistemas MBE se construyen con materiales cuyas presiones de vapor son muy bajas; pueden ser horneados a 200 °C o más, durante períodos de tiempo que van desde horas hasta días enteros. La evacuación del aire se lleva a cabo con una combinación de diferentes mecanismos de bombeo. Inicialmente, con bombas mecánicas que no utilizan aceite; enseguida, bombas de adsorción enfriadas a temperaturas de nitrógeno líquido (-196 °C). Por último, para asegurar condiciones de UHV, se utilizan bombas iónicas respaldadas por sublimadores de titanio. No se permite la exposición del sistema a la presión atmosférica, pues puede causar la oxidación o contaminación de los materiales, y en general, del sistema. Por esta razón, se han desarrollado sistemas periféricos de vacío, utilizados para introducir las muestras y los sustratos, y que mantienen el sistema principal aislado por medio de válvulas.

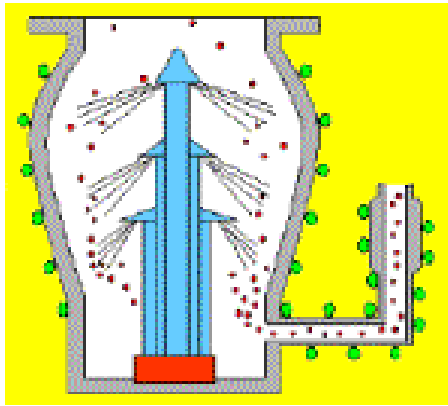
El ultra alto vacío en la cámara de crecimiento se logra mediante una bomba iónica, mientras que para el vacío en las cámaras de transferencia e introducción se utilizan bombas mecánicas y bombas difusoras o turbomoleculares. La primera de éstas, es similar a las bombas criogénicas en su rango de presión y calidad de limpieza, y se pueden combinar con sublimadores de Titanio para aumentar la velocidad de bombeo (Figura 11) [11].

Para alcanzar el vacío ( $10^{-6}$  Torr), se utilizan bombas difusoras de aceite (Figura 12) y bombas turbomoleculares (Figura 13). Las difusoras utilizan aceite caliente, que asciende por las toberas y es forzado a caer y arrastrando las moléculas de gas, que son evacuadas con la ayuda de una bomba rotatoria. Para limitar la contaminación por los vapores de aceite se utilizan trampas de nitrógeno líquido o agua.

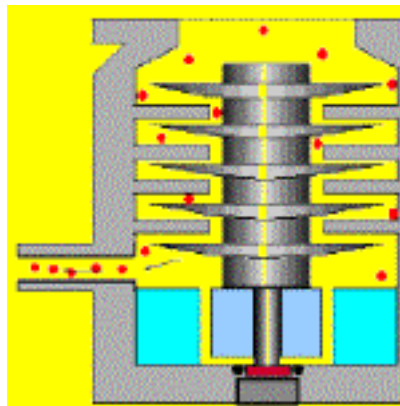


**Figura 11** Bomba iónica.





**Figura 12** Bomba Difusora.



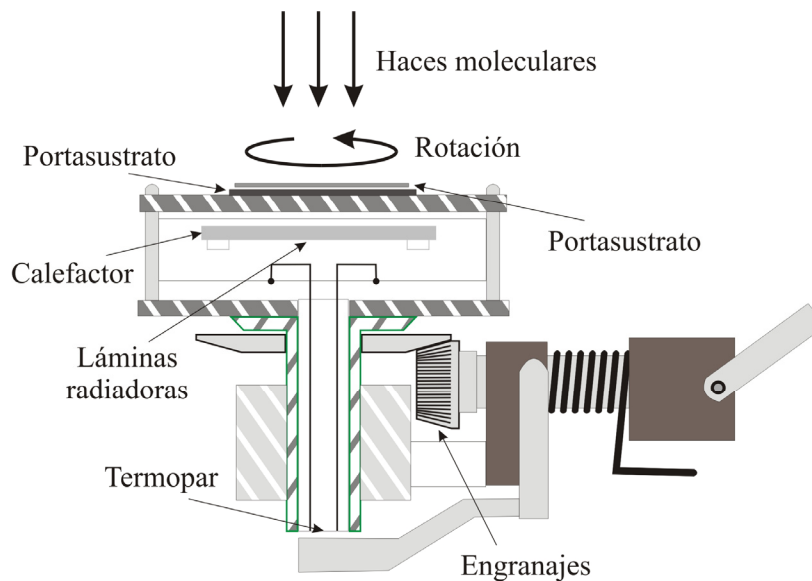
**Figura 13** Bomba Turbomolecular.

Las bombas turbomoleculares constan de paletas móviles, que al girar a velocidades de entre 30.000 y 90.000 r.p.m. obligan a las moléculas de gas a caer, siendo evacuadas finalmente por una bomba rotatoria. En general, se utiliza acoplada a una bomba mecánica.

### ***Portasustrato***

Para asegurar la uniformidad durante el proceso de crecimiento, es importante que el sustrato se sitúe de tal manera que la temperatura a través del mismo sea lo más uniforme posible.

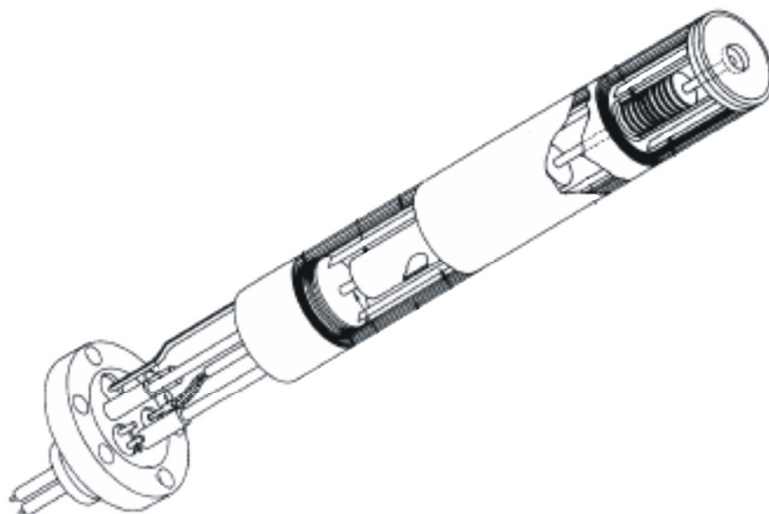
La uniformidad en la temperatura del sustrato se consigue con un portasustrato de una sección transversal muy delgada y de un material refractario de conductividad térmica elevada (Molibdeno). El indio, el cual se encuentra en fase líquida a la temperatura de crecimiento, se utiliza para adherir el sustrato por medio de la tensión superficial y provee una excelente transferencia de calor del molibdeno al sustrato. Por otro lado, la presión de vapor del molibdeno y del indio a las temperaturas de crecimiento son tales que el sustrato no se contamina y la limpieza del sistema se conserva.



**Figura 14** Portasustrato.

El portasustrato se sitúa en un mecanismo llamado *manipulador*, que contiene el calefactor y se encarga de mantener la temperatura necesaria para el crecimiento. La función del manipulador es la de proporcionar un perfil de temperatura adecuado y estable al sustrato, lo cual es fundamental para asegurar una composición uniforme de la película crecida. Además, permite la rotación del sustrato durante el crecimiento, y con esto se logra un espesor constante del material depositado en cada punto de la muestra. En la mayoría de sistemas el plano de rotación tiene cierto ángulo con respecto a la dirección de incidencia de los haces moleculares.

La temperatura del sustrato se mide mediante un termopar colocado detrás del portasustrato, o bien, a través de un pirómetro óptico infrarrojo.



**Figura 15** Celda de Efusión.

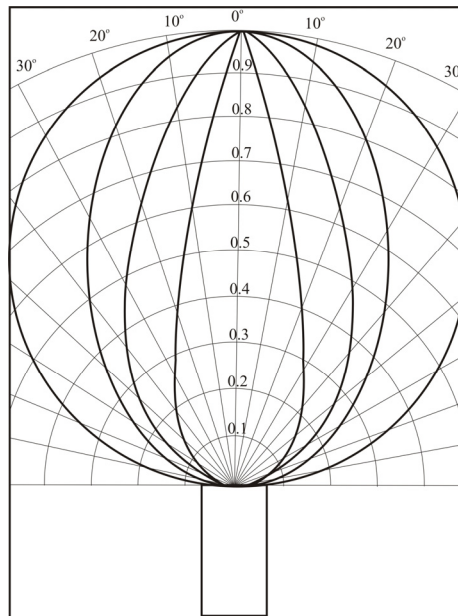
### Las Celdas

En las celdas efusoras, que contienen cada una el crisol con el material precursor, se originan los haces moleculares. La técnica usual para obtenerlos es térmica, aunque no es la única. Las intensidades de los haces moleculares se determinan principalmente a través de la presión de vapor de los materiales y a través de la simetría del sistema. Para una celda con un orificio de área  $A$ , situada a una distancia  $l$  del sustrato y a una temperatura  $T$ , el flujo de moléculas y átomos impactando una unidad de área del sustrato en cada segundo se expresa como:

$$J = 1.118 \times 10^{22} \frac{pA}{l^2 (MT)^{-1/2}} \quad (1.29)$$

donde  $p$  es la presión del material en la celda (Torrs), y  $M$  el peso molecular del material (u.m.a).

Una celda de efusión obedece a una ley sinusoidal, por lo que una distribución de esta forma debe expresarse a través de la superficie del sustrato. La distribución típica se muestra en la Figura 16. Podemos observar que si disminuye el nivel de material que se encuentra dentro de la celda, el perfil de distribución se ve afectado de forma dramática.



**Figura 16** Distribución del flujo de una celda de efusión.

El material dentro de la celda puede estar en estado sólido o líquido y su temperatura se mide por un termopar que se encuentra en contacto con el crisol; la temperatura se mantiene estable usando un controlador de temperatura de alta eficiencia. El horno de cada celda es de un material refractario, que en la mayoría de los casos es de tantalio. Las temperaturas de operación de los calentadores de las celdas generalmente varían desde los 100°C hasta los 1300°C. El grafito y el nitrato de boro han sido utilizados para la

elaboración de los crisoles; el primero, aunque es más económico y maleable, tiene como desventaja que es más difícil de degasar y es mucho más reactivo. Cuando se trabaja a altas temperaturas se debe tener en cuenta la transferencia de calor entre celdas adyacentes; este problema se resuelve usando crío-paneles enfriados a la temperatura del nitrógeno líquido.

### ***Los Obturadores***

El material contenido en la celda forma un haz de moléculas; la interposición de obturadores mecánicos detendrá el flujo de material hacia el sustrato, con lo que se logra el control de la composición y del espesor de la película final. Estos obturadores deben cumplir con criterios de diseño sumamente rigurosos, para cumplir con las especificaciones en los tiempos de activación, para dejar pasar el haz o interrumpirlo, deben ser del orden de 0.1 segundos. El tantalio es el material que más se usa para la construcción de los calentadores y obturadores.

### **1.3.3 Epitaxia en Fase Líquida (EFL)**

El crecimiento de cristales por esta técnica, se fundamenta en mantener constantes las condiciones externas como temperatura, presión y concentración de los componentes en las fases, para que las fases sólida y líquida se encuentren en estado de equilibrio. Por esta razón, se considera la EFL como una técnica de crecimiento en equilibrio termodinámico. El crecimiento epitaxial se logra al bajar la temperatura de la solución líquida saturada, pues la solubilidad de un constituyente diluido en un solvente líquido, decrece cuando disminuye la temperatura. La solución queda sobresaturada, apareciendo la fase sólida y bajo esta nueva condición de equilibrio termodinámico, coexisten ambas fases. Ahora, el sustrato proporciona posiciones de mínima energía obligando al material en fase sólida a difundirse y depositarse sobre él, formado una capa que sigue la estructura cristalina del sustrato. En esta técnica se aprovecha este fenómeno para colocar en contacto en el momento justo la solución con el sustrato, y generar así una deposición epitaxial de material. El espesor de la capa epitaxial dependerá principalmente de la razón de enfriamiento y del tiempo de contacto, aunque existen otros factores que influyen, como son las velocidades de difusión de cada uno de los elementos que componen la solución líquida. En el diagrama de fases se determina la relación entre las composiciones de las fases líquida y sólida para diferentes temperaturas; para sistemas nuevos el conocimiento del diagrama de fases es uno de los mayores retos a vencer.

El sistema consta de un horno que cuenta con tres zonas de calentamiento independientes, con las cuales se obtiene un buen control de la temperatura y un perfil constante a lo largo del mismo. En el interior, se encuentra el reactor de cuarzo dentro del cual está el bote de grafito, donde se depositan el sustrato y el material a crecer. El sistema mantiene un flujo de hidrógeno controlado y ultrapuro durante el crecimiento. La eliminación de las películas de óxido presentes en la superficie del sustrato así como en la de los elementos precursores se logra mediante tratamientos térmicos previos al crecimiento. La existencia de óxidos en la superficie impide el buen contacto entre el sustrato y la solución, provocando una deposición irregular de la película.

El sistema cuenta con un purificador de hidrógeno con celda de plata-paladio, con controladores de flujo de hidrógeno y nitrógeno y bombas de vacío mecánica y turbomolecular. Estos sistemas garantizan un ambiente de crecimiento puro. Adicionalmente, se cuenta con un motor paso a paso para poner en contacto sustrato y solución bajo condiciones controladas, así como para separarlos controlando el tiempo de crecimiento.

El diagrama de bloques de esta técnica de crecimiento se muestra en la Figura 17.

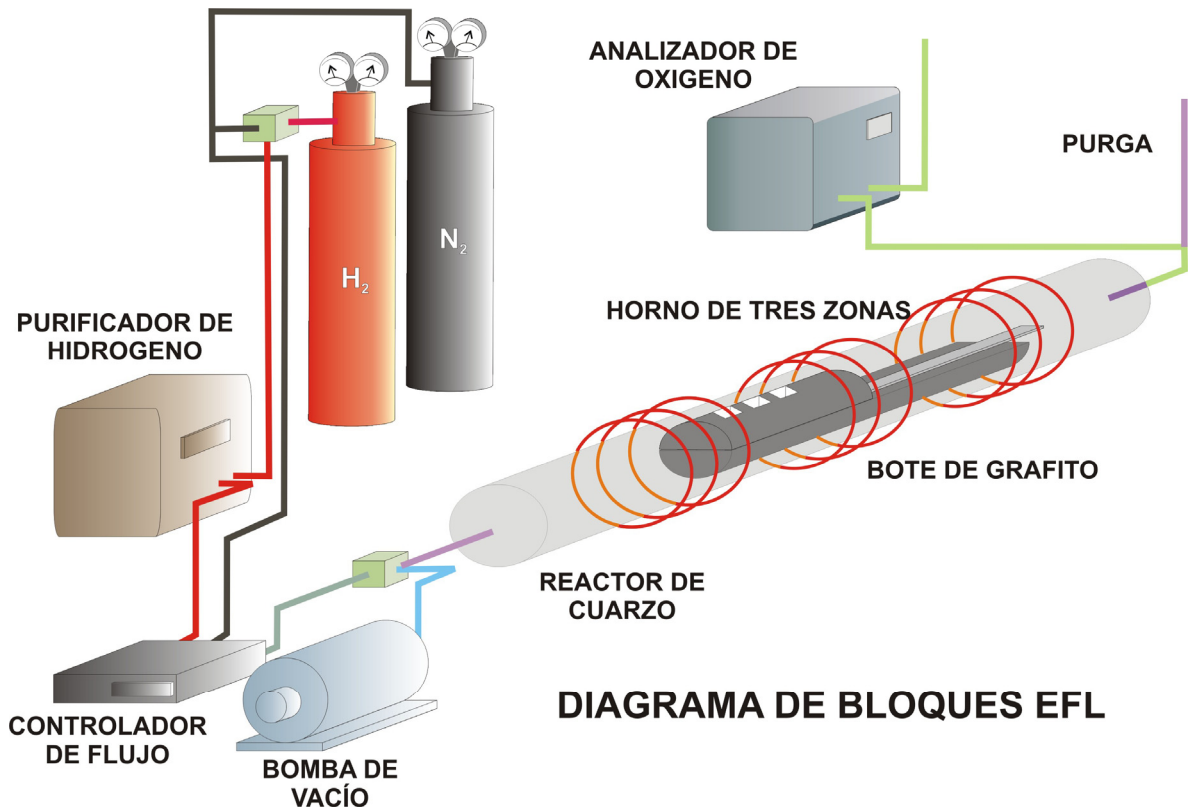
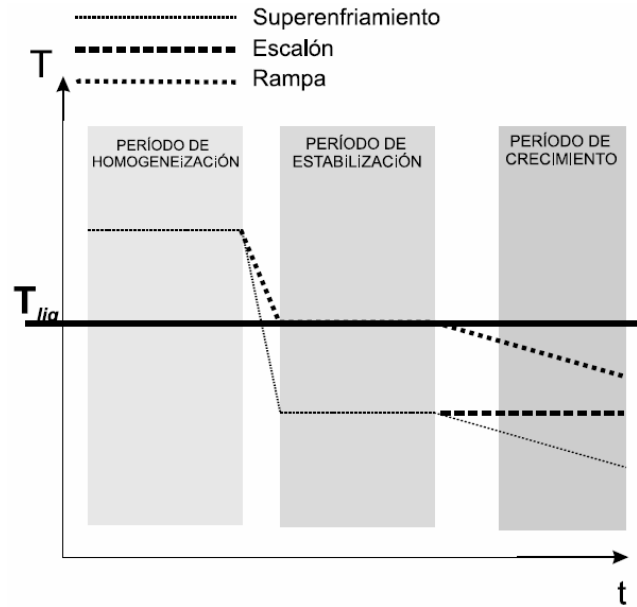


Figura 17 Diagrama de bloques de la técnica de epitaxia en fase líquida.

En el proceso de fabricación se tienen en cuenta las temperaturas de contacto entre el sustrato y la solución, la de *liquidus* y la temperatura durante el crecimiento, lo que determina la forma en la cual se presenta la fase sólida en la solución líquida. A continuación se describen los tres modos de solidificación típicos de esta técnica.

### Modos de Solidificación

Como se mencionó anteriormente, el principio básico de la epitaxia en fase líquida, es producir una sobresaturación en la solución líquida inicialmente saturada mediante la disminución de la temperatura, de tal forma que se induzca la fase sólida al ponerla en contacto con el sustrato. Para llevar a cabo el proceso de crecimiento existen tres modos de crecimiento: por rampa de enfriamiento; por escalón de enfriamiento; y por superenfriamiento [12]. En la Figura 18 se muestran estos tres modos.



**Figura 18** Modos de solidificación por epitaxia en fase líquida.

### ***Crecimiento por Rampa de Enfriamiento***

Consiste en llevar la solución a la temperatura de *liquidus* donde se mantiene hasta el tiempo de estabilización, luego la solución y el sustrato se ponen en contacto e inmediatamente se empieza a bajar la temperatura del sistema a una razón constante hasta un punto establecido ( $T_L - \Delta T_R$ ) por debajo de la temperatura de equilibrio entre las fases; posteriormente se separa el sistema sustrato-película de la solución.

### ***Crecimiento por Escalón de Enfriamiento***

La solución líquida precursora se mantiene a una temperatura por debajo de la temperatura de *liquidus* durante un tiempo prudente de estabilización (alrededor de dos horas); durante este tiempo la solución está sobresaturada y se da inicio la precipitación espontánea, pero el grado de sobresaturación es tan pequeño, que la precipitación es de nuevo disuelta por la solución. Pasado este tiempo, se pone en contacto el sustrato con la solución; el sustrato sirve de base para inducir que la fase sólida se adhiera a él, manteniéndose la temperatura constante durante el tiempo de crecimiento  $t_G$ .

### ***Crecimiento por Superenfriamiento***

Esta técnica es una combinación de las dos anteriores; así, la temperatura se lleva a una  $\Delta T_S$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) por debajo de la temperatura de *liquidus* durante un tiempo de estabilización, luego se ponen en contacto el sustrato y la solución y se enfría a una razón constante  $R$  ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) hasta descender una temperatura  $\Delta T_R$ . Para terminar, se retira el sistema sustrato-película de la solución.

### ***Cinéticas de Crecimiento***

El crecimiento por la técnica de epitaxia en fase líquida requiere dos procesos fundamentales: el primero, que garantice la llegada de material a la superficie del sustrato, y el segundo, que permita la adsorción de ese material al sustrato conservando la estructura y orientación cristalina del mismo. El proceso para llevar el material al sustrato se conoce como difusión. En esta etapa, los átomos o moléculas son adsorbidos por el sustrato en las posiciones de equilibrio definidas por la estructura cristalina del mismo. Según lo anterior, las precipitaciones y nucleaciones que ocurren en el líquido deben ser reducidas al mínimo posible, usando valores apropiados para los parámetros de crecimiento, ya que estos fenómenos introducen orientaciones distintas a las del sustrato al momento de incorporarse a la superficie, lo que no correspondería a un crecimiento de tipo epitaxial. El proceso de adsorción de material a la superficie del sustrato, está gobernado por la capacidad de los átomos para encontrar posiciones de equilibrio en la estructura cristalina; esto involucra un nuevo proceso de difusión sobre la superficie del sustrato. Las posiciones de equilibrio son los bordes o escalones en el sustrato y las fronteras de islas o núcleos sobre la superficie del mismo. Al formarse estos últimos, han heredado la orientación del sustrato. Este hecho supone un crecimiento de tipo epitaxial.

### ***Proceso de Difusión***

En la técnica de EFL, la solución de crecimiento está sobresaturada y es homogénea al momento de ponerla en contacto con el sustrato. Cuando esto ocurre, el sustrato adsorbe material de la interfaz sustrato-solución y se establece un gradiente de concentración entre la superficie del sustrato y la solución líquida. Este gradiente es el que permite el movimiento continuo de materia desde la solución líquida hacia el sustrato. La ecuación de difusión unidimensional que describe el movimiento debido a la presencia de un gradiente de concentración en un volumen está dada por [13]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + v \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1.30)$$

El espesor de las películas está determinado no sólo por el coeficiente de difusión sino también por el modo de solidificación utilizado. En la literatura se encuentran descritas las características del crecimiento utilizando las ecuaciones de difusión así como también aproximaciones termodinámicas [8].

