



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

SEDE MANIZALES

Caracterización Óptica por Fotorreflectancia a
temperatura variable de heteroestructuras
semiconductoras ZnSe/GaAs y CdTe/GaAs

FRANCY NELLY JIMÉNEZ GARCÍA

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
MAGISTER EN FÍSICA (Msc)

Director: CARLOS VARGAS HERNANDEZ, Ph. D
GRUPO DE TRABAJO ACADÉMICO
Propiedades Ópticas de Materiales

MAESTRÍA EN FÍSICA
FACULTAD DE CIENCIAS Y ADMINISTRACIÓN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES
2005

*A mi Señor
... ..que sería de mi sin ti*

*A mi amado esposo
..... por creer en mi y brindarme siempre su apoyo*

*A mis hijos Juliana y Juan Manuel
..... por permitirme su tiempo para llevar a cabo este proyecto*

*A mi madre
.....por que sin ella no habría llegado hasta aquí.*

Agradecimientos

Al doctor Carlos Vargas Hernández por haberme acogido en su grupo de trabajo en un momento difícil y brindarme la oportunidad de trabajar a su lado, por sus enseñanzas y continua preocupación y por la revisión total de este trabajo.

Al doctor Hernando Ariza director del laboratorio de Optoelectrónica de la Universidad del Quindío por permitir realizar las medidas de fotorreflectancia en su laboratorio.

Al ingeniero Diego Germán Espinosa por todo el tiempo que invirtió en la realización de las medidas, por su paciencia, por toda la ayuda y sus continuos aportes para la realización de este trabajo.

Al M. Sc. Jhon Jairo Prias por su hospitalidad y por compartir sus conocimientos con migo.

A el grupo humano del laboratorio de optoelectrónica de la Universidad del Quindío por su calurosa acogida.

A todos los integrantes del grupo de propiedades ópticas de materiales de la Universidad Nacional sede Manizales por su amistad y colaboración.

A mis compañeros y amigos de trabajo de la Universidad Autónoma, que me animaron continuamente a seguir adelante.

A mis amigos Jairo de Jesús, José Israel, Diego Fernando, Belarmino, Posidia, Mónica Andrea, Lina Marcela por su amistad y constante apoyo.

A mi familia que en todo momento me acompañó y fue vital en este proceso.

A la Universidad Autónoma por su apoyo económico.

Resumen

En este trabajo se reporta el estudio de esfuerzos presentes en heteroestructura II-VI/GaAs como son el ZnSe/GaAs y el CdTe/GaAs, realizados mediante la técnica de Fotorreflectancia (FR) en un rango de temperaturas $12 \leq T \leq 300$ K. Las heteroestructuras fueron crecidas por MBE (Molecular Beam Epitaxy).

Los espectros obtenidos de FR para el CdTe/GaAs presentan tres contribuciones, una debida al GaAs y las otras dos se deben al desdoblamiento de la banda de valencia en huecos pesados y hueco livianos a consecuencia de los esfuerzos presentes en la película. Todos Los espectros se ajustaron mediante la forma de línea de tercera derivada (TDFL) para un punto crítico 3D M_0 , permitiendo encontrar la energía de la transición fundamental tanto del sustrato (GaAs) como de las películas de CdTe y ZnSe. Se estudió la variación de la energía de la transición fundamental en función de la temperatura empleando los modelos de Varshni, Viña y O. Donnell, encontrándose un mejor ajuste con la de Viña debido a la contribución de los esfuerzos.

Se hizo un estudio de los esfuerzos presentes en las películas debido al desacople de red y a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica. Para el CdTe/GaAs se encontró un esfuerzo total compresivo apreciable en todo el rango de temperaturas, mientras para el ZnSe/GaAs el esfuerzo total es muy pequeño y no es apreciable en los espectros de FR.

Se analizó el comportamiento de las películas de ZnSe/GaAs frente a un sustrato con y sin tratamiento químico encontrándose mejores características de las películas crecidas sobre sustratos sin tratamiento químico previo, debido a que en estas películas, la superficie del sustrato es modificada causando mas desorden y el esfuerzo residual entre el ZnSe y GaAs es menor. Se observa que en las películas de ZnSe sobre GaAs el esfuerzo no es homogéneo en el eje axial de crecimiento.

Abstract

This thesis shows research results about strain in heterostructures II-VI/GaAs such as ZnSe/GaAs and CdTe/GaAs reached by means of the photoreflectance technique (PR) in temperatures ranging between $12 \leq T \leq 300\text{K}$. The heterostructures were growth by means of Molecular Beam Epitaxy (MBE).

The photoreflectance spectra for the CdTe/GaAs show three main contributions, one of them due to the GaAs and the other two due to the valence band splitting in HH and HL because of the strains in the film. All the spectra were fitting by means of lineshape of third derivative (TDFL) for a 3D M_0 critical point, allowing to find the band gap energy not only for the substrate (GaAs) but also for the CdTe and ZnSe films. It was also considered the temperature dependence of the band gap using Varshni, Viña and O. Donnell models, resulting in a better fitting with Viña's model due to the strain contributions.