## **1.4 Técnicas de Caracterización**

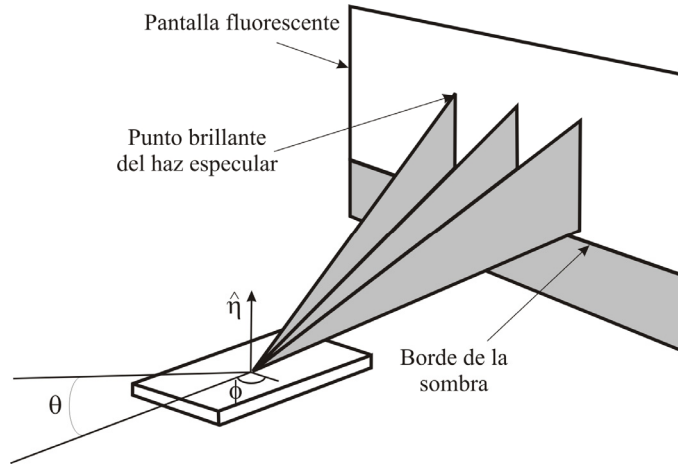
### **1.4.1 Difracción de Electrones de Alta Energía (RHEED).**

La difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED) es una técnica muy utilizada para realizar la caracterización durante el proceso de crecimiento o *in situ*. El diagrama de difracción RHEED nos permite realizar un estudio cinético de la superficie, brindándonos información valiosa sobre el estado de ésta antes y durante el crecimiento por MBE. La geometría del montaje RHEED (Figura 19) permite que sea totalmente

compatible con el crecimiento. Generalmente, este sistema consta de un cañón de electrones que genera haces con energías entre 5 keV y 30 keV. El ángulo de incidencia del haz de electrones con respecto a la superficie de la muestra es de  $1^\circ$  a  $2^\circ$ . De frente al cañón, se encuentra una pantalla en la que se obtiene el patrón de difracción de la muestra. La longitud de onda  $\lambda$  correspondiente al potencial acelerador  $V$  está dado en buena aproximación por la expresión

$$\lambda = \frac{12.3 \times 10^{-10}}{\sqrt{V(1 + 1.95 \times 10^{-6} V)}} [m] \quad (1.31)$$

La longitud de onda de *de Broglie* de los electrones RHEED se encuentra por lo tanto en el rango de  $0.17 \text{ \AA} - 0.06 \text{ \AA}$  y la longitud de penetración del haz en la superficie es pequeña, restringiéndose a unas cuantas capas atómicas superficiales. La rotación azimutal  $\phi$  (Figura 19) de la muestra permite la observación del patrón en las distintas direcciones perpendiculares a la de crecimiento.



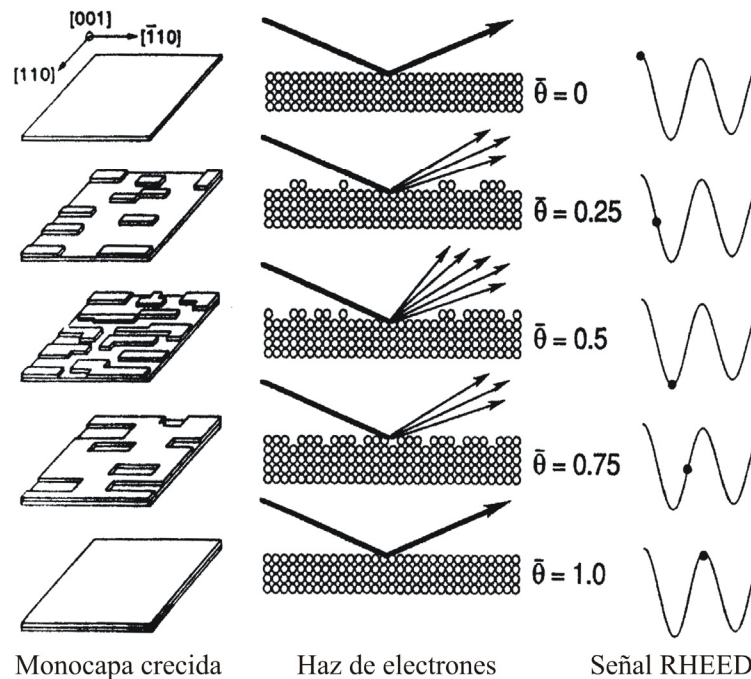
**Figura 19** Diagrama esquemático de la geometría de RHEED.

Conviene recalcar que la información que proporciona el diagrama de difracción de RHEED proviene de unas pocas capas atómicas próximas a la superficie. La red recíproca de una estructura bidimensional perfecta es una distribución periódica de líneas en la dirección normal al plano que la contiene (Figura 19). La intersección de la esfera de Ewald con los segmentos de la red recíproca será, por tanto, una serie de puntos dispuestos a lo largo de arcos concéntricos. Como en condiciones reales de difracción ni la superficie del cristal ni la resolución instrumental son perfectas, se produce un ensanchamiento de los máximos de difracción. En la geometría de incidencia rasante que se utiliza en medidas RHEED, el desorden superficial afecta casi exclusivamente al ensanchamiento de los máximos en la dirección perpendicular a la superficie [14] de tal forma que se obtiene un diagrama de difracción de barras perpendiculares al borde de la sombra. Por tanto, las barras de difracción experimentales son la proyección de la red recíproca de la superficie de la muestra sobre un plano perpendicular al haz incidente. En el caso de una superficie rugosa o que presente núcleos tridimensionales, el diagrama de difracción se produce por



transmisión a través de los mismos. En este caso existe una gran dependencia del diagrama de difracción, de la forma y distribución de los centros dispersores. La intensidad, generalmente, disminuye apreciablemente por efectos de sombra o atenuación en la transmisión [9].

Por otro lado, la distancia entre barras de difracción es una medida del parámetro de la red recíproca de la superficie. Su evolución temporal durante el crecimiento de capas epitaxiales con parámetro de red diferente al del sustrato, proporciona información sobre el espesor crítico, que define el límite hasta donde el material crece siguiendo el parámetro de red del sustrato. Conocer el espesor crítico es fundamental para el diseño de capas sometidas a tensiones en las cuales el material sufre deformación elástica sin que se generen dislocaciones para relajar la tensión acumulada. La intensidad de las distintas reflexiones del diagrama de difracción RHEED oscila durante el crecimiento [15,16]. Esta oscilación es más pronunciada para el haz especular, y su período corresponde al tiempo en el que se forma una monocapa. La medida del período de las oscilaciones RHEED proporciona por tanto una medida absoluta y muy precisa de la velocidad de crecimiento del material. Este comportamiento oscilatorio es consecuencia del mecanismo de crecimiento por MBE. En efecto, a partir de una aproximación cinemática de la difracción Neave y colaboradores [17] propusieron el mecanismo de crecimiento que se esquematiza en la Figura 20. En este modelo, el grado de completitud de la capa superficial se manifiesta en la intensidad del haz difractado. Así, capas a medio llenar producirían mínimos en la intensidad difractada y capas completas, máximos en la intensidad. Estudios más detallados [17,18,19] han permitido establecer diferentes modelos de crecimiento por MBE y su relación con la evolución del diagrama RHEED correspondiente.



**Figura 20** Crecimiento de una monocapa según el modelo de difracción de Neave y colaboradores.

Utilizando la técnica de caracterización RHEED se puede describir el crecimiento bidimensional o capa a capa. Este es el modo de crecimiento óptimo y se produce en ciertas condiciones de relación de flujos incidentes y temperatura del sustrato, siempre y cuando éste esté plano, libre de contaminación y sea de buena calidad. Cuando se consiguen estas condiciones, el crecimiento se puede describir así: al alcanzar el sustrato, los adátomos tienen energía suficiente para migrar por la superficie hasta alcanzar otro adátomo y formar un dímero. Estos dímeros actúan como centros de nucleación preferentes para los átomos del grupo, de forma que las islas bidimensionales formadas aumentan de tamaño hasta completar la monocapa y reproducir la situación inicial. La reflectividad RHEED de este tipo de superficie corresponde, de acuerdo al esquema propuesto por Neave y colaboradores [17], a un diagrama de barras que representa la intensidad de los máximos de difracción y que oscila a medida que se forman las capas claramente.

Manteniendo las condiciones de crecimiento óptimas y teniendo un sustrato con una distribución regular de escalones, los bordes de los mismos actúan como centros de nucleación preferentes, de forma que el crecimiento se realiza por el desplazamiento progresivo de dichos bordes. La intensidad RHEED en este caso permanece constante independiente del tiempo y el haz especular no presenta oscilaciones de intensidad.

Cuando las condiciones de crecimiento no son adecuadas (baja temperatura del sustrato si se crece por MBE convencional), la reducción de la movilidad de los átomos da lugar a un crecimiento tridimensional de los núcleos inicialmente formados, incluso sobre sustratos planos. El diagrama RHEED en este caso evoluciona rápidamente hacia un diagrama de puntos difusos en lugar de barras, cuya intensidad disminuye rápidamente.

## Control del Crecimiento Epitaxial

Para asegurar la calidad de los crecimientos se debe controlar tanto la temperatura del sustrato como los flujos de los haces moleculares hacia el sustrato. El control de la temperatura del sustrato se logra monitoreando el termopar y retroalimentando este dato al sistema de control. El control de flujo molecular es más complejo e involucra el uso de un detector de flujos.

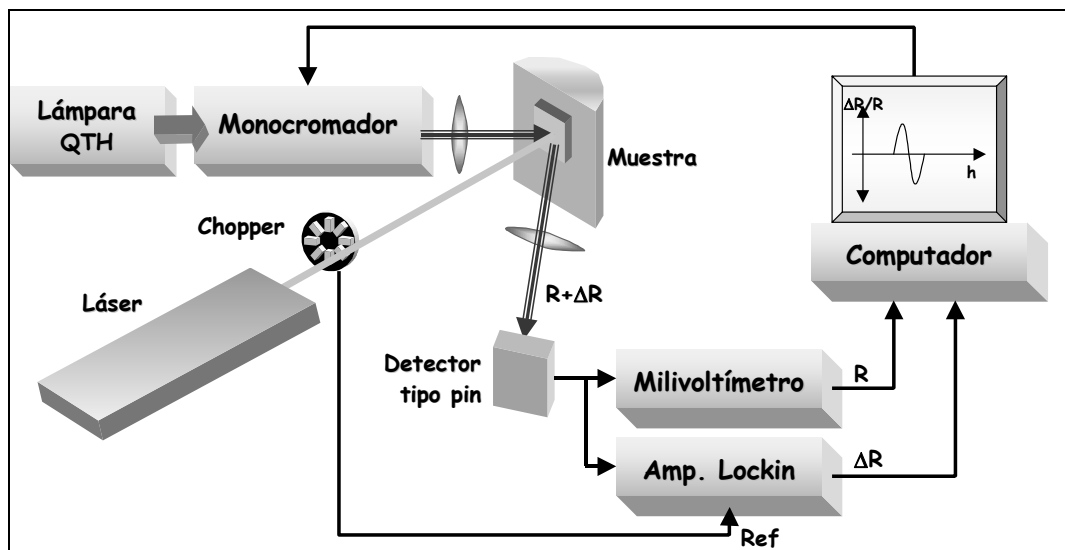
Entre los métodos de crecimiento de películas delgadas, el arreglo experimental de MBE es único, ya que permite el estudio y control durante el crecimiento (*in situ*) en distintas maneras. En particular, RHEED permite mediciones directas de la estructura de la superficie del sustrato y de las capas que se están creciendo, permitiendo la observación de la cinética del crecimiento por MBE.

### 1.4.2 Técnica de Fotorreflectancia

Las técnicas en las cuales se miden las variaciones en la reflectividad al perturbar periódicamente un parámetro interno o externo de la muestra, son llamadas “*Técnicas de Reflectividad Modulada*” y son muy importantes en el estudio de las propiedades ópticas de materiales. La modulación permite realzar la señal, obteniendo con mucha precisión las energías de los puntos críticos. Dentro de estas técnicas se encuentra la fotorreflectancia (FR), siendo una poderosa herramienta de caracterización óptica de nuevos materiales. Para

esta técnica, el parámetro de modulación es el campo eléctrico superficial, el cual es modulado usando un haz monocromático preferiblemente con energía mayor a la de la brecha del material bajo estudio. Dentro de sus principales características se encuentran su carácter no destructivo, el no requerir una preparación especial de las muestras, además de tener montajes experimentales muy versátiles, de tal manera que es posible realizar variaciones en la configuración experimental, permitiendo hacer estudios de superficie, perfiles de profundidad, reflectancia, entre otros. En la Figura 21 se muestra un diagrama de bloques representativo del arreglo experimental típico de la técnica de FR. Las muestras bajo estudio se colocan dentro de un sistema criogénico que permite bajar la temperatura de forma controlada hasta 12K. Además, contamos con láseres de diferentes longitudes de onda, con los cuales podemos realizar espectros a distintas profundidades en la muestra.

En esta técnica se emplea como fuente de modulación un haz láser (haz modulador), cortado mecánicamente a una frecuencia fija denominada frecuencia de modulación. Adicionalmente, se hace incidir sobre la muestra luz proveniente de un monocromador. La luz reflejada por la muestra se mide con un detector óptico, escogido de acuerdo al rango del espectro en el cual se encuentra la respuesta óptica de la muestra. La señal se lleva simultáneamente a un milivoltímetro y a un amplificador *lock-in*, sintonizado a la frecuencia de modulación, obteniéndose así la reflectividad ( $R$ ) y el cambio en la reflectividad ( $\Delta R$ ), respectivamente, para cada valor de la energía. La relación  $\Delta R/R$  en función de la energía del fotón se conoce como espectro de fotorreflectancia.



**Figura 21** Diagrama en Bloques del Sistema de Fotorreflectancia.

Esta técnica es particularmente útil para la determinación precisa de la energía de los puntos críticos y el estudio de los efectos de impurezas, defectos y tratamientos químicos y térmicos en materiales semiconductores. Además, debido que el mecanismo de la fotorreflectancia está relacionado con las trampas superficiales, el comportamiento de  $\Delta R/R$  con la frecuencia nos da una información del orden de magnitud de los tiempos de vaciado de las mismas.

Actualmente, las técnicas de reflectividad modulada son de las mejores candidatas para el estudio de nuevos materiales semiconductores, como es el caso de compuestos ternarios y cuaternarios, materiales impurificados, cristales mezclados con tierras raras, semiconductores de baja dimensionalidad y dispositivos optoelectrónicos.

## Principio Físico y Consideraciones

### *La Aproximación de un Electrón en un Cristal Semiconductor*

Generalmente en óptica, cuando se trabaja con haces de luz en el rango de energía entre 1 y 4 eV, se puede considerar que las transiciones que contribuyen a las propiedades ópticas en el semiconductor se pueden estudiar como excitaciones de un único electrón, de tal manera que se descartan efectos colectivos, como plasmones. El rango de energía experimental en las mediciones de fotorreflectancia está por debajo de 4 eV. En este trabajo consideramos la aproximación de un electrón, que consiste básicamente en que cada electrón de valencia del semiconductor se considera como una partícula moviéndose en un potencial  $V(r)$ , el cual es la suma de los potenciales de los iones y un potencial autoconsistente de Hartree debido a los otros electrones de valencia.

La respuesta del sólido a un campo electromagnético incidente  $E(r)$  se describe con la función dieléctrica compleja  $\epsilon(q, \omega)$ , que depende del vector de onda y de la frecuencia. Este tensor se puede escribir como:

$$\epsilon(q, \omega) = \epsilon_1(q, \omega) + i\epsilon_2(q, \omega) \quad (1.32)$$

donde la parte imaginaria  $\epsilon_2$  es proporcional a la pérdida de energía en el cristal. Debido al hecho que el campo de radiación varía muy débilmente sobre las dimensiones atómicas, se puede despreciar la dependencia con el vector de onda, y podemos escribir simplemente:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (1.33)$$

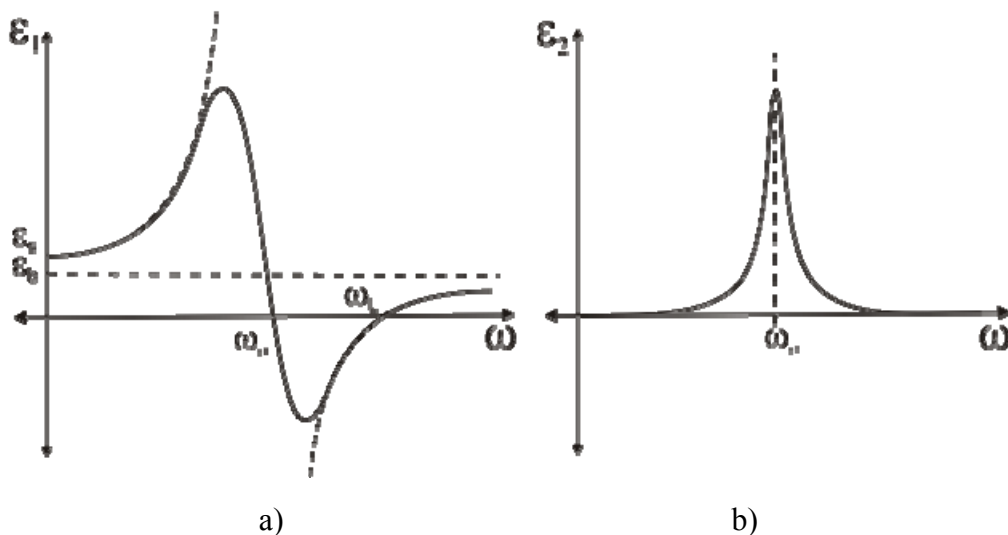


Figura 22 a) Parte real y b) parte imaginaria de la función dieléctrica.

Las componentes  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  cumplen con las relaciones de Kramers-Kronig, razón por la cual es suficiente describir una de las dos. La parte imaginaria  $\varepsilon_2$  se expresa en términos del elemento de matriz dipolar  $P$ , quedando de la siguiente forma:

$$\varepsilon_2(\omega) = \alpha \omega^{-2} \sum_{V,C} \int_{BZ} 2(2\pi)^{-3} |P_{CV}(k)|^2 \delta[\hbar\omega_{VC}(k) - \hbar\omega] d^3k \quad (1.34)$$

donde  $\alpha$  es una constante, los subíndices  $V$  y  $C$  corresponden a los estados inicial y final respectivamente, y la integración se realiza sobre la primera zona de Brillouin. Además:

$$\hbar\omega(k) = E_V(k) - E_C(k) \quad (1.35)$$

y

$$P_{CV} = \langle u_V | P | u_C \rangle \quad (1.36)$$

donde  $u_V$  y  $u_C$  son las partes periódicas de las funciones propias de Bloch con energías  $E_V(k)$  y  $E_C(k)$  respectivamente. Para nuestro caso, supondremos transiciones directas.

La integración en el espacio  $k$  la podemos transformar a una integral de superficie:

$$\varepsilon_2(\omega) = \alpha \omega^{-2} \sum_{V,C} \int 2(2\pi)^{-3} |P_{CV}(k)|^2 dS |\nabla_k \omega_{VC}(k)|^{-1} \quad (1.37)$$

y el gradiente en el denominador permite al integrando tener singularidades en algunos puntos en el espacio  $k$ . Tales singularidades dominarán  $\varepsilon_2(\omega)$ . Los puntos donde ocurre que:

$$\nabla_k(\omega_{CV}) = 0 \quad (1.38)$$

son llamados puntos críticos o singularidades de Van Hove. Ellos se clasifican en cuatro tipos  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$  [20], de acuerdo al número de masas efectivas negativas. Phillips [21], usando argumentos de simetría, demostró que hay un conjunto mínimo de puntos críticos para cada estructura cristalina. Estos generalmente ocurren en puntos de simetría.

Las singularidades de Van Hove generan estructuras en el espectro de  $\varepsilon_2(\omega)$ . Por lo tanto, un análisis de las transiciones interbandas, implica una investigación de los puntos críticos. Y dado que experimentalmente se mide la reflectividad, tenemos que conocer cuál es la relación entre la reflectividad  $R(\omega)$  y la parte imaginaria  $\varepsilon_2(\omega)$  de la función dieléctrica.

Las partes real e imaginaria de la función dieléctrica, están relacionadas con  $n$  y  $\kappa$  por las relaciones:

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (1.39)$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa \quad (1.40)$$

Por lo tanto, las mediciones de  $R(\omega)$  sobre un cierto rango de energía nos permiten calcular  $n$  y  $\kappa$ , y por consiguiente  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$ .

### ***Espectros de Modulación y Función Dieléctrica.***

La perturbación periódica inducida por el campo eléctrico del haz modulador en una muestra, produce cambios en la reflectancia  $\Delta R$  o en la transmitancia  $\Delta T$ . Debido a que la caracterización presentada en este trabajo es mediante mediciones de reflectancia, nos restringiremos a la discusión de  $\Delta R/R$ , de modo que:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta R}{R} \quad (1.41)$$

La cantidad fundamental que describe la respuesta dieléctrica del material es la función dieléctrica, como se discutió anteriormente. Por simplicidad, suponemos simetría cúbica, de modo que  $\varepsilon(\omega)$  es un escalar. Para tener la relación entre teoría y experimento debemos expresar  $\Delta R$  en términos del cambio inducido en la función dieléctrica  $\Delta\varepsilon(\omega)$ .

Esta relación se obtiene derivando la expresión de Fresnel para la reflectancia, para un sistema muestra-medio ambiente, con luz de incidencia perpendicular. La reflectancia es:

$$R = \left| \frac{n - n_a}{n + n_a} \right|^2 \quad (1.42)$$

El subíndice  $a$  corresponde al medio ambiente. Entonces se tiene:

$$\frac{\Delta R}{R} = \Re \left[ \frac{2n_a}{n(\varepsilon - \varepsilon_a)} \Delta\varepsilon \right] = \Re [(\alpha - i\beta)\Delta\varepsilon] = \alpha\Delta\varepsilon_1 + \beta\Delta\varepsilon_2 \quad (1.43)$$

En esta expresión  $\Delta\varepsilon$  es el cambio inducido en  $\varepsilon$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  son los coeficientes de Seraphin y describen el comportamiento de la reflectividad con respecto a la parte real e imaginaria de la función dieléctrica respectivamente, y  $\Re$  corresponde a la parte real de la expresión [22]. Generalmente  $\Delta\varepsilon$  es una superposición de contribuciones escalares  $\Delta\varepsilon_j$  independientes, que surgen de diferentes regiones de la zona de Brillouin. Para perturbaciones tensoriales, las respuestas son tensoriales en  $\Delta R/R$ . porque  $\Delta\varepsilon_j$  en general responde de manera diferente. Por esta razón, su superposición ya no tiene la simetría completa del sólido no perturbado. Por simplicidad y consistencia entre  $\varepsilon$  y  $\Delta\varepsilon$  asumiremos éstos en la misma dirección del vector unitario de polarización  $\hat{e}$  de la radiación incidente, de modo que ambos,  $\varepsilon$  y  $\Delta\varepsilon$  son cantidades escalares

### ***Puntos Críticos***

Retomando la expresión (1.37), se puede escribir de una forma general para la función dieléctrica  $\varepsilon(\omega)$  [23] considerando el parámetro fenomenológico de ensanchamiento  $\Gamma$ , para un semiconductor con funciones de Bloch  $\Psi_n(k, r)$  y energía  $E_n(k)$ , siendo el índice de banda  $n$  y el vector de onda  $k$ :

$$\varepsilon(E, \Gamma) = 1 + \frac{4\hbar^2 e^2 \pi}{m^2 E^2} \sum_{k, C, V} |\hat{e} \cdot P_{CV}(k)|^2 \left[ \frac{1}{E_{CV}(k) - E - i\Gamma} + \frac{1}{E_{CV}(k) + E + i\Gamma} \right] \quad (1.44)$$

Los elementos de matriz proporcionan las reglas de selección de la transición. En la ecuación (1.44) el primer sumando, en corchetes dentro de la sumatoria, es resonante y describe la región de absorción, mientras que el segundo sumando es no resonante y describe los cambios de la función dieléctrica en longitudes de onda largas. Realizando un desarrollo semejante al de la sección anterior encontramos la relación  $\varepsilon(E, \Gamma)$  que tiene en cuenta el parámetro  $\Gamma$ .

### ***Expansiones Locales y el Modelo Parabólico Simple***

Como se observó anteriormente, las transiciones que generan la estructura en los espectros de modulación están localizadas generalmente en la zona de Brillouin en un rango finito de energía. Debido a que las estructuras están asociadas con los puntos críticos, se obtiene una enorme simplificación en el análisis de los espectros de modulación haciendo una expansión parabólica de la energía de transición, centrada alrededor de un punto crítico  $k_j^{CV}$ .

$$E_{cv}(k) \cong E_{cv}(k_j^{cv}) + \frac{1}{2} \hbar^2 \left[ \frac{(k_x - k_{jx}^{cv})^2}{\mu_{xx}^{cv} + (k_y - k_{jy}^{cv})^2} \frac{\mu_{zz}^{cv}}{\mu_{yy}^{cv} + (k_z - k_{jz}^{cv})^2} \right] \quad (1.45)$$

El tensor del recíproco de la masa está definido como:

$$\mu_{CV}^{-1} = \left( \frac{1}{\hbar^2} \right) \nabla^2 E_{CV}(k) \quad (1.46)$$

La ecuación (1.45) fue proyectada sobre un sistema de coordenadas locales ( $k_x, k_y, k_z$ ) que diagonaliza el tensor de masas. El término de primer orden ( $k - k_j^{CV}$ ) se anula por la ecuación (1.38). Tomando sólo un punto crítico, suprimimos los subíndices, y tomando ( $k - k_j^{CV}$ ) como la variable relativa al sistema de coordenadas local que diagonaliza  $\mu^{-1}$ , la ecuación (1.45) se convierte en:

$$E_{CV}(k) = E_g + \frac{1}{2} \hbar^2 \left( \frac{k_x^2}{\mu_{xx}} + \frac{k_y^2}{\mu_{yy}} + \frac{k_z^2}{\mu_{zz}} \right) \quad (1.47)$$

donde la estructura de bandas está representada localmente por sólo cuatro parámetros: la energía de la brecha  $E_g$  y las tres componentes principales del tensor de masa. Para calcular los espectros de modulación podemos escribir la función dieléctrica como una superposición de funciones locales:

$$\varepsilon(E, \Gamma) = \frac{e^2 \hbar^2 |\hat{e} \cdot P_{CV}|^2}{E^2 m^2 \pi^2} \int \frac{d^3 k}{E_{CV}(k) - E - i\Gamma} \quad (1.48)$$

siendo  $E_{CV}$  dada por la ecuación (1.47). Debido a que la región es local, podemos asumir que  $P_{CV}(k)$  es localmente independiente de  $k$  o que varía muy poco. Realizando explícitamente la integral para una, dos y tres dimensiones, se obtiene:

$$\varepsilon(E, \Gamma) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{Q}{E^2} D_x k_y k_z i^{l+1} (E - E_g + i\Gamma)^{-1/2}, 1D \\ \frac{Q}{E^2} D_x k_y k_z i^{l+2} \ln(E_g - E + i\Gamma), 2D \\ \frac{2Q\pi}{E^2} D_x D_y D_z (E - E_g + i\Gamma)^{1/2}, 3D \end{array} \right\} \quad (1.49)$$

donde:

$$Q = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 \pi} |\hat{e} \cdot P_{cv}|^2 \quad (1.50)$$

y

$$D_i = \left( \frac{2|\mu_{ii}|}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (1.51)$$

para  $i=x, y, z$ .

Los  $k_x = k_y$  o  $k_z$  son los límites de corte en la zona de Brillouin para puntos críticos unidimensionales y bidimensionales, y  $l$  es el tipo de punto crítico el cual es igual al número de masas negativas  $\mu_{ii}$ . Es importante enfatizar que las expresiones (1.49) se aplican para calcular diferencias o espectros de derivadas, y por lo tanto los términos de fondo no aparecen. Un espectro de modulación contendrá una superposición de cada una de las contribuciones contempladas en estas ecuaciones. Se demostró que para cualquier punto crítico parabólico, la dependencia de la energía y del parámetro de ensanchamiento de la función dieléctrica, tiene la forma general [24]:

$$\varepsilon(E, \Gamma) = A \Gamma^{-n} e^{i\theta} (E - E_g + i\Gamma)^n \quad (1.52)$$

$$\varepsilon(E, \Gamma) = A \Gamma^{-n} e^{i\theta} (E - E_g + i\Gamma)^n \left\{ \cos[n(i\theta)] + i \operatorname{sen}[n(i\theta)] \right\} \quad (1.53)$$

En la expresión anterior utilizaremos la parte real de la función. Esta es una ecuación muy importante, que describe la forma de línea de la función dieléctrica y la emplearemos en el ajuste de los espectros experimentales de fotorreflectancia. Ésta depende de cinco



parámetros: la amplitud  $A$ , la fase  $\theta$ , el ancho de la banda prohibida  $E_g$ , el parámetro de ensanchamiento  $\Gamma$ , y el exponente  $n$ . En las espectroscopías de modulación, uno de los objetivos es determinar los parámetros mencionados anteriormente. Dada una forma de línea experimental, el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) y  $\Gamma$  se determinan haciendo un ajuste con la derivada de la ecuación (1.53). El exponente  $n$  está relacionado a la dimensión efectiva del punto crítico en la primera zona de Brillouin. La fase está determinada por la asimetría de la señal, y también por posibles inhomogeneidades de campos eléctricos internos. La amplitud, está relacionada al elemento de matriz *momentum*, y también con la masa efectiva, y  $\Gamma$  contiene toda la información debida a los procesos dispersivos que afectan la recombinación radiativa.

Aunque la técnica de fotorreflectancia tiene diferentes expresiones que sirven para ajustar los espectros experimentales, y éstas dependen de la intensidad del campo eléctrico superficial, para los dos grupos de muestras estudiadas sólo se necesitan las expresiones para el régimen de campo bajo. Cada régimen de trabajo en fotorreflectancia es claramente identificable en los espectros experimentales, y por esta razón, en este caso nos referiremos a la expresión general para régimen de campo bajo. La forma de línea del espectro de FR se describe por medio de una expresión funcional lorentziana (FDLF) dada por [24]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left\{ \sum_{j=1}^n C_j e^{i\theta_j} (E - E_{0j} + i\Gamma_j)^{-m} \right\} \quad (1.54)$$

siendo  $C_j$  la amplitud de la oscilación,  $\theta_j$  el ángulo de fase, el  $\Gamma_j$  parámetro fenomenológico de ensanchamiento y  $E_{0j}$  la energía de la  $j$ -ésima transición. Esta expresión es conocida como Forma de Línea Lorentziana de Tercera Derivada (TDFL, de sus siglas en inglés). Cuando  $m$  toma el valor de 3.5 se trata de un punto crítico (pc) unidimensional (1D), para  $m=3$  el pc es bidimensional (2D) y si  $m=2.5$  el pc es tridimensional (3D). Las condiciones anteriores se asocian a transiciones banda a banda. Por el contrario, cuando  $m$  es igual a 2, se trata de una transición excitónica y la expresión se conoce como Forma de Línea Lorentziana de Primera Derivada (FDLF).

## REFERENCIAS

- [1] Bulovic V., Baldo M., Forrest S., *Excitons and energy transfer in doped luminescent molecular organic materials*, (2001)
- [2] L. Royer. Bull Soc. Fr. Miner **51**, 7 (1928).
- [3] V. A. Mishournyi, I.C. Hernández del Castillo, A.Yu. Gorbachev y A. Lastras Martínez, *Tecnologías epitaxiales de crecimiento de cristales semiconductores*.
- [4] Atomistic aspects of epitaxial growth, Series II: Mathematics, Physics and Chemistry **65**, 87-197 (2001).
- [5] Quintero Sayazo Omar, Departamento de Ciencia de Materiales, Universidad Simón Bolívar, MT-6312, *Solidificación* (2003).
- [6] Soler, José M. UAM. *Curso superficies* (2002)
- [7] E. Basuer y H.P. Strunk. J. Cryst. Growth **69**, 561 (1984).
- [8] A. Y. Cho, Film Deposition by Molecular-Beam Techniques, J. Vac. Sci. Technol. **8**, S31 (1971).
- [9] Vargas Hernández, Carlos, *Crecimiento y caracterización de materiales semiconductores*, Tesis Doctoral.
- [10] Guillén Ángel, *Estudio de sustratos de GaAs sometidos a tratamiento térmico en ultra alto vacío y su influencia en los crecimientos de películas de ZnSe por epitaxia de haces moleculares*. Tesis
- [11] INTERCOVAMEX, *Equipos de alto vacío*, Cuernavaca México.
- [12] M. G. Astles. *Liquid Phase Epitaxial Growth of III-V Compound Semiconductor Materials and their Device Applications*. Adam Hilger, (1990).
- [13] M. B. Small and J. F. Barnes. J. Cryst. Growth **5**, 9 (1969).
- [14] J.M. van Hove and P.M. Cohen. J.Vac.Sci. and Technol. **20**, 726 (1982)
- [15] P.L. Gourley, I.J. Fritz and L.R. Dawson, Appl. Phys. Lett. **52**, 377 (1988).
- [16] J.-P. Reithmaier, H. Cerva and R. Löscher, Appl. Phys. Lett. **54**, 48 (1989).
- [17] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton. Appl. Phys. **A31**, 1 (1983)
- [18] J. M. Van Hove, C. S. Lent, P. R. Pukite and P. F. Cohen. J. Vac. Sci and Technol. **B1**, 741 (1983)
- [19] J. M. Van Hove, P. R. Pukite and P. F. Cohen. J. Vac. Sci. and Technol. **B3**, 563 (1985)
- [20] Van-Hove L. Phys. Rev. **89**, 1189 (1953).
- [21] Phillips, J.C. Phys. Rev. **104**, 1263 (1956)
- [22] Seraphin, B. O. and N. Bottka, Phys. Rev. **139**, A560 (1965).
- [23] Petroff Y. Handbook of Semiconductors, edited by T.S. Moss (North Holland, New York, 1980), Vol 2.
- [24] Aspnes F. H, Studna A, Phys. Rev. B **7**, 4605 (1973).

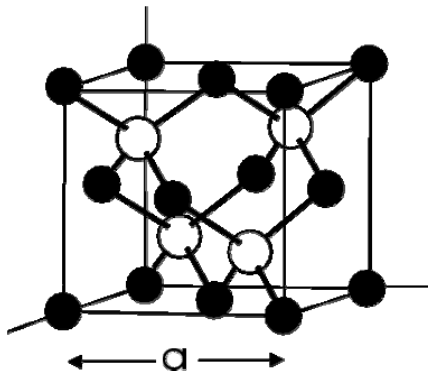
## 2 GENERALIDADES DE LOS SEMICONDUCTORES II-VI Y III-V

### 2.1 Compuestos II-VI

#### 2.1.1 Introducción

Aunque estos materiales pueden presentar dos tipos de estructura, zinc-blenda o wurtzita, son generalmente crecidos para aplicaciones ópticas sobre sustratos con estructura cúbica (Figura 23), pues de esta manera se consiguen semiconductores de estructura cristalina de alta simetría y la posibilidad de fabricar dispositivos con alta eficiencia cuántica al favorecerse la recombinación radiativa. Los materiales semiconductores de este grupo poseen amplias brechas de energía, lo cual permite su uso en la fabricación de pozos cuánticos con aplicación en dispositivos emisores en el rango del verde-azul. Es posible variar su rango de emisión a través de parámetros tales como el ancho del pozo y su profundidad, sin necesidad de crecer materiales ternarios o cuaternarios.

Gracias al perfeccionamiento de las técnicas de crecimiento, en la actualidad se fabrican capas epitaxiales de alta calidad permitiendo la formación de estructuras tales como superredes, homoestructuras y heteroestructuras, con espesores tan angostos que aparecen efectos de cuantización. Este tipo de heteroestructuras, denominadas cuánticas, han abierto un nuevo campo de aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos [25].



**Figura 23** Estructura cúbica tipo zinc blenda.

En los semiconductores del grupo IV del sistema periódico, los átomos están ligados entre sí mediante enlaces covalentes puros, pues son enlaces entre átomos con electronegatividades iguales. En el resto de familias de semiconductores, los enlaces se realizan entre átomos con distinta electronegatividad, lo que provoca que se presente una cierta ionicidad. La diferencia de electronegatividades entre los átomos que constituyen la familia III-V no es muy grande, pero para la familia II-VI, la diferencia de electronegatividades entre los átomos del grupo II y los del grupo VI es significativa, produciendo enlaces de elevada ionicidad, característica que produce dimorfismo.

A continuación se describirán algunos de los defectos principales presentes en el ZnSe.

### 2.1.2 Defectos intrínsecos

En los semiconductores II-VI los defectos más comunes son las vacancias y los elementos constituyentes ubicados intersticialmente. Por otra parte, los antisitios se consideran menos importantes como consecuencia de la gran diferencia química entre los constituyentes de las subredes. En conjunto estos defectos determinan el tiempo de vida y las propiedades físicas de estos materiales. Las energías de activación para la migración son generalmente más altas para el caso de las vacancias que para los intersticiales, pues los átomos de la otra subred que están cerca de una vacancia, dificultan que otro átomo de la misma subred ocupe la vacancia, mientras que si el átomo es intersticial, puede moverse a través de los intersticios. Siendo a estos últimos a quienes se les atribuye la corta vida de los láseres. El complejo formado por una vacancia y un antisitio se conoce como centro A. La existencia de una alta densidad de defectos o el aumento de ellos al poner en funcionamiento el dispositivo, es la mayor dificultad tecnología que presenta los láseres y LED's en el rango del verde-azul.

El ZnSe<sup>§</sup> [26,27] y el CdSe son materiales semiconductores de la familia de compuestos II-VI con una estructura cristalina tipo zinc-blenda. Su estructura de bandas es de tipo directo con un ancho de banda prohibido ( $E_g$ ) de 2.698 eV y 1.664 eV a temperatura ambiente respectivamente [28,29]. Debido a sus propiedades ópticas, el ZnSe ha sido estudiado ampliamente para aplicaciones en la optoelectrónica. Por ejemplo, es un buen candidato para la elaboración de diodos electroluminiscentes y láseres que emiten luz en el rango verde-azul del espectro visible. En 1991 se reportaron [30] los primeros intentos de construcción de estos dispositivos basados en ZnSe, que utilizan como sustrato el GaAs. Es conveniente hacer notar aquí que lo ideal sería depositar las películas de ZnSe sobre sustratos del mismo material, pero sin embargo los sustratos disponibles en el mercado son excesivamente caros y aún no son de alta calidad cristalina. Por esta razón se recurre al uso de otros materiales como sustratos. El GaAs es el material más empleado para el crecimiento epitaxial del ZnSe, por tener una constante de red similar (0.27%), alta calidad cristalina y un costo relativamente bajo. Existen dos procedimientos muy empleados para el crecimiento de este tipo de materiales: el primero, consiste en depositar una capa de amortización o capa colchón sobre la cual se fabrica la película de interés; el segundo, consiste en depositar una gruesa capa de ZnSe directamente sobre el sustrato, teniéndose finalmente una película libre de defectos estructurales originados por la tensión debida a la no coincidencia del parámetro de red con el sustrato.

#### Banda Autoactivada

Es una banda generada por vacancias de Zn; esta banda es consecuencia de la recombinación de un electrón de donador distante y un hueco del centro A. En la Figura 24 se observa este tipo de proceso. Estos defectos nativos de los materiales II-VI hacen que sean semiconductores dopados tipo  $n$ .

---

<sup>§</sup> El interés en el ZnSe comenzó con una serie de trabajos de Manasevit y Simpson en 1968.

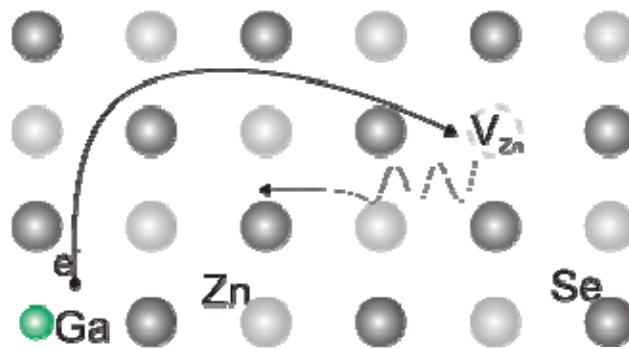


Figura 24 Proceso de recombinación para la banda autoactivada.

### Autodifusión

El funcionamiento de los dispositivos fabricados con estos materiales depende de la densidad de defectos nativos y centros profundos. Se ha encontrado que los defectos nativos juegan un papel secundario en la formación de complejos con impurezas (centro profundos autoactivados como son  $V_{Zn}-Al_{Zn}$  en ZnSe). La interacción atómica entre vacancias e impurezas es común en los materiales II-VI y es aproximadamente tres órdenes de magnitud mayor que en los materiales III-V. Este efecto altera fuertemente la conductividad y el tiempo de vida de los dispositivos fabricados con estos materiales [31]. Debido a lo anterior, es muy importante determinar la calidad de las películas crecidas. Esta calidad se puede estimar usando técnicas sensibles a las propiedades ópticas.

Como consecuencia de la autocompensación de las impurezas aceptoras y de los efectos de las impurezas residuales, existen grandes problemas para la fabricación del ZnSe tipo  $p$  de baja resistividad. Sin embargo, debido a la presencia de vacancias de Zn (defecto nativo) es común encontrar que las películas crecidas sean tipo  $n$  [32].

El principal problema que existe en estos dispositivos es la degradación de las capas activas por la generación de una alta densidad de defectos cristalinos [25,33,34]. El origen de estos defectos se encuentra en los diferentes problemas inherentes al crecimiento heteroepitaxial. Debido a la presencia de una alta concentración de contaminantes en la superficie del sustrato, se perturba el crecimiento y se generan defectos cristalinos [35]. La constante de red del ZnSe es mayor que la del GaAs conduciendo a un desacople de la red de 0.27% a temperatura ambiente. Para espesores mayores al valor crítico ( $h_c$ ) de aproximadamente 1700 Å, se introducen dislocaciones para aliviar los esfuerzos causados por este desacople [36]. También la diferencia en los coeficientes de expansión térmica, puede generar la formación de defectos durante el enfriamiento del sustrato. La presencia de interdifusión de los elementos de la película y el sustrato es una de las principales fuentes de defectos que está presente aún después de terminado el proceso de crecimiento, y es por esta razón, que se produce un rápido envejecimiento de los dispositivos fabricados con estos materiales [37].

La contribución de cada uno de estos problemas a la degradación de los dispositivos no está completamente comprendida. Sin embargo es conocido que la mayor parte de los defectos que llegan a las capas activas se generan en las diferentes interfaces que conforman la heteroestructura [33,34].

### 2.1.3 Tensiones

Los excitones son cuasipartículas muy sensibles a la calidad cristalina del semiconductor, lo que significa que están ligadas a la calidad cristalina de las películas y sus sustratos. En especial, para los compuestos II-VI existen dificultades para disponer de sustratos en obleas de alta calidad cristalina; por otra parte, los procesos para remoción de óxidos y contaminantes de la superficie aun no están plenamente establecidos. Se han reportado algunos procesos de limpieza térmica [38], se han conseguido superficies suaves, pero el problema cristalográfico persiste y se hace más marcado a medida que aumenta la discrepancia entre el parámetro de red del sustrato y la película a crecer.

Los compuestos II-VI se fabrican generalmente sobre sustratos comerciales de GaAs. Sin embargo, existen efectos que son consecuencia de las tensiones presentes entre el sustrato y la película [39]. El levantamiento de la degeneración de la banda de valencia es un fenómeno ocasionado por las tensiones (como se puede observar en la Figura 25), haciendo posible la diferenciación entre excitones libres, debidos a electrones ligados a huecos ligeros  $X_{LH}$  y a huecos pesados  $X_{HH}$ .

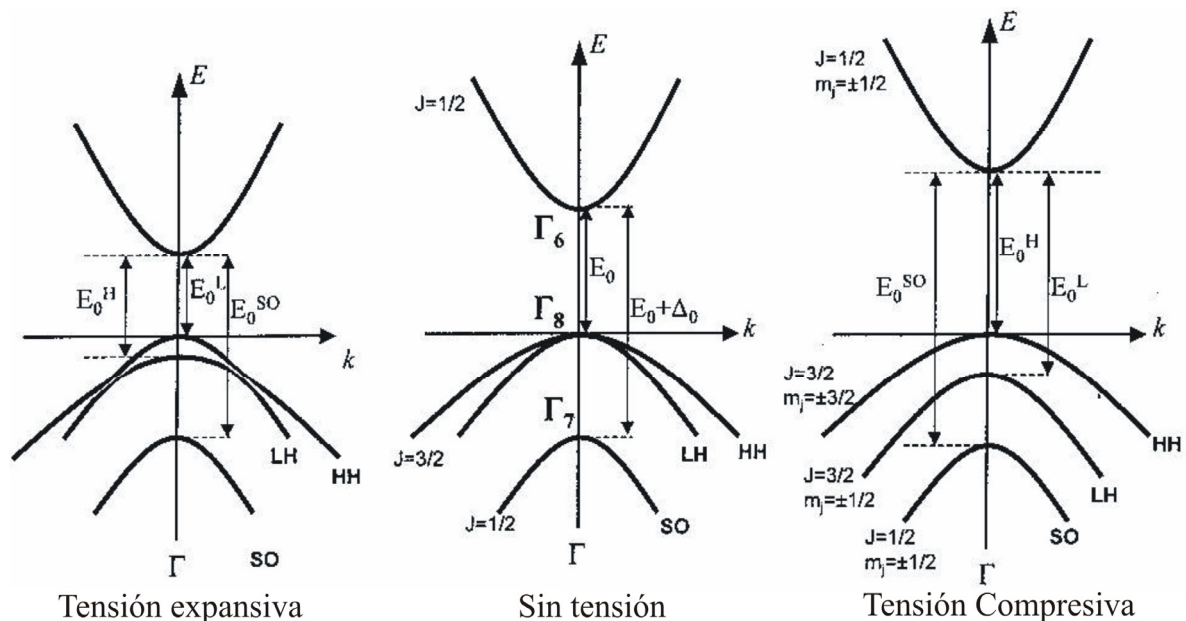


Figura 25 Efecto de la tensión en la estructura de bandas energéticas.

Para estos compuestos es posible encontrar excitones ligados a impurezas o a defectos del tipo centros A (ver sección 268.0.5). Sin embargo, las transiciones debidas a excitones libres son dominantes en muestras crecidas por técnicas de crecimiento muy especializadas como MBE, lo que nos permite inferir la alta calidad cristalina de las muestras. En heteroestructuras como las estudiadas en este trabajo, se tiene en cuenta este efecto, en el levantamiento de la degeneración de la banda de valencia y su influencia en la respuesta óptica.

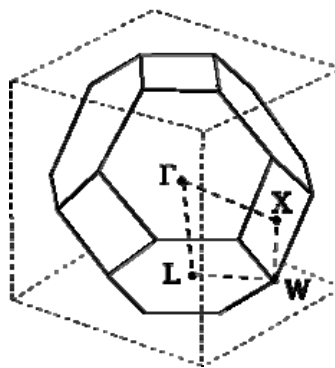
## 2.2 Compuestos III-V

### 2.2.1 Introducción

Dentro de los materiales semiconductores, los compuestos III-V han ganado una importancia cada vez mayor debido a sus numerosas aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Como ejemplo de compuestos III-V están GaAs, InP, GaSb, InAs, GaP. A partir de las propiedades ya conocidas, se han desarrollado aleaciones semiconductoras ternarias y cuaternarias, en las que intervienen tres o cuatro elementos de los grupos III y/o V (GaAlAs, InGaAsP, GaInAsSb...). Lógicamente, la aparición de estas aleaciones semiconductoras incrementa enormemente el abanico de propiedades de estos materiales, pues seleccionando la composición adecuada, se puede controlar con gran precisión características tales como el ancho de energía prohibida o el parámetro de red.

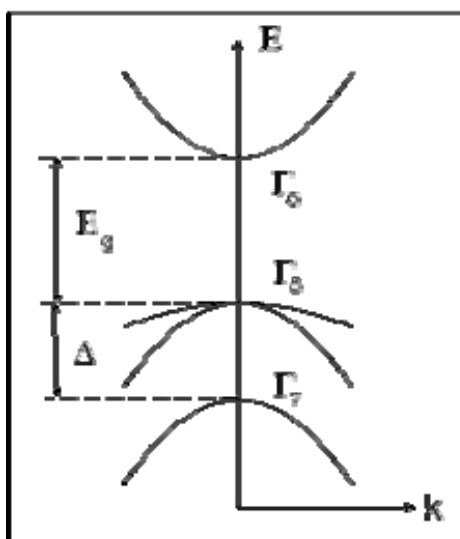
### 2.2.2 Características del $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$

El enlace que presentan los átomos en los compuestos III-V es de tipo covalente, rígido y direccional, correspondiente al orbital híbrido  $sp^3$ . La diferencia de electronegatividades entre los átomos del grupo III (*Ga, In*) y del grupo V (*As, Sb*) es muy pequeña, por lo que el grado de ionicidad es muy bajo. El átomo del grupo III actúa como catión mientras que el átomo del grupo V lo hace como anión. La estructura cristalina de estos materiales es de tipo zinc blenda [40]. En ausencia de imperfecciones, cada subred está ocupada por un mismo tipo de átomos, una de ellas por átomos del grupo III y la otra por átomos del grupo V, como se muestra en la Figura 23. La red recíproca de la red de Bravais es una red cúbica centrada en el cuerpo. La primera zona de Brillouin de la red recíproca aparece en la Figura 26, en la que se señalan algunos puntos de alta simetría.



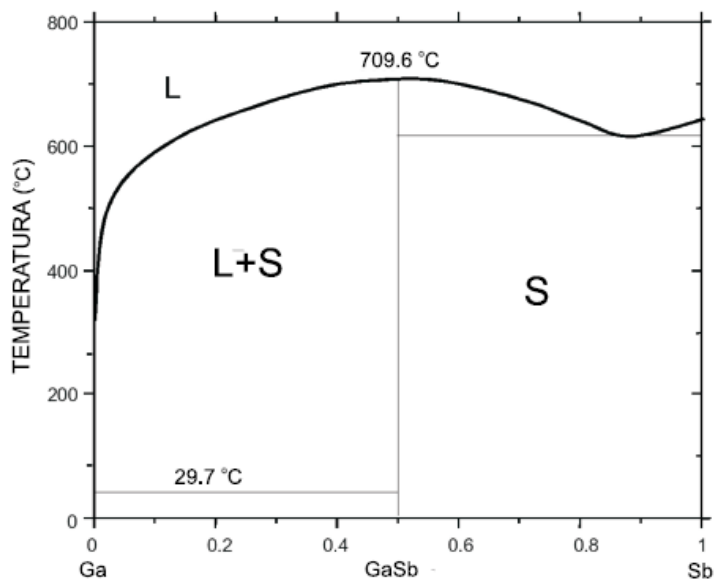
**Figura 26** Primera zona de Brillouin en la que se señalan los puntos de alta simetría.

Las propiedades electrónicas de estos materiales se pueden estudiar considerando exclusivamente los electrones de valencia, esto es, tres electrones por cada átomo del grupo III y cinco electrones por cada átomo del grupo V. En el sólido los electrones de valencia están deslocalizados y forman bandas de energía. El borde superior de la banda de valencia corresponde al centro de la primera zona de Brillouin, denominado punto  $\Gamma$  (ver Figura 27).



**Figura 27** Estructura electrónica, zona de Brillouin (para el punto  $\Gamma$ ).

Teniendo en cuenta que el grupo de muestras estudiadas en este trabajo fue crecido por EFL, resulta importante conocer el diagrama de fases del material cuaternario. Sin embargo, al ser un compuesto relativamente nuevo éste se desconoce. Una forma de enfrentar el problema es emplear el diagrama correspondiente al GaSb (ver Figura 28), pues la solución líquida es rica en este compuesto; de cualquier forma, el desconocimiento del diagrama de fases para el cuaternario dificulta aún más el proceso del crecimiento.



**Figura 28** Diagrama de Fases del GaSb.

El  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  es un material compuesto por dos elementos del grupo III y dos del grupo V. Aunque no se conoce su estructura electrónica de bandas, los cálculos teóricos



[41,42] muestran que es un material de brecha directa para todo el rango de valores de  $x$  y  $y$ . Además, la transición fundamental  $E_0$  es un punto crítico tipo 3D  $M_0$ .

Su brecha de energía es sintonizable en el rango entre 0.3 ~ 1.42 eV (InSb ~ GaAs), abarcando desde el infrarrojo hasta el visible. Aunque posee un amplio rango de energías, su principal aplicación tecnológica se localiza en la región del infrarrojo 0.3 ~ 0.7 eV [43,44], empleándose en la fabricación de detectores, diodos LED y láseres, para aplicaciones en comunicaciones ópticas [45], y para la construcción de celdas termofotovoltaicas (TPV) [44,46]. Existen algunas expresiones experimentales que describen el comportamiento de la energía del gap con la temperatura para ciertos valores de los índices estequiométricos [41,44,47].

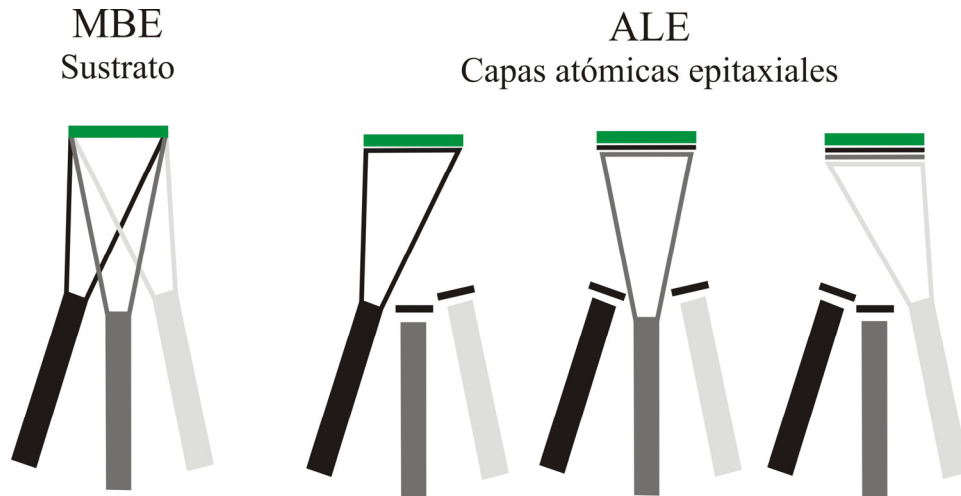
## REFERENCIAS

- [25] L. Tirado Mejía, *Fabricación y Caracterización de Películas Delgadas Semiconductoras*, 29-38 (1999).
- [26] Manasevit, H. M., *Appl. Phys. Lett.* **33**, 656 (1978).
- [27] Manasevit, H. M. and Simpson, W.I., *J. Electrochem. Soc.* **118**, 664 (1971).
- [28] A. Ebina, M. Yamamoto, T. Takahashi, *Phys. Rev. B* **6**, 3786 (1972).
- [29] K. P. O' Donnell and P. G. Middleton, *Properties of Wide Bandgap II-VI semiconductors*, ed Rameshwar Bhargava, 33 (1995).
- [30] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, and H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1272 (1991).
- [31] R N Bhargava, *Properties of Wide Bandgap II-VI semiconductors*, ed Rameshwar Bhargava, 27 (1996).
- [32] C. Vargas, *Crecimiento por MBE y Caracterización Óptica de Heteroestructuras Semiconductoras II-VI/GaAs y Pozos cuánticos Ultra Delgados de CdSe*. 95 (2002).
- [33] S. Guha, J. M. DePuydt, M. A. Haase, J. Qiu, and H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3107 (1993).
- [34] J. M. DePuydt, M. A. Haase, S. Guha, J. Qiu, H. Cheng, *J. Cryst. Growth*, **183**, 667 (1994).
- [35] R. Hull and J.C. Bean, *Strained layer Superlattices: Materials Science and Technology, Semiconductors and Semimetals*, ed R. K. Willardson and A.C. (Academic, New York), Vol .33, 2 (1990).
- [36] I. Hernández-Calderón, E. López -Luna, J. Luyo-Alvarado, M. Meléndez-Lira, O. De Melo, and H. Sitter *J. Cryst. Growth* **175/176**, 571 (1997).
- [37] M. López-López, A. Guillén-Cervantes, Z. Rivera-Álvarez, I. Hernández-Calderón, *J. Cryst. Growth* **193**, 528 (1998).
- [38] K. Sato, Y. Seki, Y. Matsuda and O. Oda, *J. Crystal Growth* **197-3**, 413-422 (1999).
- [39] S. J. C. Irvine, A. Stafford and M. U. Ahmed, *J. Crystal Growth* **197-3**, 616-625 (1999).
- [40] C. R. M. Grovenor, *Microelectronics materials*, (Adam Hilger, Bristol, 1989).
- [41] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, and M. Shur, editors. volume 2 of Handbook series on Semiconductor Parameters. World Scientific, Singapore, (2001)
- [42] S. Adachi. *J. Appl. Phys.* **61**, 4869 (1987).
- [43] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).
- [44] M. Muñoz, F. H. Pollak, M. B. Zakia, N. B. Patel, and J. L. Herrera-Pérez. *Phys. Rev. B* **62**, 16600 (2000).
- [45] K. Shim, H. Rabitz, and P. Dutta. *J. Appl. Phys.* **88**, 7157 (2000).
- [46] G. W. Charache, P. F. Baldasaro, L. R. Danielson, D. M. DePoy, M. J. Freeman, C. A. Wang, H. K. Choi, D. Z. Garbuzov, R. U. Martinelli, V. Khalfin, S. Saroop, J. M. Borrego, and R. J. Gutman. *J. Appl. Phys.* **85**, 2247 (1999).
- [47] S. Iyer, S. Hegde, K. K. Bajaj, A. Abul-Fadl, and W. Mitchel. *J. Appl. Phys.* **73**, 3958 (1993).

### 3 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

#### 3.1 Fabricación de Pozos Cuánticos de *ZnSe/CdSe*

Los pozos cuánticos empleados en este trabajo, fueron crecidos en un rango de espesores de  $\frac{1}{2}$  a 4 monocapas de *CdSe* entre barreras de *ZnSe*, a dos temperaturas de sustrato diferentes, usando un sistema convencional de MBE<sup>\*\*</sup>. Una variación del método convencional es el conocido como ALE, en el cual se crece una especie química a la vez, como se describe en la Figura 29. Para las diez muestras de baja dimensionalidad estudiadas en este trabajo se usaron sustratos de *GaAs* (muestras nominadas *Grupo I*). Para todos los crecimientos se depositaron previamente diez ciclos ALE de *Zn-Se* con la finalidad de suavizar la superficie del *GaAs*, y sobre el último de éstos, 500 nm de *ZnSe* (capa colchón) con el fin de eliminar los defectos estructurales provocados por la tensión. Esta capa sirve como barrera del primer pozo. A continuación se crecen cinco ciclos ALE de *Zn-Se*, y la capa de *Cd-Se* que conforma la región de confinamiento cuántico. Sobre ésta se crece nuevamente por MBE convencional *ZnSe* de 20 nm de espesor, y se repite el procedimiento descrito para *Zn-Se* y *Cd-Se*, hasta conformar cinco pozos cuánticos. Esta estructura está descrita en la Figura 30. Cada muestra tiene cinco pozos cuánticos de *CdSe* de un mismo espesor, desacoplados mediante las barreras de 20 nm de *ZnSe*.



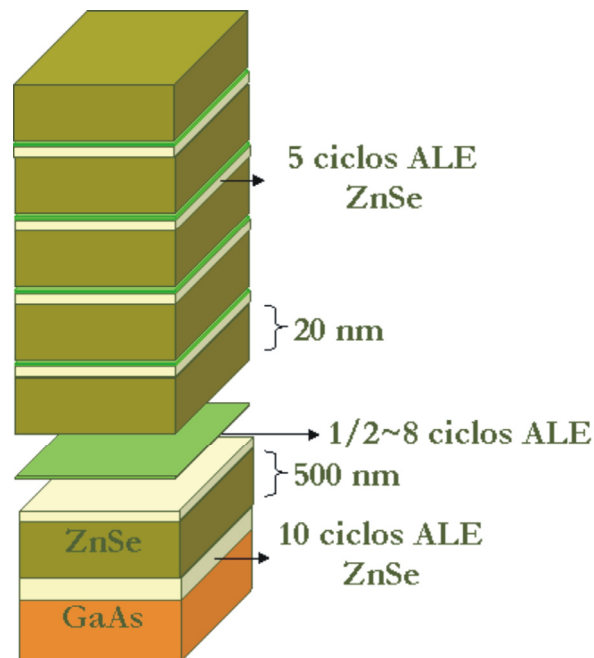
**Figura 29** Proceso epitaxial por capas atómicas ALE.

El número de ciclos que determina el ancho de la región de confinamiento oscila entre 1 y 8, y cada ciclo ALE de *Cd-Se* representa  $\frac{1}{2}$  monocapa ( $\frac{1}{2}$  ML por sus siglas en inglés). En la Tabla 2 se encuentra la información sobre el número de monocapas crecidas y la temperatura de crecimiento de cada muestra.

<sup>\*\*</sup> Las muestras fueron fabricadas por el Dr. Carlos Vargas H., en el Laboratorio de MBE en el CINVESTAV de México D.F.

**Tabla 2** Pozos Cuánticos Ultradelgados ZnSe/CdSe/ZnSe.

Muestra	# ML	T <sub>Crecimiento</sub> (°C)	Comentarios
361	2	260	5 ciclos de 2 monocapas
362	4	260	5 ciclos de 4 monocapas
363	2	290	5 ciclos de 2 monocapas
364	4	290	5 ciclos de 4 monocapas
374	1	260	5 ciclos de 1 monocapa
376	1	290	5 ciclos de 1 monocapa
377	½	290	5 ciclos de ½ monocapa
378	½	260	5 ciclos de ½ monocapa
425	½	260	5 ciclos de ½ monocapa
426	¼	260	5 ciclos de ¼ monocapa



**Figura 30** Configuración de los multipozos.

La tendencia de estos elementos II-VI es la estructura cristalina hexagonal, con ellos se pueden crecer películas delgadas que siguen la estructura cúbica tipo zinc-blenda del sustrato de *GaAs*. Aunque son de amplio conocimiento los problemas ocasionados al forzar

el material a cristalizar en estructura cúbica, así como los debidos al fuerte desacople de red, generando defectos, los efectos de la temperatura de crecimiento en la posición de los átomos y los niveles de energía permitidos en los pozos aún son tema abierto de investigación para este tipo de heteroestructuras. En el análisis de los resultados discutiremos la influencia de estos fenómenos en la respuesta óptica de estos pozos cuánticos ultradelgados.

### 3.2 Características de Fabricación de GaInAsSb

Las películas semiconductoras empleadas en este trabajo, fueron crecidas por epitaxia en fase líquida EFL<sup>††</sup>. Se crecieron tres películas cuaternarias de *GaInAsSb* sobre sustratos de *GaSb*, nombradas *M45*, *M46* y *AS12*, denominadas *Grupo II*. Las muestras *M* fueron fabricadas a partir de una misma concentración de la solución líquida precursora, y el sustrato tiene el mismo tratamiento previo al crecimiento; difieren en la rampa de enfriamiento durante el crecimiento ( $R_{M45} = 0,144^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y  $R_{M46} = 0,083^{\circ}\text{C}/\text{min}$  respectivamente). La muestra *AS12* tiene condiciones de crecimiento semejantes, pero ahora se incrementa la cantidad de *As*, haciendo la solución líquida precursora rica en este elemento ( $R_{AS12} = 0,2888^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Con el fin de eliminar posibles óxidos en la superficie, se le realizó tratamiento químico a la muestra *M45*, nombrada *M45TQ*.

**Tabla 3** Muestras cuaternarias de GaInAsSb fabricadas sobre sustratos de GaSb.

Muestra	Rampa de Enfriamiento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )
<i>M45</i>	0.144
<i>M45TQ</i>	
<i>M46</i>	0.083
<i>AS12</i>	0.289

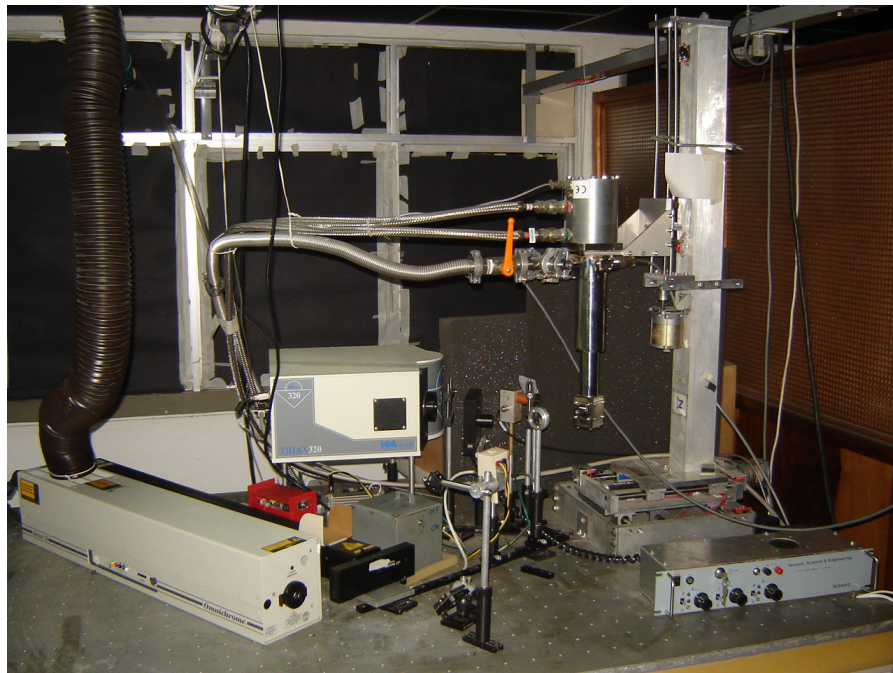
### 3.3 Parámetros Experimentales de Fotorreflectancia (FR)

La Fotorreflectancia (FR), al ser una técnica que no requiere de contactos ni de preparación previa de las muestras, se ha convertido en una poderosa herramienta para la caracterización óptica de materiales semiconductores; incluso es empleada durante el proceso de crecimiento para determinar las propiedades ópticas de las muestras crecidas gracias a su característica no destructiva [48,49,50].

El sistema de FR del Instituto Interdisciplinario de las Ciencias de la Universidad del Quindío se puede observar en la Figura 31. La muestras semiconductoras bajo estudio se coloca dentro de un sistema de enfriamiento basado en un crióstato de ciclo cerrado de Helio líquido, que cuenta con un sistema de control de temperatura y vacío; el sistema

<sup>††</sup> Las películas cuaternarias estudiadas en este trabajo fueron crecidas en el Instituto Interdisciplinario de las Ciencias de la Universidad del Quindío.

puede disminuir la temperatura hasta 10K permitiendo la toma de espectros en el rango de temperaturas comprendido entre 10 ~ 300K.



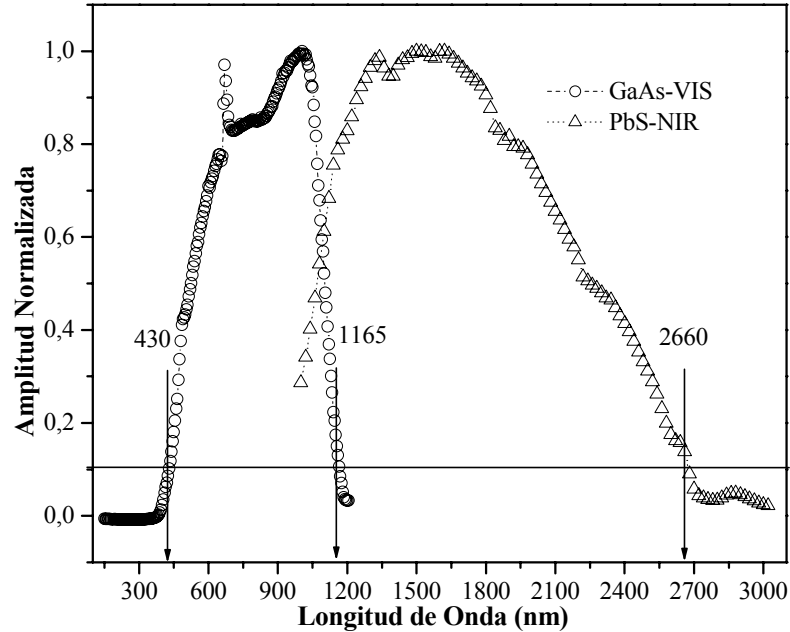
**Figura 31** Fotografía del sistema de Fotorreflectancia, Instituto Interdisciplinario de las Ciencias, de la Universidad del Quindío.

Para modular el campo eléctrico superficial, se hizo incidir un haz de luz láser cortado periódicamente con un cortador mecánico o “chopper” a una frecuencia fija de 255 Hz. Para este estudio se utilizaron dos láseres, *HeNe* y *HeCd*, con líneas de emisión en 632.8 nm y 320 nm, respectivamente. Un segundo haz de luz monocromático, denominado haz de prueba, se obtuvo empleando un monocromador TRIAX 320 para dispersar la luz blanca de una lámpara tungsteno-halógeno de 200 W; ambos haces de luz se hacen incidir sobre un mismo punto en la muestra. Los sensores de la luz reflejada son detectores de estado sólido, y como los dos grupos de muestras poseen regiones ópticas de trabajo diferentes, se usaron dos detectores complementarios para su caracterización óptica. Las especificaciones se presentan en la Tabla 4 y sus curvas de respuesta se muestran en la Figura 32. Además, para cada grupo de muestras en particular se hizo necesario una adaptación del sistema de fotorreflectancia convencional, descritas más adelante.

**Tabla 4** Especificaciones de los detectores.

Detector	Tipo	Especificaciones
Visible (VIS)	PIN GaAs	400 nm ~ 1000 nm, Pre-amplificador Interno, fuente de polarización Dual 12 V. Debe protegerse de la luz directa.
Infrarrojo Cercano (NIR)	PbS	1000 nm ~2600 nm, sin pre-amplificador, fuente de polarización 12 V, fuente de corriente adicional para refrigeración por efecto Peltier.

Para evitar interferencias provocadas por las reflexiones del láser y otras señales espurias de luz, es necesario colocar un filtro en la entrada del detector que elimina estas señales que contribuyen aumentando el ruido.



**Figura 32** Respuesta de los detectores utilizados.

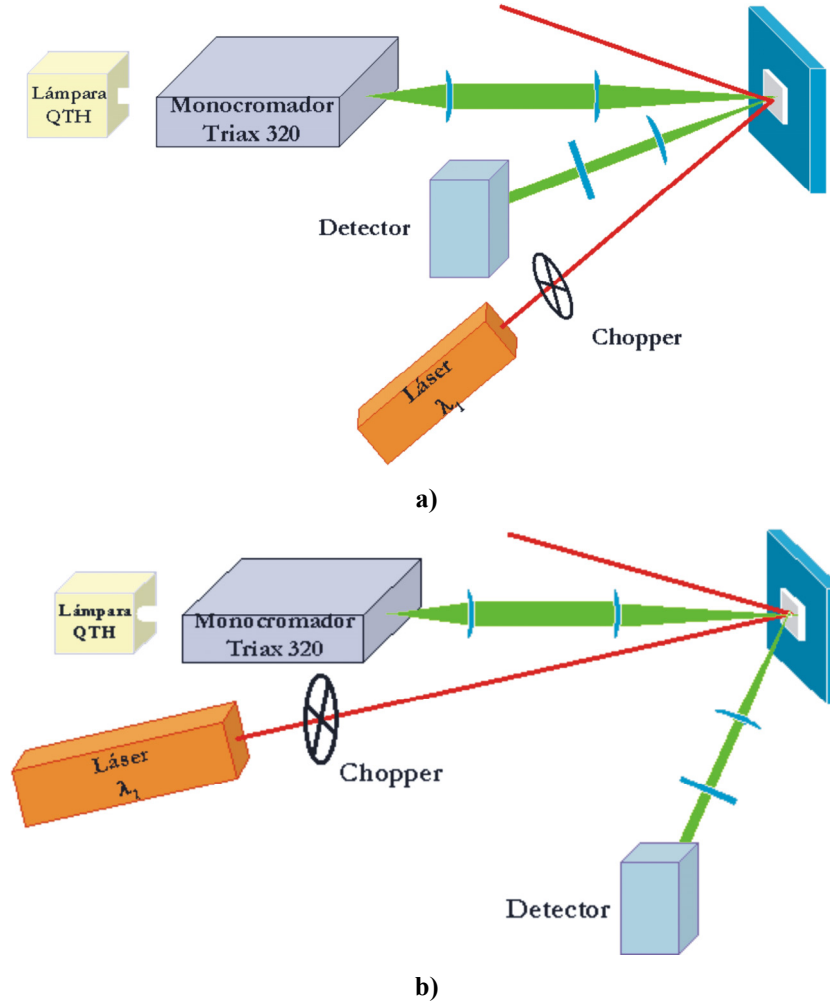
La respuesta del detector se toma usando un microvoltímetro Keithley 197A y un amplificador Lock-in Princeton Applied Research Model 5110 EG&G; las señales llegan al computador a través de un puerto GPIB 488 para ser procesadas. En la realización de este trabajo se utilizaron dos diferentes líneas de modulación, *HeNe* (632.8 nm) y *HeCd* (325 nm), que tienen longitudes de penetración diferentes. Para el láser de *HeNe* la longitud de penetración óptica en el *ZnSe* es 250 nm y para el de *HeCd* es de 60 nm. Estas longitudes de penetración ( $\alpha^{-1}$ ) fueron calculadas mediante  $\alpha^{-1} = \lambda/4\pi\kappa$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz modulante y  $\kappa$  es el coeficiente de extinción para esta longitud de onda en el *ZnSe*. En la Figura 31 se muestra una fotografía del montaje instrumental de la técnica de Fotorreflectancia.

En la Figura 33 se muestran los diagramas de bloques que representan las configuraciones experimentales utilizadas para el estudio de cada grupo de muestras.

### 3.3.1 Fotorreflectancia de los Pozos Cuánticos

Se tomaron espectros de FR a pozos cuánticos ultradelgados, empleando el montaje instrumental descrito en la sección anterior. Debido a las características de emisión de las muestras, se realizó una verificación de la óptica y de un grupo de detectores, con el objetivo de garantizar que los elementos empleados fuesen los apropiados para la toma de los espectros experimentales de este grupo de muestras. Se estudiaron diferentes configuraciones debido a que este tipo de muestras, al tener zonas de confinamiento muy

pequeñas, tienen una intensidad de FR muy baja, haciendo que la configuración y la alineación utilizada para el montaje experimental sea fundamental para obtener una respuesta medible. La configuración que presentó la mejor señal se describe en la Figura 33b.



**Figura 33** Diagrama de bloques FR a) configuración empleada para *Grupo I*, b) configuración empleada para *Grupo II*.

Con esta configuración se logra disminuir el ruido debido a las diferentes reflexiones ocasionadas por el láser al incidir sobre otros objetos presentes en la mesa óptica y por las reflexiones dentro y fuera de la ventana del dedo frío; así, la relación señal a ruido aumenta y se puede omitir la utilización del filtro que generalmente se emplea a la entrada del detector (Figura 21). Es importante resaltar que gracias a esta nueva configuración que no precisa del empleo de filtro, podemos detectar señales mucho menores.

En general, la utilización de filtros en esta técnica permite obtener una señal de fotorreflectancia en la que se elimina la reflexión difusa de la radiación láser. Por esta razón, realizamos una caracterización de los filtros utilizados para las mediciones de fotorreflectancia de las muestras del *Grupo II*. En la Tabla 5 se describen los filtros usados,

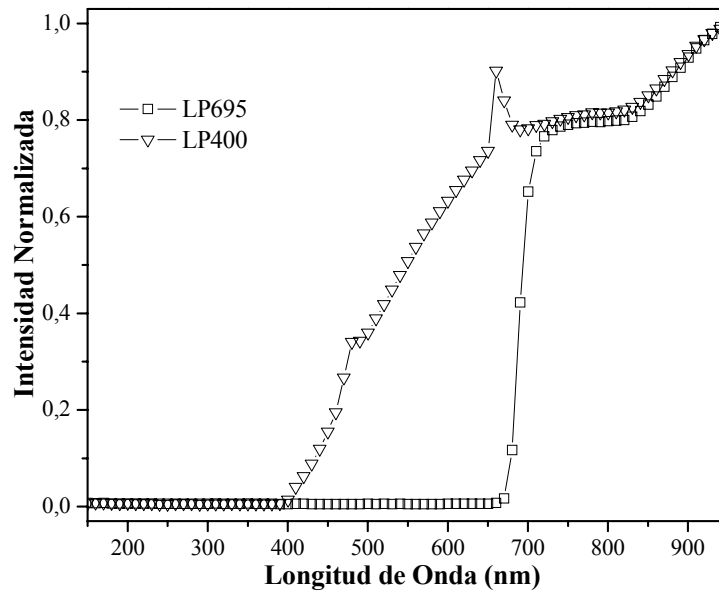


y en la Figura 34 se muestra la característica experimental de intensidad en función de la longitud de onda.

Se verificó la influencia del filtro LP400 y del filtro LP695 en la señal de FR. Para esto, se compara la intensidad de los espectros experimentales con y sin filtro, tal como se muestra en la Figura 35.

**Tabla 5** Características de los Filtros Pasa Altos (long Pass).

Filtro	Descripción
LP400	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atenúa longitudes de onda menores a 400nm.</li> <li>• Elimina la línea del láser de HeCd, 325nm</li> </ul>
LP695	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atenúa longitudes de onda menores a 695nm.</li> <li>• Eliminar la línea del láser de HeNe, 632.8nm</li> </ul>



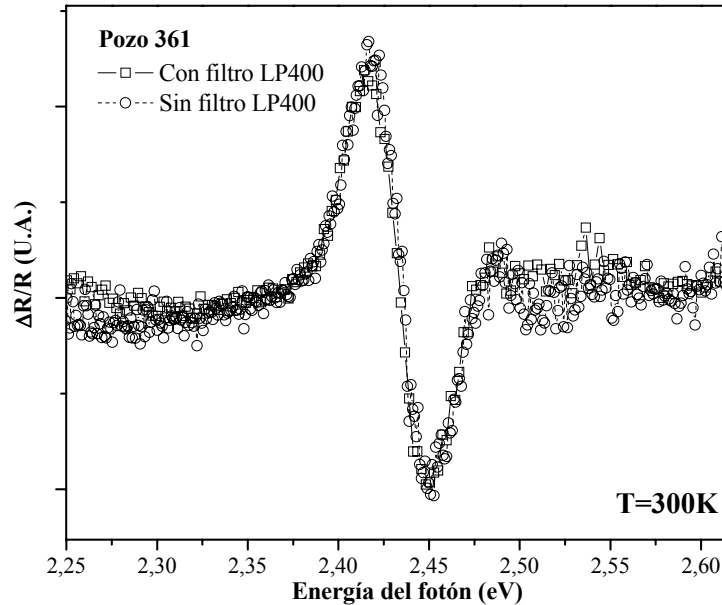
**Figura 34** Caracterización de filtros.

De la Figura 35 se puede concluir que la presencia del filtro no afecta drásticamente la forma de línea del espectro. Sin embargo, aunque este filtro no introduce cambios apreciables en la señal medida por el detector, todos los datos experimentales tomados a este grupo de muestras fueron medidos sin este elemento para conservar las mismas condiciones experimentales.

Se determinó la alineación óptima para cada grupo de muestras bajo estudio, así como también el comportamiento de los detectores y filtros.

Otro de los parámetros que interviene en la calidad de la señal de FR es la temperatura. El sistema experimental utilizado permite variar la temperatura entre 12K y 300K. Teniendo en cuenta que la emisión de los pozos se desvanece fuertemente al bajar la temperatura, se decidió tomar sus espectros a 300K. Así, a todas las muestras del *Grupo I*

se les realizó la caracterización a temperatura ambiente, excepto para la muestra *P361* que presentó señal a temperaturas menores (hasta 230K).



**Figura 35** Espectros experimentales de FR con y sin filtro.

En los resultados experimentales que se muestran en el próximo capítulo, se evidencia el comportamiento de la señal de FR con la temperatura tanto para los pozos cuánticos como para el material cuaternario.

Se ha descrito con más profundidad el procedimiento utilizado con este grupo de muestras porque desde un principio han constituido un reto, teniendo como precedente que para este tipo de heteroestructuras, y en especial para las diseñadas con los materiales estudiados en este trabajo, no existen muchos reportes en la literatura.

## REFERENCIAS

- [48] M. Geddo, F. Martelli. J. Appl. Phys. **84** , 3374 (1998).
- [49] D. Yan, H. Pollak. Phys. Rev. B. **52** , 4674(1995).
- [50] D. Stifter, M. Schmid, K. Hingerl. Appl. Phys. Lett. **73**, 3857 (1998).

## 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1 Energías de los Pozos Cuánticos Ultradelgados de CdSe/ZnSe

En la medición de los espectros de FR de pozos cuánticos ultradelgados, se empleó el montaje instrumental descrito en el capítulo 3. Debido a las características de emisión de las muestras, se hizo necesaria la verificación de la óptica y de un grupo de detectores que también fueron descritos en detalle anteriormente. Retomando la teoría desarrollada en el capítulo 1, se ajustaron los espectros experimentales de ambos grupos de muestras utilizando las siguientes expresiones, que describen la forma de línea de la señal de FR para contribuciones excitónicas (X) y contribuciones banda a banda (B-B). La expresión matemática usada para el ajuste de las transiciones excitónicas es:

$$\Delta R/R = \frac{A_1 \cos(\theta_1 + \phi_1)}{\Delta E_1^2 + \Gamma_1^2} + \frac{A_2 \cos(\theta_2 + \phi_2)}{\Delta E_2^2 + \Gamma_2^2} \quad (4.1)$$

En donde  $\Delta E_{1,2} = E - E_{1,2}$  y  $\phi_{1,2} = -2 \tan^{-1} \left( \frac{\Gamma_{1,2}}{\Delta E_{1,2}} \right)$

Para la transición B-B, la expresión utilizada es:

$$\Delta R/R = A_g (\Upsilon_1 - \Upsilon_2 + \Upsilon_3) \quad (4.2)$$

siendo:

$$\Upsilon_1 = M^{-5/2} \cos \left( \frac{3\pi}{4} - \frac{5}{2} \phi + \theta_g \right) \quad (4.2a)$$

$$\Upsilon_2 = \frac{4}{E} M^{-3/2} \cos \left( \frac{3\pi}{4} - \frac{3}{2} \phi + \theta_g \right) \quad (4.2b)$$

$$\Upsilon_3 = \frac{8}{E^2} M^{-1/2} \cos \left( \frac{3\pi}{4} - \frac{1}{2} \phi + \theta_g \right) \quad (4.2c)$$

con:

$$M = \left[ (E - E_g)^2 + \Gamma_g^2 \right]^{1/2} \quad \text{y} \quad \phi = \tan^{-1} \left( \frac{\Gamma_g}{E - E_g} \right) \quad (4.3)$$

La ecuación (4.4), expresión que tiene en cuenta ambas contribuciones, fue la utilizada para el ajuste de los datos experimentales. Cabe resaltar que esta expresión se consiguió a partir de la parte real de la primera y tercera derivada de la ecuación para  $n = -1$  y  $n = -1/2$  respectivamente [51]. Los parámetros obtenidos del ajuste con esta expresión son  $A_{1,2,g}$ , que representa la amplitud de la oscilación para ese punto crítico;  $\Gamma_{1,2,g}$ , parámetro

fenomenológico de ensanchamiento relacionado con los procesos dispersivos;  $\theta$ , la fase del espectro;  $E_{1,2}$  y  $E_g$  energías donde se presentan singularidades.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{A_1 \cos(\theta_1 + \phi_1)}{\Delta E_1^2 + \Gamma_1^2} + \frac{A_2 \cos(\theta_2 + \phi_2)}{\Delta E_2^2 + \Gamma_2^2} + A_g (\Upsilon_1 - \Upsilon_2 + \Upsilon_3) \quad (4.4)$$

En la Figura 36 se graficaron los espectros y los ajustes a los datos experimentales para temperaturas entre 230K y 300K para la muestra *P361*. Para representar la forma de línea de todos los espectros de fotorreflectancia ajustados, se utilizó una expresión que contiene tres contribuciones, dos de ellas excitónicas relacionadas con una forma de línea de primera derivada de la función dieléctrica, más una contribución banda-banda con una forma de línea de tercera derivada de la función dieléctrica.

Las líneas punteadas verticales en la Figura 36 son guías que demarcan las energías de las dos transiciones excitónicas asociadas a la emisión del pozo cuántico y la transición fundamental debida a la barrera, todas para temperatura ambiente. Además estas líneas permiten resaltar el corrimiento de las transiciones a medida que disminuye la temperatura.

La Tabla 6 contiene los parámetros obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales para las transiciones en el pozo y la Tabla 7, los parámetros de ajuste obtenidos para la transición en la barrera. En ambas tablas se observa un valor para la amplitud  $A_j$  notablemente mayor a temperatura ambiente. Más adelante se discutirá la fuerte atenuación de la amplitud de la señal FR al bajar la temperatura.

**Tabla 6** Parámetros de ajuste para las contribuciones asociadas con el pozo ultradelgado para un espesor de pozo de 2 monocapas.

T (K)	Transición Excitónica 1				Transición Excitónica 2			
	$E_1$ (eV)	$\theta_1$ (rad)	$\Gamma_1$ (eV)	$A_1$ (u.a.)	$E_2$ (eV)	$\theta_2$ (rad)	$\Gamma_2$ (eV)	$A_2$ (u.a.)
	$\pm 0.008$	$\pm 0.4$	$\pm 0.006$	$\pm 5E-5$	$\pm 0.008$	$\pm 0.4$	$\pm 0.009$	$\pm 9E-5$
230	2.452	4.4	0.019	1.6E-4	2.514	4.5	0.031	2.1E-4
240	2.449	4.3	0.020	2.0E-4	2.508	4.3	0.031	2.2E-4
250	2.444	4.3	0.024	2.9E-4	2.492	3.7	0.031	2.6E-4
270	2.431	4.3	0.024	3.6E-4	2.478	3.2	0.028	2.5E-4
300	2.421	4.1	0.024	9.5E-4	2.447	1.6	0.021	8.4E-4

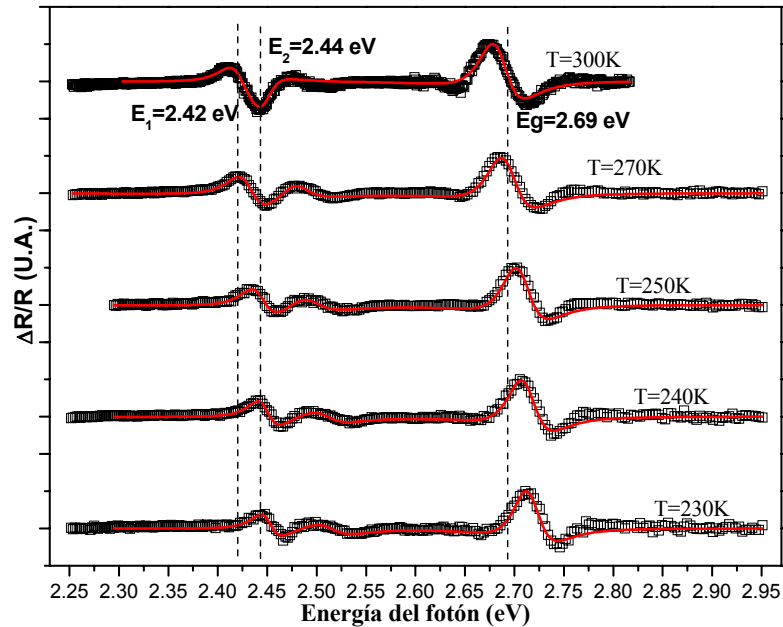
Como la FR es una técnica basada en la modulación del campo eléctrico superficial e interfacial, se obtuvo respuesta de la última capa crecida de *ZnSe*. Esta transición, debida a la última barrera, fue plenamente identificada de acuerdo con lo reportado en la literatura para este material.

Como se mencionó anteriormente, se puede observar (Figura 36 y Figura 37) que a medida que decrece la temperatura, la amplitud de la señal disminuye drásticamente para todas las contribuciones, dificultando la obtención de datos experimentales a temperaturas inferiores. Este comportamiento se puede atribuir a la activación térmica de trampas en la región de confinamiento. Como ya se mencionó en el capítulo 1, estos materiales tienen una fuerte tendencia a presentar centros profundos, los cuales constituyen trampas para los

portadores. Esta circunstancia lleva a que, a bajas temperaturas, la densidad de portadores que permitirían modular el campo eléctrico, es menor que a altas temperaturas. Los portadores adquieren suficiente energía para escapar de dichas trampas cuando la temperatura aumenta, aumentando la cantidad de portadores disponibles para contribuir a la modulación del campo.

**Tabla 7** Parámetros de ajuste para la contribución asociada con la transición fundamental en las barreras de ZnSe.

T (K)	$E_g$ (eV) $\pm 0.002$	$\theta$ (rad) $\pm 0.1$	$\Gamma$ (eV) $\pm 0.002$	$B$ (u.a.) $\pm 1E-5$
230	2.716	2.1	0.030	1.6E-4
240	2.713	2.2	0.031	1.8E-4
250	2.707	2.2	0.031	1.8E-4
270	2.693	2.2	0.033	2E-4
300	2.686	2.4	0.032	0.72

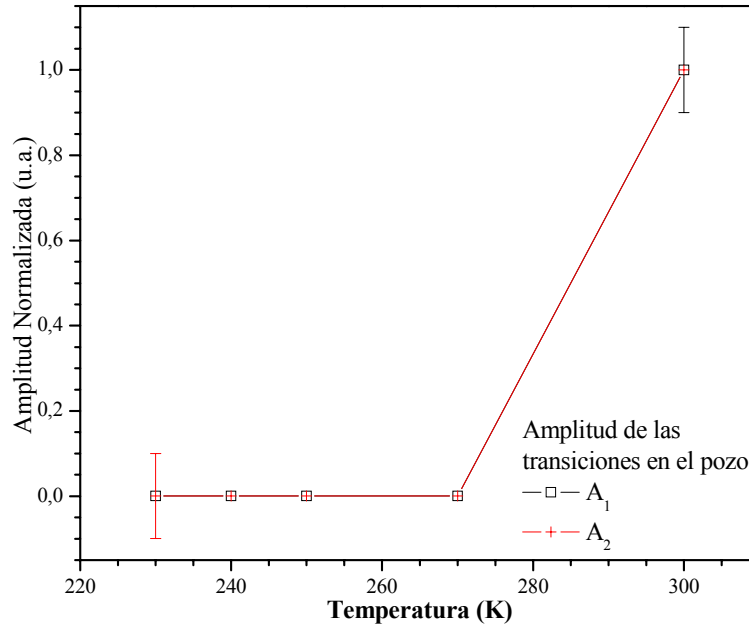


**Figura 36** Ajustes del experimento a diferentes temperaturas muestra P361 pozo de 2 ML.

En la Figura 36 se hace evidente el comportamiento de los espectros con la temperatura, observándose un corrimiento al azul de la energía de las transiciones a medida que disminuye la temperatura. El ajuste de los datos obtenidos del comportamiento de las transiciones con la temperatura se logra con la expresión (4.5) reportada por O'Donnell y Chen [52,53], obteniéndose una mejor descripción que con la ecuación de Varshni [54].

$$E_g(T) = E_g(0) - S\hbar\omega \left[ \coth \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) - 1 \right] \quad (4.5)$$

En esta ecuación  $E_g(0)$  es la energía de la transición fundamental para una temperatura de 0 K,  $\overline{\hbar\omega}$  es la energía del fonón promedio y  $S$  es un parámetro adimensional. Los reportes de estos parámetros para los materiales empleados en este trabajo, y los parámetros obtenidos a partir del ajuste (Figura 38) con esa expresión se muestran en la Tabla 8.

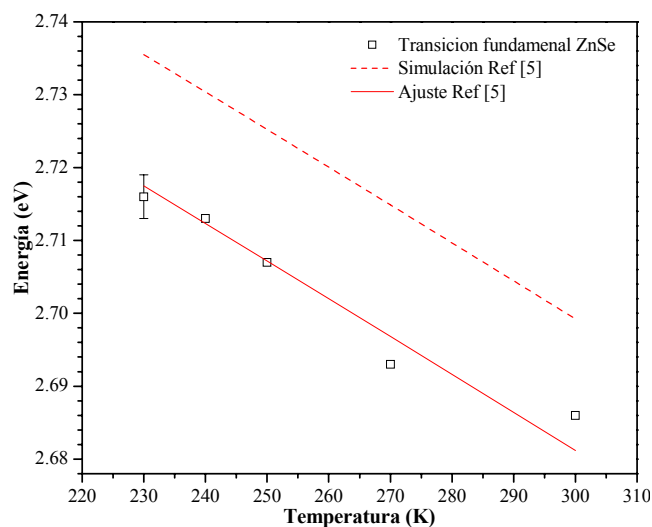


**Figura 37** Comportamiento de la amplitud de la señal correspondiente a las contribuciones de menor energía.

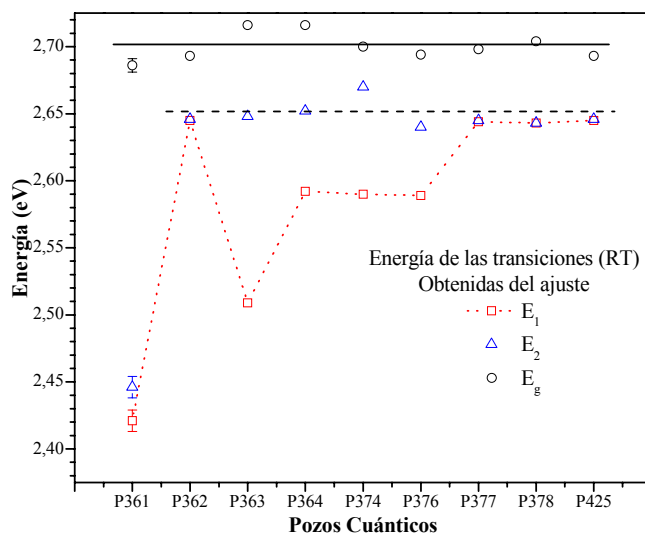
**Tabla 8** Parámetros reportados y resultados de este trabajo para *ZnSe*. Se incluyen los parámetros del *CdSe* por razones de comparación.

Compuesto (Estructura cúbica)	$E_g(0)$ (eV)	$\overline{\hbar\omega}$ (meV)	$S$	$E_g(300)$ (eV)	Desviación (meV)	Excitón $E_B$ (meV)	Ref.
ZnSe	2.818	15.1	3.12	2.698	0.97	21	[55]
<b>P361</b>	2.800	15.1	3.12	2.681	1.4		
CdSe	1.764	18.9	2.83	1.664	1.60	15	[56]

En la Figura 38 se muestra el comportamiento de la energía de la transición fundamental para *ZnSe* y el *CdSe* en función de la temperatura. Las líneas puntadas son la simulación de los datos consignados en la Tabla 8, la línea continua es el ajuste de los datos experimentales empleando la ecuación (4.5). Se puede notar que los datos experimentales están bien descritos por esta expresión y que el comportamiento con la temperatura está dentro de lo esperado.



**Figura 38** Comportamiento de la transición fundamental con la temperatura para la muestra P361.



**Figura 39** Energías de las transiciones obtenidas de los ajustes de las diferentes muestras, a temperatura ambiente (RT). El orden en que fueron graficadas las muestras está determinado por el ancho de los pozos.

En la Figura 39 se han graficado los valores experimentales de las energías de las transiciones, obtenidos de los ajustes a los espectros de FR. La recta continua y la recta punteada son guías para observar que tanto  $E_g$  como  $E_2$  tienen un comportamiento monótono para la mayoría de las muestras; sólo para el pozo P361 la energía de la transición  $E_2$  es notablemente diferente. Como ya se había mencionado antes, los espectros experimentales del grupo I muestran dos oscilaciones a energías menores que la brecha, las cuales asociamos a transiciones en los pozos cuánticos. Estas dos contribuciones pueden atribuirse a varias causas, como por ejemplo, a transiciones debidas a dos niveles



permitidos de energía en el pozo, o pueden ser contribuciones debidas a la transición en un nivel permitido del pozo que levantó la degeneración en la banda de valencia, separando esta banda en dos, una debida a huecos ligeros “*lh*” y otra a huecos pesados “*hh*” (de sus siglas en inglés), como consecuencia de las tensiones generadas por el gran desacople de red. Las contribuciones debidas a este último tipo de comportamiento son tales que en los espectros experimentales las transiciones pueden manifestarse por separado o superpuestas, dependiendo del ensanchamiento fenomenológico y de la energía de la transición.

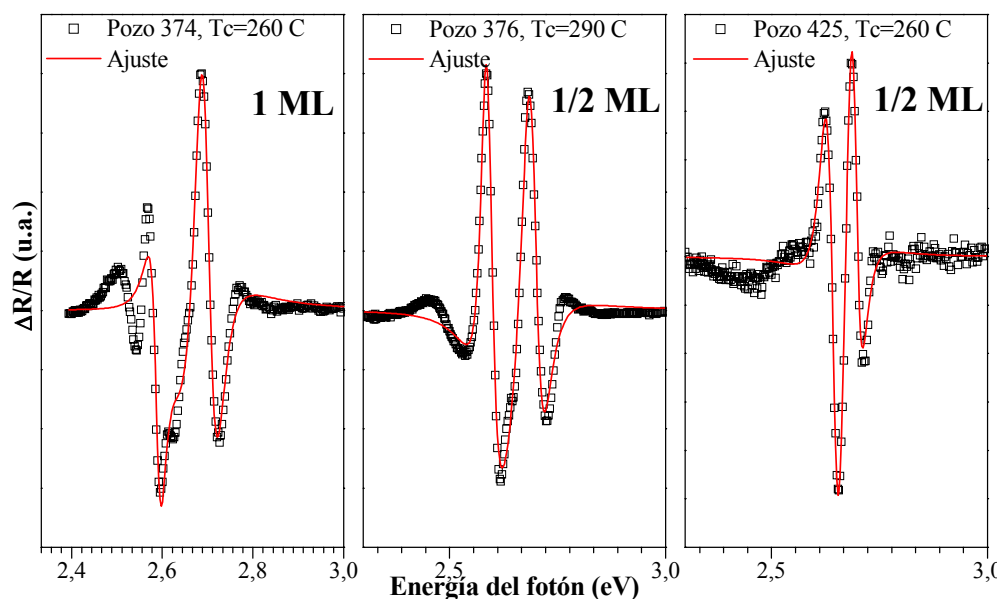


Figura 40 Ajuste de datos experimentales.

Tabla 9 Relación de pozos cuánticos, muestras grupo I.

Parámetros de las muestras			Energía de las transiciones		
Temperatura de crecimiento (T <sub>c</sub> ) (°C)	Muestra	ML	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>g</sub>
290	P376	1	2.589	2.640	2.694
260	P425	½	2.645	2.646	2.693
290	P377	½	2.644	2.645	2.698
260	P378	½	2.643	2.643	2.704
260	P374	1	2.590	2.670	2.700
260	P361	2	2.421	2.447	2.686
290	P363	2	2.509	2.648	2.716
260	P362	4	2.645	2.646	2.693
290	P364	4	2.592	2.652	2.716

La Tabla 9 contiene el consolidado de los ajustes para los datos experimentales presentados en la Figura 40 y la Figura 44 para todos los pozos cuánticos que constituyen el primer grupo de muestras a estudiar. Efectivamente, como se mostró en la Figura 39, aparecen cambios en la posición energética de las transiciones debidas al confinamiento. Sin embargo, este cambio en la posición de energía no se comporta igual para ambas transiciones en el pozo.

### 4.1.1 Cálculo de las Energías Permitidas en los Pozos de Potencial Finito $V_o$

#### Solución Impar

A continuación, se calcula la solución impar para el pozo cuántico, en donde se utilizan los valores de las masas efectivas del CdSe ( $m_w$ ) y del ZnSe ( $m_b$ ), con el subíndice “e” para electrones y “h” para huecos.

Región	Masas ( $m_o$ )		
Pozo ( $w$ )	$m_{we} = 0.11$	$m_{whh} = 0.45$	$m_{wlh} = 0.11$
Barrera ( $b$ )	$m_{be} = 0.14$	$m_{bhh} = 0.49$	$m_{blh} = 0.145$

Con respecto a la compensación de las bandas, en la literatura está reportada [29] una diferencia de nivel en la banda de conducción diferente de cero ( $\Delta E_g \neq 0$ ); por lo tanto, de esta misma referencia se obtienen los siguientes valores:

$$V_{oc} = 0.826 \text{ eV} \quad V_{ov} = 0.230 \text{ eV} \quad (4.6)$$

Para el cálculo de las energías de los niveles confinados, es necesario obtener un valor promediado del ancho de la monocapa, a partir del parámetro de red del ZnSe (5.668 Å) y del CdSe (6.057 Å). Una monocapa corresponde a la mitad del parámetro de red calculado  $ML = 3.025 \text{ Å}$ .

La variable  $a$  define el ancho del pozo cuántico y es un parámetro del cual depende fuertemente la energía de los niveles permitidos. Para el siguiente cálculo, se toma un ancho de pozo de media monocapa ( $a = 0.5 ML$ ).

De la solución para la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ec. (1.16)) [57,58] se obtiene la ecuación (4.7) en donde  $V_{oc}$  y  $V_{ov}$  designan la altura de la barrera del pozo cuántico en la banda de conducción y en la banda de valencia respectivamente. Para el siguiente cálculo se reemplazó  $V_o$  por  $V_{oc}$  y  $V_{ov}$ .

$$\sqrt{\frac{a^2 m_{we} E}{2\hbar^2}} \tan\left(\sqrt{\frac{a^2 m_{we} E}{2\hbar^2}}\right) = \sqrt{\frac{a^2 m_{be} V_{oc}}{2\hbar^2} - \frac{m_{be}}{m_{we}} \frac{a^2 m_{we} E}{2\hbar^2}} \quad (4.7)$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{a^2 m_w E}{2\hbar^2}} \quad (4.8)$$

Los valores de  $\varepsilon$  que solucionan la ecuación (4.7) se pueden encontrar empleando métodos numéricos o gráficos. Ya encontrado el valor de  $\varepsilon$  se despeja de la ecuación (4.8), para hallar el nivel permitido de energía:

$$E = \frac{2\varepsilon^2 \hbar^2}{a^2 m_w} \quad (4.9)$$

Para la solución gráfica se proponen dos funciones  $PP(\varepsilon)$  y  $QQ(\varepsilon)$  que describen los miembros a cada lado de la igualdad (4.7):

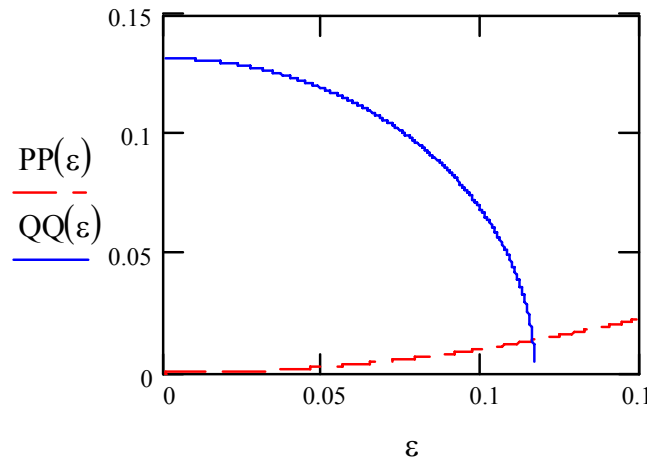
$$PP(\varepsilon) = \varepsilon \tan(\varepsilon) \quad (4.10)$$

$$QQ(\varepsilon) = \sqrt{\frac{a^2 m_{be} V_{oc}}{2\hbar^2} + \frac{m_{be}}{m_{we}} \varepsilon^2} \quad (4.11)$$

Los puntos de intersección de estas dos funciones determinan los valores de energías permitidas para la partícula confinada, ya sea en el pozo formado en la banda de conducción o en la banda de valencia. Las energías de los niveles permitidos se calcularon por métodos numéricos, empleando un programa matemático especializado, utilizando la función “root” para calcular el punto de cruce de las dos curvas.

### ***Energía para el electrón en el pozo cuántico***

Evaluando y graficando las ecuaciones (4.10) y (4.11) se obtiene:

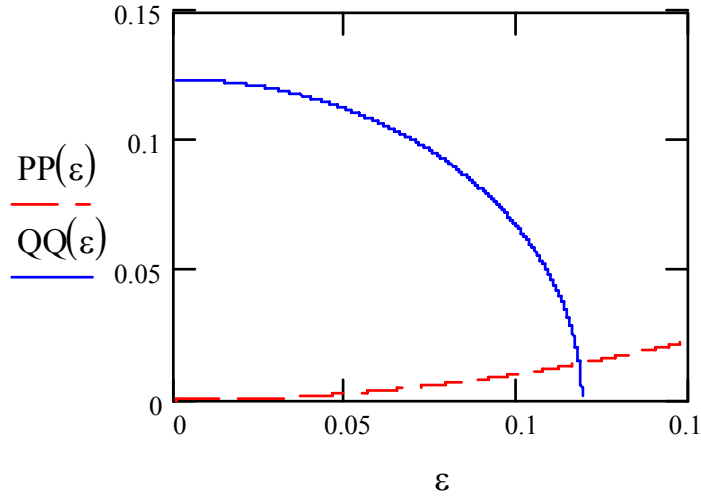


**Figura 41** Solución gráfica de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la banda de conducción.

En la Figura 41 se observa que este pozo posee solamente un único nivel de energía permitido, consecuencia de su espesor, y su valor de energía es  $E_{ce} = 817.563 \text{ meV}$ .

**Energía para el hueco pesado (hh) en el pozo cuántico**

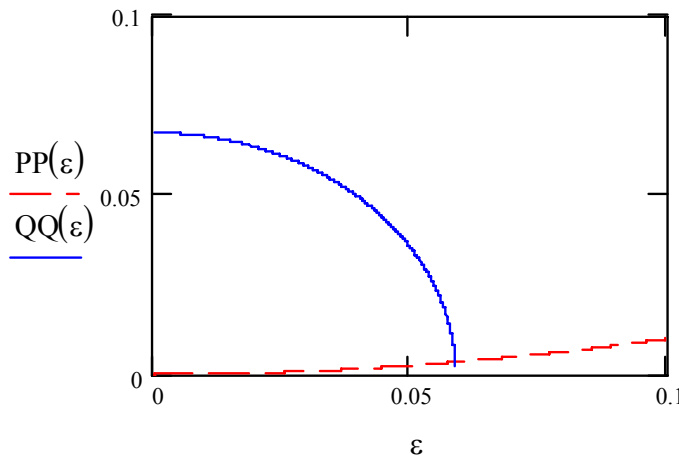
Aplicando un reemplazo semejante al realizado en la ecuación (4.8), se obtiene la solución gráfica descrita en la Figura 42 y el cálculo de la energía de un valor de es  $E_{vhh} = 0.206 eV$ .



**Figura 42** Solución gráfica de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la banda de valencia, hueco pesado (hh).

**Energía para el Hueco Ligero (lh) en el Pozo Cuántico**

Igual que en los dos casos anteriores se obtiene un único nivel de energía permitido y su valor es  $E_{vlh} = 0.208 eV$ .



**Figura 43** Solución gráfica de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la banda de valencia, hueco ligero (lh).

Los valores obtenidos de los niveles permitidos se utilizan para determinar teóricamente las energías de las transiciones, estos resultados se presentan en la Tabla 10.

### Energías de las Transiciones

Como se discutió anteriormente, cuando el ancho de los pozos es del orden de las monocapas atómicas ( $ML$ ), se presenta un solo nivel permitido de energía. Para el caso de los niveles en la banda de valencia, donde se levanta la degeneración, se observa un nivel de energía permitido para el hueco ligero y otro para el hueco pesado.

Para determinar la energía de la transición en la región de confinamiento se debe tener en cuenta no sólo la diferencia de energías entre los niveles permitidos de la banda de valencia y la banda de conducción (el valor de la brecha más el nivel del electrón y el nivel de hueco) sino también se debe considerar la energía de enlace del excitón ( $E_X$ ).

$$E_{T1} = E_{ce} + E_{v lh} + E_{wg} - Ex_{CdSe} \quad E_{T2} = E_{ce} + E_{v hh} + E_{wg} - Ex_{CdSe} \quad (4.12)$$

$$E_{T1} = 2.673eV \quad E_{T2} = 2.675eV$$

De esta misma forma se calcularon las energías de las transiciones para pozos con diferentes anchos. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 10** Valores de los niveles permitidos de energía en los pozos cuánticos de acuerdo a su ancho.

Espesor ( $ML$ )	Energía de las transiciones Experimental ( $eV$ )		Niveles permitidos en el pozo Teórico ( $eV$ )	
	$E_1$	$E_2$	$E_{T1}$	$E_{T2}$
0.5	P376	2.589	2.640	
	P425	2.645	2.646	
	P377	2.644	2.645	2.673
	P378	2.643	2.643	2.675
1	P374	2.590	2.670	2.640
1.5				2.647
2	P361	2.421	2.447	2.591
	P363	2.509	2.648	2.608
2.5			2.532	2.558
3			2.466	2.502
			2.401	2.445
3.5			2.337	2.389
4	P362	2.645	2.646	
	P364	2.592	2.652	2.277
				2.335

En la Tabla 10 se presentan los resultados obtenidos del ajuste, para todas las muestras, a temperatura ambiente. Adicionalmente, se presentan los resultados de las transiciones permitidas en el pozo para cada espesor. Es interesante resaltar que, experimentalmente, la energía de transición  $E_2$  no depende fuertemente del ancho del pozo como sí sucede con  $E_1$ . La discrepancia de comportamiento con respecto a lo predicho con el cálculo teórico, se explica considerando las diferencias en los efectos del ancho del pozo sobre los huecos livianos y sobre los huecos pesados, siendo estos últimos menos dependientes de este parámetro. Además, fenómenos como la autodifusión la desorción o la presencia de nanoestructuras como puntos cuánticos, tendrían que considerarse en los cálculos teóricos

para lograr un mejor acuerdo con los datos experimentales. Se observa, al comparar las energías calculadas con los resultados de los ajustes a los espectros, una diferencia en la correlación de estos valores para anchos de pozo mayores de 2 ML con respecto a las muestras de espesores inferiores. Este comportamiento, estrechamente relacionado al ancho del pozo, evidencia un espesor crítico, por encima del cual aparece defectos estructurales que modifican las condiciones en la región de confinamiento, como puede ser el ancho del pozo, variación de las masas efectivas [59,60] y por ende variación en los niveles calculados teóricamente. Por otra parte, podemos asegurar que aunque la técnica de fotorreflectancia se basa en la modulación del campo eléctrico superficial, ésta es suficiente para modular las bandas de una heteroestructura, permitiendo el estudio de las propiedades ópticas de estructuras tan complejas como pozos, puntos cuánticos o problemas de interfaz.

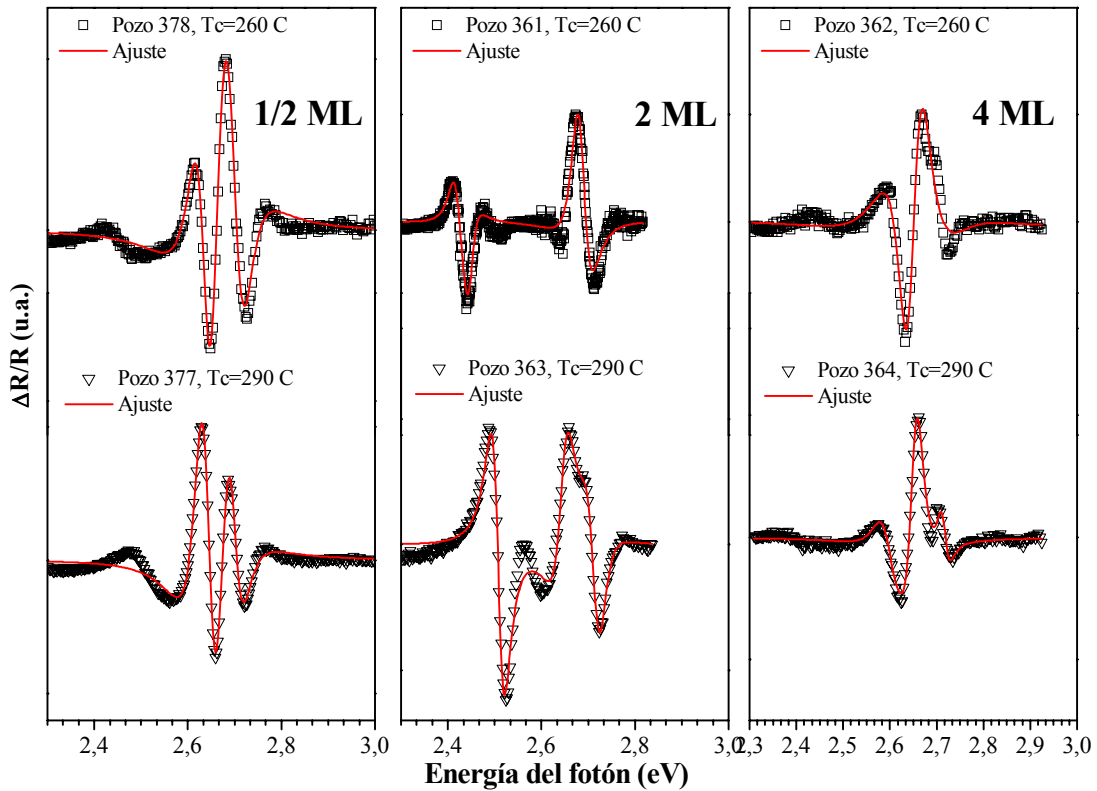


Figura 44 Ajuste de datos experimentales para tres anchos de pozo.

En la Figura 40 y en la Figura 44, se evidencia que los espectros experimentales son muy sensibles a las condiciones de crecimiento, aun en muestras fabricadas por MBE, observándose diferencias en la respuesta óptica al cambiar únicamente la temperatura del sustrato. En la Tabla 10 este comportamiento se observa para las muestras P361 y P363.

Como se observa en la Figura 44, existe un corrimiento de las energías de las oscilaciones para muestras con los mismos anchos de pozo y diferente temperatura de crecimiento. Considerando que RHEED [61] permite hacer un seguimiento *in situ* del espesor crecido, por lo tanto no podemos atribuir este corrimiento al espesor del pozo al

momento del crecimiento. Pero, es bien conocida la autodifusión en estos materiales, motivo por el cual no es concluyente una caracterización *in situ* para determinar los anchos de los pozos, pues estos cambian como consecuencia de la migración de sus átomos constituyentes. Debido a que las dimensiones del pozo son del orden de las monocapas, la migración de un átomo cambiaría fuertemente la rugosidad interfacial de estas heteroestructuras y por ende, las energías de sus niveles permitidos. Los fenómenos de difusión, de acuerdo a los resultados espectrales para diferentes temperaturas de crecimiento, se ven favorecidos por la temperatura del sustrato durante el proceso.

Finalmente, podemos concluir que es necesario un excelente control durante el proceso de crecimiento pues se pretende conseguir la menor densidad de defectos posible. Por esta razón, el espesor del pozo lo restringe el desacople de red entre los materiales que constituyen las barreras y el pozo. Para nuestro caso, este desacople define que el ancho máximo del pozo es de 3 monocapas [62,63,64], obligando el crecimiento de capas muy delgadas a fin de evitar la relajación de la estructura<sup>‡‡</sup>. De acuerdo a las condiciones mencionadas anteriormente, se puede inferir que estas muestras tienen una excelente calidad cristalina que facilita la recombinación radiativa, minimizando los procesos dispersivos como se reporta por medio del análisis de fotoluminiscencia [65], de tal manera que la contribución a los procesos radiativos son dominados por la recombinación de excitones [66]. Sin embargo, por las dimensiones del pozo, cualquier tipo de defecto presente tiene una trascendental importancia en la respuesta óptica.

## 4.2 Fotorreflectancia de Muestras Cuaternarias de *GaInAsSb*

En esta sección se discuten los resultados de las muestras cuaternarias crecidas por epitaxia en fase líquida en el Instituto Interdisciplinario de las Ciencias de la Universidad del Quindío. Los detalles de crecimiento y las características de las muestras se trataron con detalle en secciones anteriores.

En la Figura 45 se muestran los ajustes a los espectros experimentales a distintas temperaturas para las muestras *M46* y *AS12*. Como era de esperarse, se observa un corrimiento hacia valores de menor energía al aumentar la temperatura a la cual se realizan las mediciones. Los espectros se ajustaron utilizando una forma de línea lorentziana de tercera derivada TDLF y una forma de línea lorentziana de primera derivada FDLF para describir el comportamiento de la transición fundamental y excitónica respectivamente con la temperatura, tal como se expresa en la ecuación (4.4). Como resultado del ajuste se obtienen las energías de las transiciones electrónicas  $E_0$  y el parámetro de ensanchamiento  $\Gamma_0$  [51].

Para la muestra *M46* se observa una contribución a menor energía asociada a una transición excitónica [67]; esta estructura no se evidencia en ninguna de las otras muestras

---

<sup>‡‡</sup> El desacople de red define un espesor máximo para el cual la película crecida conserva el parámetro de red del sustrato. Al superarse este espesor denominado crítico, la película crecida se relaja provocando defectos estructurales.

estudiadas. Para la muestra *AS12*, a una temperatura de 12K, aunque menos notoria aparece una estructura que atribuimos a una contribución excitónica relacionada con un defecto nativo aceptor; ésta desaparece rápidamente al incrementar levemente la temperatura [68].

En la Tabla 11 se presentan los valores obtenidos a partir de los ajustes de los datos experimentales, en donde para la muestra *M46* se ajustó con dos contribuciones (excitónica y banda a banda) mientras que para la muestras *AS12* sólo fue necesario ajustar con una contribución. Este comportamiento está asociado a la presencia de defectos debidos, en esta última muestra, a una mayor concentración de As. La comparación del parámetro de ensanchamiento en ambas muestras evidencia la contribución única para la muestras *AS12*; es decir, no se observa la posibilidad de dos transiciones superpuestas. La respuesta óptica de la muestra *M46* presenta una mejor relación señal a ruido, siendo éste otro indicio de una estructura cristalina más ordenada en esta muestra.

**Tabla 11** Valores obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales de las muestras *M46* y *AS12*.

Temperatura (K)	Transiciones Electrónicas ( $\pm 4 \times 10^{-4} eV$ )			Parámetro de Ensanchamiento ( $eV$ ) ( $\pm 4 \times 10^{-4} eV$ )	
	$E_x (eV)$	$E_0 (eV)$			
	<i>M46</i>	<i>M46</i>	<i>AS12</i>	<i>M46</i>	<i>AS12</i>
12	0.629	0.639	0.634	0.0082	0.0071
30	0.629	0.638	0.633	0.0090	0.0073
40	0.629	0.637		0.0099	
50	0.628	0.637	0.632	0.0113	0.0075
70	0.627	0.635		0.0140	
80			0.626		0.0080
100	0.624	0.632		0.0173	
150			0.608		0.0102

Se utilizaron las expresiones de Varshni (ecuación (4.13)) y del tipo Bose-Einstein (BE) [69] (ecuación (4.14)) para describir la dependencia con la temperatura de la transición fundamental  $E_0$ . En la primera expresión,  $\alpha$  y  $\beta$  se conocen como los coeficientes de Varshni; en la segunda, se involucra el acoplamiento entre electrones y fonones mediante  $\alpha_B$ , que corresponde a la intensidad de la interacción;  $\Theta_B$  es la temperatura del fonón promedio. En ambas expresiones,  $E_0(0)$  es el valor de la energía de la brecha a  $T = 0 K$ .

$$E_0(T) = E_0(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (4.13)$$

$$E_0(T) = E_0(0) - \frac{2\alpha_B}{\exp(\Theta_B/T) - 1} \quad (4.14)$$



En la Figura 46a se muestran los ajustes empleando las ecuaciones (4.13) y (4.14) para ambas muestras, y la información obtenida se consigna en la Tabla 12. Los valores obtenidos a partir del ajuste concuerdan con los reportes encontrados en la literatura para este material [69]. Se encontró que las expresiones de Varshni y BE describen de una manera muy similar el comportamiento con la temperatura de  $E_0$ , para valores cercanos a 150 K. Para bajas temperaturas, la expresión BE reproduce mejor los resultados experimentales que la expresión de Varshni, siendo una expresión que permite también relacionar con otros parámetros físicos.

Es importante destacar, al igual que para los pozos cuánticos, la sensibilidad de las propiedades ópticas a las condiciones de crecimiento, debido a que éstas pueden generar cambios sustanciales en los parámetros físicos. Se observa una diferencia al comparar los espectros de ambas muestras, atribuida a una diferencia en la concentración de las soluciones precursoras: la cantidad de As en la solución de las muestras *AS12* es levemente mayor que la utilizada para fabricar *M46*. Estas muestras evidencian que la FR es una herramienta eficaz para la caracterización de estos cuaternarios.

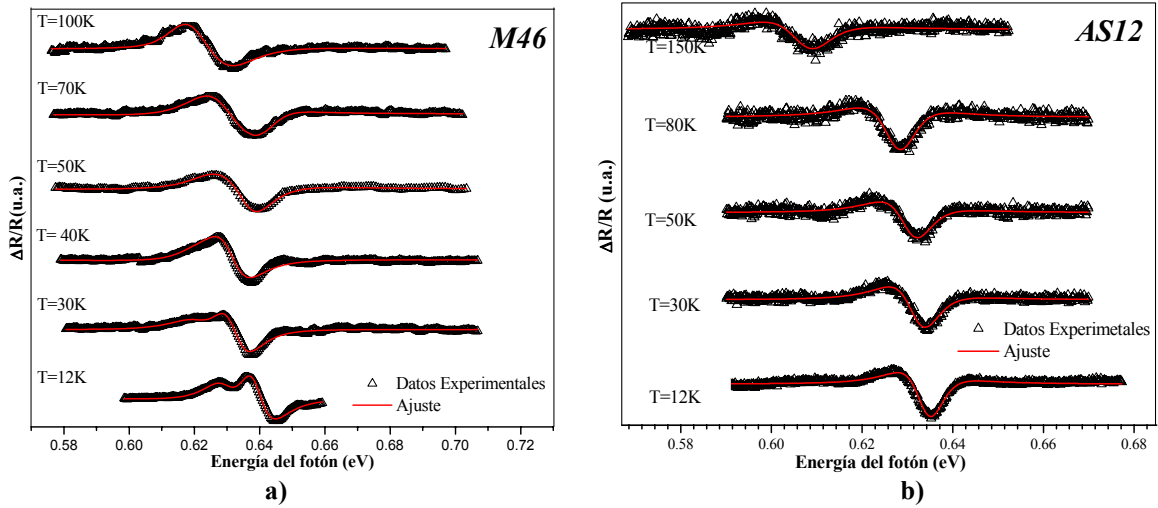


Figura 45 Ajuste de los datos experimentales para las muestras a) *M46* y b) *AS12*.

$$\Gamma_0(T) = \Gamma_0(0) + \frac{\Gamma_{LO}}{\exp(\Theta_{LO}/T) - 1} \quad (4.15)$$

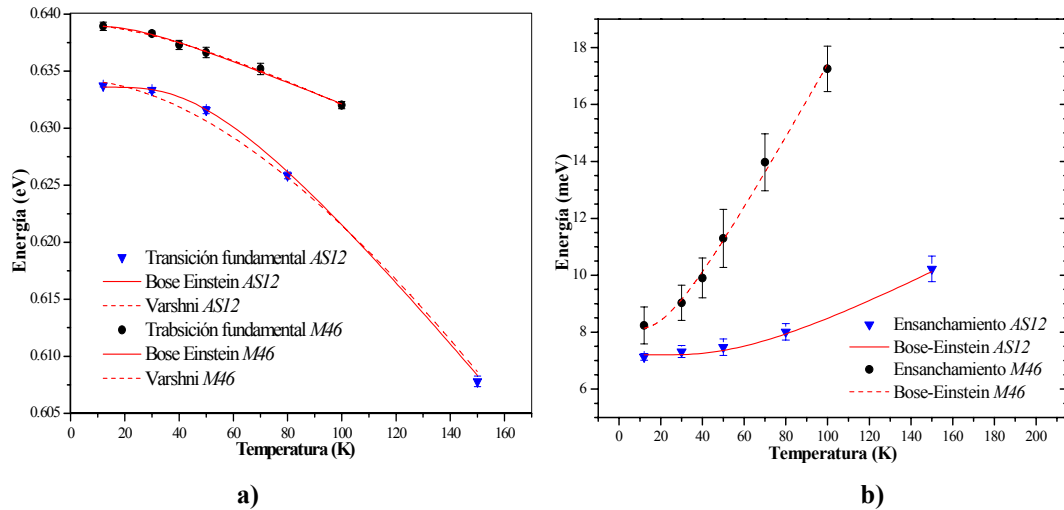
La dependencia con la temperatura del parámetro fenomenológico de ensanchamiento se puede describir empleando una expresión del tipo Bose-Einstein, donde  $\Gamma_0(0)$  está relacionado con procesos dispersivos independientes de la temperatura tales como la interacción electrón-electrón, las impurezas, las dislocaciones y a otros efectos dispersivos;  $\Gamma_{LO}$  está relacionado con la constante de acoplamiento entre electrón-fonón  $LO$  y  $\Theta_{LO}$  es la temperatura del fonón  $LO$ .

**Tabla 12** Parámetros obtenidos del ajuste de la energía de la brecha y del parámetro de ensanchamiento en función de la temperatura, utilizando las expresiones de Varshni y de Bose-Einstein.

Muestra	Varshni			Bose-Einstein			Ensanchamiento $\Gamma$		
	$E_0(0)$ (eV)	$\alpha$ ( $10^4$ eV/K)	$\beta$ (K)	$E_0(0)$ (eV)	$\alpha_B$ (meV)	$\Theta_B$ (K)	$\Gamma_0(0)$ (meV)	$\Gamma_{LO}$ (meV)	$\Theta_{LO}$ (K)
<i>M46</i>	0.639 $\pm 0.002$	1.4 $\pm 0.3$	93 $\pm 50$	0.639 $\pm 0.002$	3 $\pm 1$	71 $\pm 15$	8.1 $\pm 0.2$	9.1 $\pm 2.5$	68 $\pm 14$
<i>AS12</i>	0.634 $\pm 0.002$	5.2 $\pm 0.3$	306 $\pm 20$	0.633 $\pm 0.002$	25 $\pm 2$	164 $\pm 7$	7.2 $\pm 0.24$	8.0 $\pm 2.5$	197 $\pm 13$

En la Figura 46b se observa el ajuste del parámetro fenomenológico de ensanchamiento usando la expresión (4.15). Los parámetros encontrados a partir del ajuste se muestran en la Tabla 12, y estos valores concuerdan con lo reportado por Marín-Muñoz *et al.* [69].

Los bajos valores de  $\Gamma_0(0)$  demuestran una alta calidad cristalina en las películas cuaternarias crecidas, ya que este parámetro está asociado a procesos dispersivos. Por la forma en la cual depende de la temperatura y considerando que la contribución a los procesos dispersivos de los defectos estructurales y de las impurezas no depende de la temperatura, podemos concluir la buena calidad cristalina en estas muestras. Comparando los valores de  $\Gamma$  obtenidos para ambas muestras, podemos inferir que la variación en la concentración de la solución precursora, aumentando el As para la muestras *AS12*, lleva a un aumento en el desorden de la red cristalina. Así mismo, la ausencia de la contribución excitónica, presente en los espectros de la muestra *M46*, confirma este resultado.

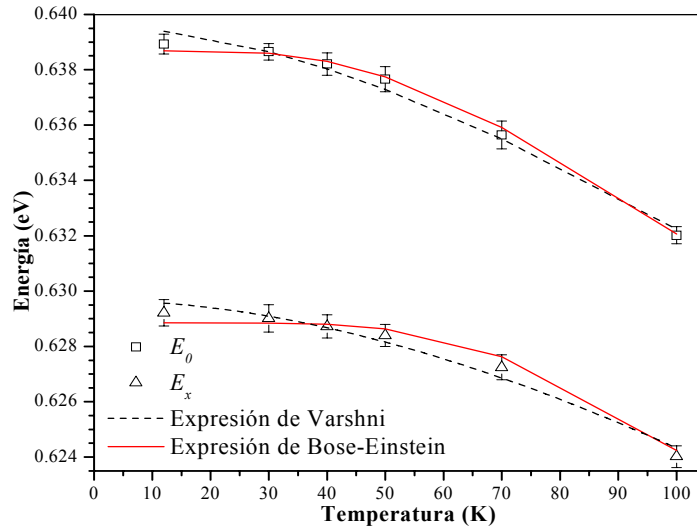


**Figura 46** Dependencia con la temperatura a) de la transición fundamental y b) del parámetro fenomenológico de ensanchamiento.

### 4.2.1 Energía de la brecha y su dependencia con la estequiometría

Las propiedades ópticas tales como la energía de la brecha en un material cuaternario varían cuando se modifica la relación estequiométrica de sus componentes. Para el caso del cuaternario  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ , las propiedades físicas se asemejan a las propiedades de los binarios constituyentes dependiendo de los valores de  $x$  e  $y$ . A continuación presentamos la determinación de los valores  $x$  e  $y$  para la muestra  $M46$  a partir de los valores de energía obtenidos por FR.

En la Figura 45a se presentan los espectros de FR para un rango de temperaturas de 12 K a 100 K de la muestra  $M46$ . Los valores de los diferentes parámetros de ajuste obtenidos mediante las expresiones de Varshni y del tipo Bose-Einstein se presentan en la Tabla 13.



**Figura 47** Dependencia de las energías de transición excitónica y banda a banda, con la temperatura.

**Tabla 13** Valores de los parámetros de ajuste, según las ecuaciones (4.13) y (4.14).

Expresión	Parámetro	Transición Interbanda $E_0$	Transición Excitónica $E_x$
Varshni	$E_0(0) (eV)$	$0.639 \pm 0.002$	$0.630 \pm 0.002$
	$\alpha (10^{-4} eV/K)$	$1.9 \pm 0.3$	$0.9 \pm 0.1$
	$\beta (K)$	$160 \pm 50$	$31 \pm 15$
Bose-Einstein	$E_0(0) (eV)$	$0.639 \pm 0.002$	$0.630 \pm 0.002$
	$a_B (meV)$	$17 \pm 2$	$2.1 \pm 0.5$
	$\Theta_B (K)$	$180 \pm 25$	$49 \pm 10$

Con el fin de estimar la composición a partir del valor de  $E_0(T)$ , utilizamos las expresiones reportadas por I. Vurgaftman, *et al.* [70], para la brecha de energía del semiconductor cuaternario  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ :

$$E_0 = [0.812(1-x) + 0.346x - 0.75x(1-x)] \text{ eV}, \text{ para } 0 \text{ K} \quad (4.16)$$

$$E_0 = [0.727(1-x) + 0.283x - 0.75x(1-x)] \text{ eV}, \text{ para } 300 \text{ K} \quad (4.17)$$

Estas expresiones son válidas para concentraciones tales que el parámetro de red del material cuaternario coincida con el parámetro de red del  $GaSb$ . La relación entre  $x$  e  $y$  para que se de este acople está descrita por la expresión [70]:

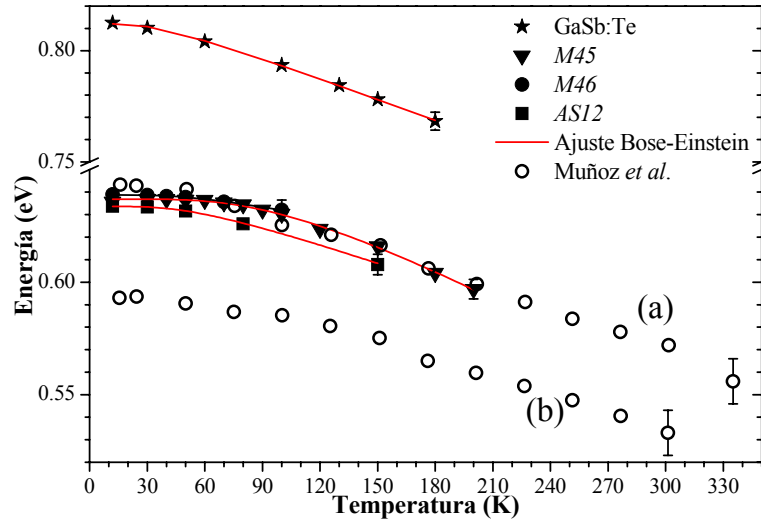
$$y = \frac{0.867x}{(1 - 0.048x)} \quad (4.18)$$

Y con un buen grado de aproximación utilizamos la relación más simplificada:

$$y = 0.913x \quad (4.19)$$

Utilizando las expresiones (4.16) y (4.17) calculamos el valor de  $x$  a partir de los valores extrapolados de la energía de la transición fundamental a temperaturas de 0 y 300 K.

En la Figura 48 se presentan los resultados experimentales de este trabajo y algunos reportes de la literatura [44] encontramos que la composición de la muestra *M46* se encuentra alrededor de los valores  $x = 0.14$  e  $y = 0.12$ .



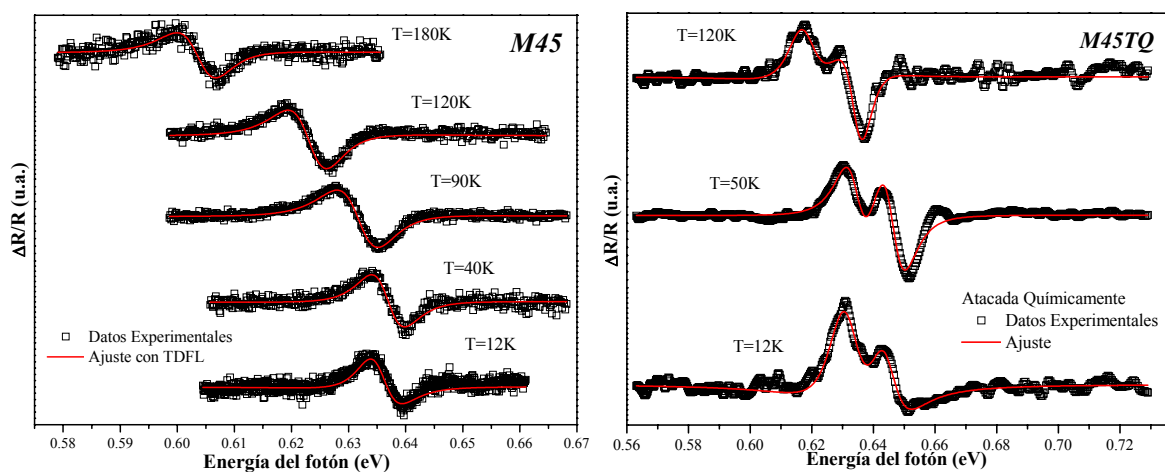
**Figura 48** Dependencia de la transición fundamental con la temperatura de las muestras del grupo II. Las líneas continuas corresponden a los ajustes empleando una expresión tipo Bose-Einstein

En la Figura 48 se muestran los resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales para las muestras del grupo II; la estequiometría calculada a partir de la energía de las transiciones está de acuerdo con la reportada para crecimientos con condiciones similares a las utilizadas por nosotros [69].

## 4.2.2 Influencia del ataque químico en las propiedades ópticas

En este estudio se escogió la muestra *M45* por ser la muestra que más baja respuesta óptica presentaba de las muestras de este grupo. Se realizaron tratamientos químicos y se observaron los cambios en su respuesta óptica después de ser atacada su superficie. Para tal motivo, se tomaron espectros de fotorreflectancia antes y después de someter la muestra cuaternaria a un proceso de decapado por ataque químico con HCl:HNO<sub>3</sub> en la proporción 30:1 durante 4 minutos. Posteriormente, se tomaron espectros de FR a diferentes temperaturas entre el rango de 12 K a 200 K con ayuda del sistema descrito anteriormente.

En la Figura 49 se muestran los espectros de FR para distintas temperaturas y los ajustes de los datos experimentales con el modelo teórico propuesto por Aspnes [71]. La Figura 49a corresponde a la respuesta óptica antes del tratamiento químico (muestra *M45*), y la Figura 49b muestra la respuesta después del tratamiento químico (muestra *M45TQ*). En estas figuras se muestran como cuadros los datos experimentales y en línea continua sus respectivos ajustes. Para ajustar los espectros antes de atacar se utilizó una forma de línea lorentziana de tercera derivada, la cual describió muy bien los datos experimentales (ver ecuación (4.2)).

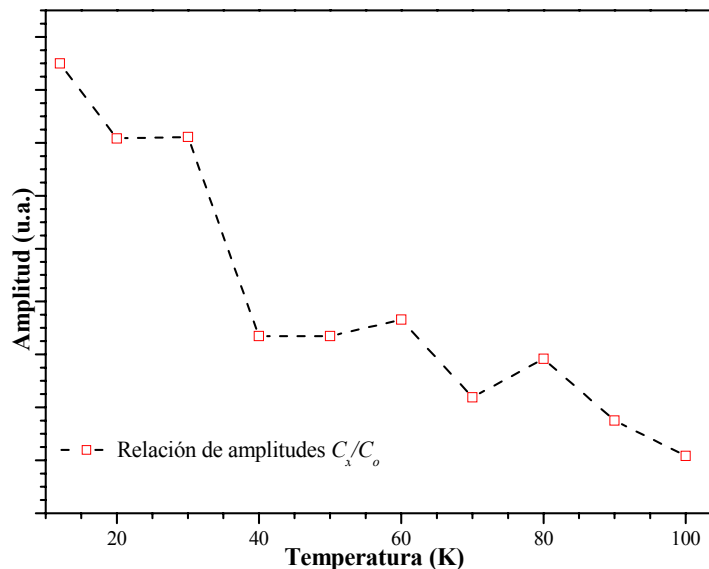


**Figura 49** A la izquierda espectros de fotorreflectancia antes de atacar químicamente *M45* y a la derecha espectros después del decapado químico *M45TQ*.

Después del ataque químico los espectros de la muestra cuaternaria cambiaron su forma de línea exhibiendo ahora dos oscilaciones. Los espectros de FR de la muestra *M45TQ* presentan una mayor estructura, y por lo tanto el ataque químico limpió la superficie, permitiendo resolver las oscilaciones debidas a otras contribuciones.

Teniendo en cuenta que la diferencia de energía entre los espectros de ambas muestras se conserva para todas las temperaturas, y que su amplitud relativa disminuye a medida que incrementa la temperatura, tal como se presenta en la Figura 50, se puede asociar la forma de línea de *M45TQ* a dos contribuciones: una primera contribución relacionada con una forma de línea lorentziana de primera derivada, la cual asociamos a la contribución excitónica; y una segunda contribución descrita por una forma de línea lorentziana de

tercera derivada asociada a la transición fundamental [69]. Como resultado del ajuste se obtuvieron las dependencias de las energías de transición y los parámetros de ensanchamiento fenomenológico con la temperatura. La presencia de una contribución excitónica corrobora el efecto positivo del tratamiento químico sobre la superficie.

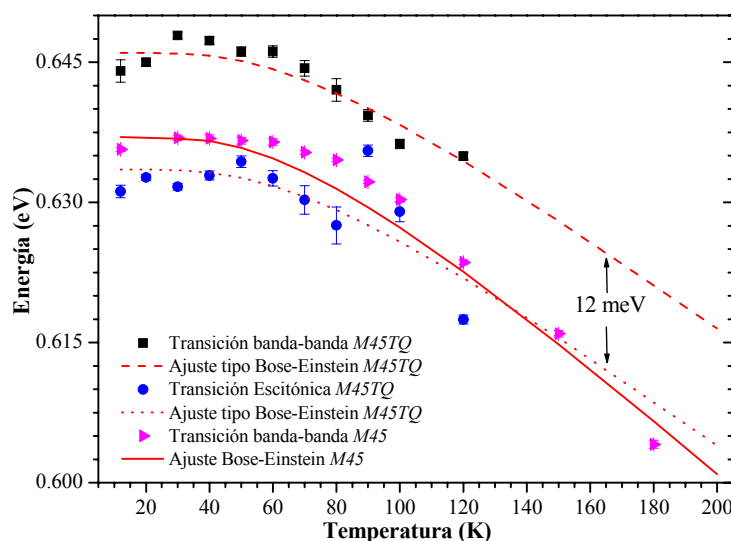


**Figura 50** Relación de amplitudes entre la contribución excitónica y banda-banda  $C_x$  y  $C_o$  respectivamente. La línea punteada es una guía.

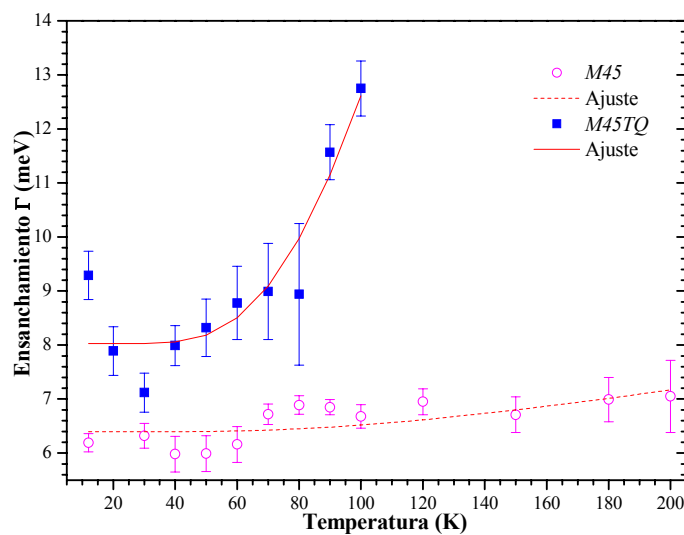
En la Figura 51 se muestra la dependencia de las energías de transición con la temperatura y su respectivo ajuste, utilizando la expresión tipo BE [69] para  $M45$  y  $M45TQ$ . Se puede asegurar que la película después del tratamiento químico no altera su composición ni estructura; los espectros obtenidos después del ataque químico siguen siendo la respuesta óptica del material cuaternario. Esto se argumenta porque la energía de sus puntos críticos están dentro de los valores encontrados para las demás muestras de este grupo, y también porque la energía de sus transiciones electrónicas están bien descritas por las expresiones de  $E_0(T)$  (ecuaciones (4.13) y (4.14)).

La aparición de una contribución excitónica luego del decaído por ataque químico, nos brinda información acerca de la efectividad del ataque para cambiar de manera favorable la densidad de defectos superficiales en la muestra favoreciendo la aparición de transiciones excitónicas con una energía de ligadura  $\Delta E = 12 \text{ meV}$ , valor que corresponde con lo reportado por Iyer *et al.* [72].

Con un procedimiento similar al descrito anteriormente se obtuvo la dependencia del parámetro fenomenológico de ensanchamiento con la temperatura para la muestra antes y después del ataque químico (Figura 52). A partir de esta dependencia y modelándola con expresiones del tipo BE se encontró para la temperatura del fonón longitudinal óptico el valor  $\Theta_{LO} = 333 \text{ K}$  cercano al valor de  $\Theta_{LO} = 335 \text{ K}$  aceptado para el  $GaSb$  [69].



**Figura 51** Dependencia de las transiciones electrónicas con la temperatura para *M45* y *M45TQ*. Los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas son ajustes a estos datos utilizando expresiones tipo BE.



**Figura 52** Dependencia con la temperatura del parámetro fenomenológico de ensanchamiento, antes (*M45*) y después del ataque (*M45TQ*).

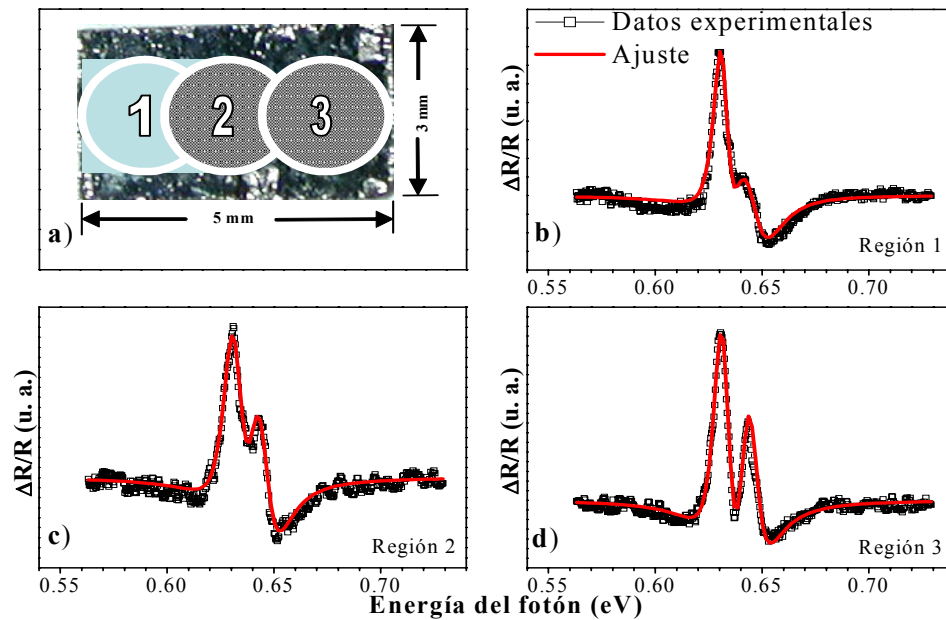
Aunque la muestra con tratamiento químico presenta un incremento mayor del parámetro de  $\Gamma$  con la temperatura, que la muestra sin tratamiento, se asocia este resultado a la disminución de la relación señal a ruido. Este parámetro fenomenológico involucra gran variedad de procesos, pero aún no está clara su contribución a la magnitud de este parámetro. El modelamiento de este parámetro es un campo abierto aún a la investigación.

### Estudio por Regiones

Después del ataque químico a esta muestra se hizo necesario descartar que este tipo de tratamiento ocasionara un decapado preferencial en algunas regiones de la superficie. En la

Figura 53a se presenta una fotografía que describe las regiones de la muestra donde se tomaron los espectros experimentales.

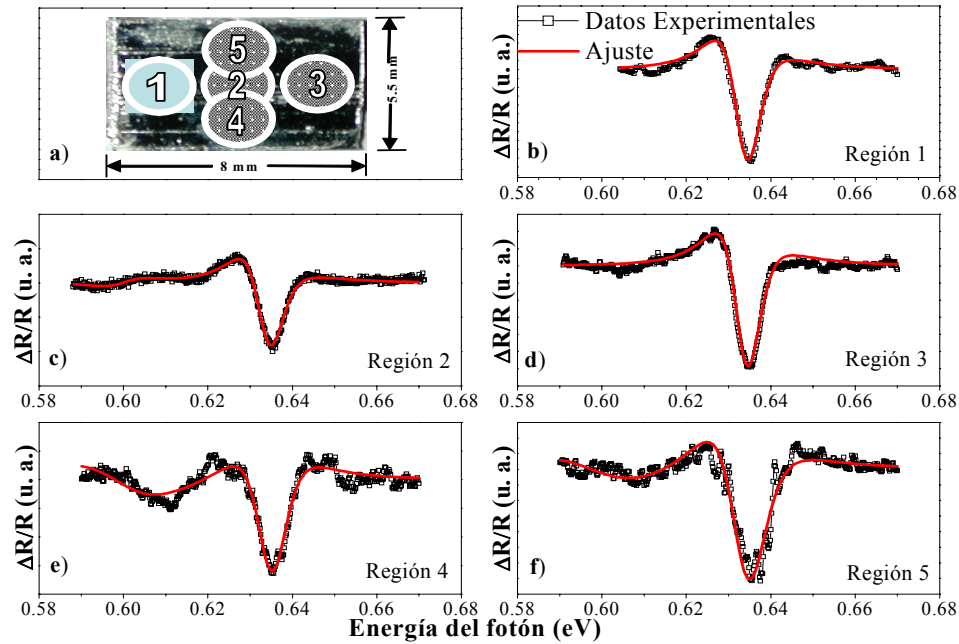
En la Figura 53 se muestran espectros de la muestra *M45TQ* en diferentes regiones. En el espectro de la región 3 las dos estructuras se resuelven bastante bien diferenciándose las dos contribuciones, además, se puede observar la concordancia entre los ajustes y los datos experimentales. Aunque en la región 3 (Figura 53d) se enriquece la estructura del espectro experimental, la presencia de excitones en todos los espectros sugiere una alta calidad cristalina y una baja densidad de defectos, pues su tiempo de vida decrece a medida que aumentan los procesos dispersivos en la película crecida. Sin embargo, podría pensarse que la parte izquierda de la muestra (región 1 en la Figura 53a) fue menos atacada y por ende no se removió suficiente material de esta región como para obtener la misma respuesta que en la parte derecha (región 2 y 3).



**Figura 53** Espectros de FR a 12K para *M45TQ*, a) Regiones estudiadas. Espectros de fotorreflectancia para b) región 1, c) región 2 y d) región 3.

En la Figura 54 se presentan los espectros de FR tomados en distintas regiones de la muestra *AS12*. Los espectros experimentales de esta muestra presentan variaciones en la respuesta óptica, pero estas variaciones no son tan marcadas como en el caso de la muestra *M45TQ*. Los espectros de las regiones 1 y 3 se lograron ajustar considerando una única transición banda-banda, mientras que los espectros de las regiones 2, 4 y 5 fueron ajustados considerando dos contribuciones, una transición excitónica y una transición banda-banda. La estructura observada alrededor de los  $0.6 \text{ eV}$  en el espectro de la región 2, puede ser atribuida a la presencia de un defecto nativo aceptor resultando su energía de activación de  $34 \text{ meV}$ ; este valor concuerda con los valores de  $34 \text{ meV}$  y  $38 \text{ meV}$  encontrados por Iyer *et al.* [73] para el *GaSb* y *GalnAsSb*, respectivamente.





**Figura 54** Espectros de FR a 12K para *ASI2*, a) Regiones estudiadas. Espectros de fotorreflectancia para b) región 1, c) región 2, d) región 3, e) región 4 y f) región 5.

La Tabla 14 contiene los valores obtenidos mediante el ajuste de los espectros presentados en la Figura 53 y la Figura 54 empleando las ecuaciones de ajuste ya discutidas. En particular, la relación de amplitudes  $C_x/C_o$  para la muestra *M45TQ* en la región 2 es 0.091; este resultado indica que la respuesta óptica muestra una mayor densidad excitónica en esta región, y la existencia de excitones está fuertemente ligada a la baja densidad de defectos permitiendo asociar este resultado con homogeneidad de la película. A partir de los valores  $E_o$  y  $E_x$  se determinó para la muestra *M45TQ* la energía de ligadura del excitón con un valor de  $\sim 12$  meV; este valor concuerda con los reportados por Iyer *et al.* [68] para muestras de *GaInAsSb*. Por otra parte, *ASI2* en la región 4 presenta un valor inferior en la relación de amplitudes  $C_x/C_o$  que el encontrado en las regiones 2 y 5, indicando una densidad de defectos mayor en la región 4, resultado que evidencia inhomogeneidad en la película. A este respecto, es importante considerar que hasta el momento no se ha determinado el espesor de la capa de óxidos que cubre la superficie ni la cantidad de material que se remueve con el ataque. Es objetivo de un estudio posterior, la determinación del comportamiento de la respuesta óptica con el espesor removido por el ataque químico.

Un espectro de fotorreflectancia con mayor estructura y con un valor menor  $\Gamma_o$  sugiere menor densidad de defectos. De la Tabla 14, se observa que la muestra *ASI2* y *M45TQ* presentan regiones con esta característica. Además, la presencia de una estructura en la forma de línea, atribuida a una contribución excitónica, reitera esta conclusión. En la muestra *M45TQ* está claramente definida la transición excitónica, a diferencia de la muestra *ASI2*, lo que nos indica que esta última tiene una mayor densidad de defectos.

**Tabla 14** Parámetros de ajuste para las muestras *M45TQ* y *AS12*.

Muestra/Región	$C_x/C_o$	$E_0$ (eV) $\pm 0.001$	$E_x$ (eV) $\pm 0.001$	$\Gamma_0$ (meV)	$\Gamma_x$ (meV)
<i>M45TQ/1</i>	0.233	0.643	0.632	13 ± 1	6 ± 1
<i>M45TQ/2</i>	0.091	0.643	0.632	10 ± 1	8 ± 1
<i>M45TQ/3</i>	0.102	0.643	0.632	9 ± 1	7 ± 1
<i>AS12/1</i>		0.634		7 ± 1	
<i>AS12/2</i>	0.812	0.634	0.600	7 ± 1	8 ± 1
<i>AS12/3</i>		0.634		7 ± 1	
<i>AS12/4</i>	0.060	0.634	0.600	8 ± 1	19 ± 1
<i>AS12/5</i>	0.098	0.634	0.600	10 ± 1	10 ± 1

Podemos concluir que las muestras presentan un bajo grado de inhomogeneidad en su respuesta óptica, y que la FR nos permite encontrar las zonas de la muestra con unas mejores características de superficie. Además, como resultado del estudio de películas cuaternarias con ataque químico, se puede concluir que estas muestras presentan envejecimiento superficial, y que se puede recuperar su respuesta óptica inicial a través de un procedimiento con ataque químico.

## REFERENCIAS

- [51] D.E. Aspnes, Surf. Sci. **37**, 418 (1978).
- [52] K. P. O'Donnell and P. G. Middleton, properties of Wide bandgap II-VI semiconductors, ed Rameshwar Bhargava (Nanocrystals technology, USA)
- [53] K. P. O'Donnell, X. Chen, Appl. Phys. Lett. **58**, 25 (1991).
- [54] Y.P. Varshni, Physica **34**, 149 (1967).
- [55] X. Chen, Photoluminescence Studies of II-VI Compound strained layer superlattices, tesis Doctoral, university of Strathclyde, UK (1991).
- [56] W. Shan, J. J. Song, H. Luo, J. K. Furdyna, Phys. Rev. B **50** (1994).
- [57] R. Eisberg and R. Resnick, Física cuántica átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas.
- [58] Physics of optoelectronic devices by Shun Lien Chuang ed. John Wiley and sons, Inc., **91** (1995).
- [59] A.M. Kapitonova, U. Woggon, D. Kaysers, D. Hommel, T. Itoha, Journal of Luminescence **112**, 177-180 (2005)
- [60] Y. Nabetani, T. Kato, T. Matsumoto, J. of Crystal Growth **214/215**, 665-670 (2000).
- [61] Vargas Hernandez, Carlos, Recipient y Caracterización de Materiales Semiconductores, Tesis Doctoral.
- [62] O. de Melo, C. Vargas-Hernández and I. Hernández Calderón, Appl. Phys. Lett, **86**, 43-45 (2003).
- [63] E. Kurtz, B. Dal Don, M. Schmidt, H.Kalt, C. Klingshirm, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, Thin Solid Films **89**, 412 (2002).
- [64] H.Preis, K. Fuchs, W. Gebhardt, Phys. Stat. Sol. B, 224 (2001).
- [65] C. Vargas-Hernández, O. de Melo, I. Hernández Calderón, Phys. Stat. Sol. B, 230 (2002).
- [66] K.G. Chinyama, I.V. Bradley, K. P. O'Donnell, P.I. Kuznetsov, A. P. Chernushich, v. Luzanov, J. Crystal Growth 184 -298 (1998).
- [67] G. A. Álvarez, J. J. Prías-Barragán, D. G. Espinosa-Arbeláez, L. Tirado-Mejía y H. Ariza-Calderón. Rev. Col. Fís. **37**, 138 (2005).
- [68] S. Iyer, S. Hegde, Ali Abul-Fadl y W. Mitchel. Phys. Rev. B. **47**, 1329 (1993).
- [69] Marín Muñoz, Fred H. Pollak, M.B. Zakia, N.B. Patel, J.L. Herrera Pérez, Phys. Rev. B **62**, 16600 (2000).
- [70] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001).
- [71] D.E. Aspnes, Surf. Sci, **37**, 418 (1978).
- [72] S. Iyer, S. Hegde, K.K. Bajaj, Ali Abul Fadl, W. Mitchel, J. Appl. Phys, **73**, 3958 (2000).
- [73] S. Iyer. S. Hedge. Ali Abul-Fadl. y W. Mitchel. Phys. Rev. B. **47**, 1329 (1993).

## 5 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

### 5.1 Conclusiones

Los espectros experimentales se ajustaron empleando tres contribuciones, dos debidas a recombinación excitónica atribuidas a las transiciones en el pozo, y una atribuida a la recombinación banda-banda. A partir del ajuste se encontraron los niveles de energía permitidos en los pozos, y en una de las muestras se realizó un estudio de la dependencia con la temperatura de estos puntos críticos.

La recombinación radiativa en estos pozos cuánticos posee una fuerte dependencia con la temperatura; a medida que decrece la temperatura, la respuesta disminuye drásticamente para las contribuciones debidas a los niveles confinados. Este comportamiento se puede atribuir a la activación térmica de trampas en la región de confinamiento.

Se encontró que la respuesta óptica de los pozos cuánticos es sensible a la temperatura del sustrato durante el proceso de crecimiento, de tal forma que los valores de las energías de los niveles permitidos en los pozos cambian. Este comportamiento puede atribuirse a la autodifusión presente en el material y a las grandes tensiones provocadas por el desacople de red entre la estructura del *ZnSe* y el *CdSe*. Este resultado reitera la alta sensibilidad de la técnica de fotorreflectancia.

Debido al desacople de red entre estos materiales, ocasiona tensión en el material en donde se confinan los portadores, está levanta la degeneración de la banda de valencia, permitiendo la aparición de excitones ligados a huecos ligeros y huecos pesados. Debido a que la energía de ligadura de estos excitones es del orden de  $21 \text{ meV}$ , estos se consideran como excitones ligados a una impureza típica del *ZnSe*, pues este valor es muy cercano a los reportados para excitones ligados a impurezas en el *ZnSe*.

Se estudiaron los espectros experimentales de fotorreflectancia de películas semiconductoras de  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ , estos se ajustaron utilizando formas de línea lorentzianas que consideran una transición banda-banda y una transición excitónica. Resultando estas expresiones de ajuste semejantes a las usadas para los pozos cuánticos, este tipo de semejanzas reiteran la versatilidad de la técnica de caracterización óptica empleada en este trabajo.

Se analizaron los espectros de fotorreflectancia a diferentes temperaturas a películas cuaternarias de  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ . A partir del ajuste de los datos experimentales se obtuvieron los valores de  $E_0$  y  $\Gamma_0$  y se determinó que su dependencia con la temperatura es del tipo BE pues reproduce mejor los datos experimentales a bajas temperaturas. Este comportamiento sugiere que el proceso dispersivo principal en la muestra se encuentra relacionado con la interacción electrón-fonón. A partir de estas expresiones se obtuvieron los valores de  $E_0(0)$ , la intensidad de la interacción electrón-fonón  $\alpha_B$  y la temperatura del fonón promedio  $\Theta_B$ . Igualmente encontramos que la energía de ligadura del excitón se encuentra alrededor de  $12 \text{ meV}$ , valor que concuerda con lo reportado por Iyer.

A partir de los valores de la energía de transición fundamental se determinó indirectamente la estequiometría de las películas cuaternarias crecidas, encontrándose la composición se encuentra alrededor de los valores  $x = 0.14$  e  $y = 0.12$ .

Se tomaron espectros de FR en diferentes regiones de la superficie se lograron identificar las regiones en las cuales las muestras presentan una alta densidad de defectos y se compararon dos muestras, determinándose cualitativamente que la muestra *AS12* presenta una mayor densidad de defectos que la *M45TQ* y que la presencia de excitones en estos espectros indican una alta calidad cristalina.

Se estudió también una muestra tratada químicamente de *GaInAsSb*, se encontró que los parámetros  $E_0(T)$  y  $\Gamma(T)$  se ven fuertemente influenciados por el tratamiento de la superficie pues éste resaltó una contribución excitónica en los espectros de fotorreflectancia después del ataque químico, indicando un mejoramiento principalmente en la superficie de la película.

## 5.2 Perspectivas

Estudiar el cambio en las magnitudes de las masa efectivas de los huecos y electrones en la región de confinamiento, con el fin de mejorar los valores encontrados teóricamente.

Realizar espectros de Fotorreflectancia Diferencial FRD, con el fin de resaltar las estructuras debidas al confinamiento cuántico, pues esta respuesta óptica permite analizar a diferentes profundidades incrementando la relación señal a ruido.

Practicar recocidos a atmósfera controla y determinar si la temperatura del recocido cambia la respuesta óptica de los pozos cuánticos.

Tomar espectros de FRD a estas muestras para determinar si el comportamiento de sus propiedades ópticas cambia a medida que nos acercamos a la superficie.

Tomar espectros de FR a muestras cuaternarias después de tratarlas químicamente, con el fin de determinar si su estequiometría es uniforme durante todo el proceso de crecimiento

Realizar un estudio comparativo entre espectros de FR y Termorreflectancia.

## 6 PUBLICACIONES Y ASISTENCIA A EVENTOS

### 6.1 Publicaciones

D. G. Espinosa-Arbeláez, J. J. Prias-Barragán, G. A. Álvarez, L. Torres, G. Fonthal y H. Ariza-Calderón, *Dependencia con la Temperatura de La Energía de la Transición Fundamental y el Parámetro de Ensanchamiento en Muestras GaInAsSb Determinada por Fotorreflectancia*, Revista Colombiana de Física, Vol. 38, No. 1, 2006.

G. A. Álvarez, J. J. Prias-Barragán, D. G. Espinosa-Arbeláez, L. Tirado-Mejía y H. Ariza-Calderón, *Fotorreflectancia a Baja Temperatura en GaInAsSb/GaSb*, Revista colombiana de física Vol. 37 No.1 de 2005.

J. J. Prias-Barragán, D. G. Espinosa-Arbeláez, G. A. Álvarez, L. Tirado-Mejía y H. Ariza-Calderón, *Caracterización Óptica de GaSb y  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ /GaSb por Medio de Fotorreflectancia en el Infrarrojo Cercano*, Revista colombiana de física Vol. 37 No.1 de 2005.

D. G. Espinosa Arbeláez, J. J. Prias-Barragán, G. A. Álvarez. L. Tirado Mejía y H. Ariza-Calderón, *Influencia del Ataque Químico en las Propiedades Ópticas de Películas Epitaxiales de GaInAsSb*, Revista colombiana de física Vol. 37 No.1 de 2005.

C. Vargas-Hernández, J. J. Agudelo, D. G. Espinosa, *Estudios por Fotoluminiscencia y Fotorreflectancia de Substratos de GaAs con y sin Tratamiento Químico*, Revista Colombiana de Física, Vol. 36, No. 1. 2004.

C. Vargas-Hernández, D. G. Espinosa, H. Ariza-Calderón, *Fotorreflectancia Diferencial en Películas de CdTe Crecidas por MBE*, Revista Colombiana de Física, Vol. 35, No. 2. 2003.

### 6.2 Asistencia a Eventos

**XXI Congreso Nacional de Física.** Barranquilla: 2005

*“Dependencia de la temperatura de la energía de la transición fundamental en muestras GaInAsSb determinada por fotorreflectancia”*

*“Estudio de la variación espacial de los espectros de fotorreflectancia en GaInAsSb/GaSb”*

**VI Escuela Nacional de Física de la Materia Condensada.** Medellín: 2004

*“Caracterización óptica de GaSb y GaInAsSb/GaSb por medio de fotorreflectancia en el infrarrojo”*

*“Estudio de heteroestructuras de CdTe/GaAs (100) por medio de fotorreflectancia a temperatura variable In: VI Escuela Nacional de Física de la Materia Condensada”*

*“Fotorreflectancia a baja temperatura en GaInAsSb/GaSb”*

*“Influencia del ataque químico en las propiedades ópticas de películas epitaxiales de GaInAsSb”*

**XX Congreso Nacional de Física.** Armenia: 2003

*“Fotorreflectancia diferencial en Películas de CdTe crecidas por MBE”*

*“Inhomogeneidad de esfuerzos en películas de Zn Se crecidas sobre sustratos de GaAs”*

**VIII Encuentro nacional de óptica.** Popayán: 2002

*“Evolución de la energía de los puntos críticos de  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  en el rango del visible”*