The research was carried out on the film strains caused by the lattice mismatch and the difference in the thermal expansion coefficients. For CdTe/GaAs film it was found a remarkable total compressive strain in every range of temperatures whereas for the ZnSe/GaAs the total strain is very little and not even remarkable in the PR spectra.

It was also analyzed the behavior of ZnSe/GaAs films compared to a substrate with and without chemical treatment, the outcome was better in the films on substrates without any previous chemical treatment due to the fact that in this films the substrate surface is altered bringing about disorder and the residual strain between ZnSe and GaAs is less. It was also observed that in the films of ZnSe on GaAs the strain is not homogeneous in the axial growth direction.

Índice General

Capítulo 1	
Introducción	8
Capítulo 2	
2 Fundamentos Teóricos de Semiconductores	10
2.1 Teoría de bandas.....	10
2.2 Metales, Semiconductores y aislantes.....	10
2.3 Semiconductores Directos e Indirectos.....	12
2.4 Semiconductores Intrínsecos o Puros.....	13
2.5 Semiconductores Extrínsecos o Impurificados.....	14
Capítulo 3	
3 Generalidades de los semiconductores II-VI	16
3.1 Características Generales.....	16
3.2 Estructura electrónica de Bandas.....	17
3.3 La Brecha Prohibida.....	19
3.3.1 Dependencia de la energía de la transición fundamental con la temperatura.....	19
3.3.2 Dependencia de la energía de la transición fundamental con el esfuerzo.....	20
Capítulo 4	
4 Teoría Básica de la Fotorreflectancia (FR)	24
4.1 Espectroscopía de Modulación.....	24
4.2 Mecanismo de modulación en FR.....	25
4.3 Descripción de la Técnica de Fotorreflectancia.....	26
4.4 Espectros de modulación y función dieléctrica.....	28
4.5 Puntos críticos.....	30
4.6 Regímenes.....	32
4.6.1 Régimen de campo bajo.....	32
4.6.2 Régimen de campo medio – Oscilaciones Franz-Keldysh.....	33
4.6.3 Otras transiciones.....	34
Capítulo 5	
5 Detalles y Resultados Experimentales	36
5.1 Crecimiento de las Películas por MBE.....	36
5.2 Caracterización óptica por FR.....	38

5.2.1	Resultados Heteroestructuras CdTe/GaAs	40	
5.2.2	Resultados Heteroestructuras ZnSe/GaAs	43	
Capítulo 6			
6	Análisis de Resultados	47	
6.1	Análisis de Resultados para CdTe/GaAs	47	
6.1.1	Análisis de esfuerzos	47	
6.1.2	Dependencia de E_g con la temperatura.....	50	
6.2	Análisis de Resultados para ZnSe/GaAs	57	
6.2.1	Análisis de esfuerzos	57	
6.2.2	Dependencia de E_g con la temperatura.....	59	
6.2.3	Análisis de las películas sobre sustratos con y sin tratamiento químico.....	61	
Capítulo 7.....			65
Conclusiones		65	
Proyecciones		67	
Participación en eventos		72	
Anexos		73	

Índice de figuras

Figura 1.	Formación de bandas de energía como función de la separación de los átomos.	11
Figura 2.	Metales, semiconductores y aisladores desde el punto de vista de la teoría de bandas	11
Figura 3.	Semiconductores a) brecha indirecta b) brecha directa	12
Figura 4.	Disposición esquemática de los átomos de un semiconductor de silicio puro a 0 K, No existen electrones ni huecos libres	13
Figura 5.	El aumento de temperatura rompe algunas uniones entre átomos liberándose un cierto número de electrones	14
Figura 6.	Donación de electrones de un nivel donador a la banda de conducción y aceptación de electrones en el nivel aceptor provenientes de la banda de valencia	15
Figura 7.	Estructura cristalina tipo Zinc-blenda	17
Figura 8.	Diagrama de bandas del GaAs	17
Figura 9.	Diagrama de bandas del CdTe	18
Figura 10.	Diagrama de bandas del ZnSe	18
Figura 11.	Películas coherentes e incoherentes	20
Figura 12.	Modificación de la estructura de bandas para semiconductores tipo zinc blenda bajo esfuerzo biaxial. Isaac Hernandez Calderon. Optical Properties of semiconductors and electronic structure of wide Band Gap II-VI [20].	22
Figura 13.	Representación esquemática de los efectos de FR para una muestra tipo n	25
Figura 14.	Curvamiento de las bandas por efecto del haz modulador para semiconductor tipo n	26
Figura 15.	Esquema de fotorreflectancia. Universidad del Quindío.	27
Figura 16.	Sistema Riber 32P-CINVESTAV-IPN México	37
Figura 17.	Evolución de los Patrones RHEED para el ZnSe durante los primeros segundos de crecimiento	39
Figura 18.	Espectros de FR para CdTe/GaAs en un rango de temperaturas comprendido entre 12 y 300 K	41
Figura 19.	Espectros de FR para CdTe a 300 K variando la longitud de onda del láser modulador	42
Figura 20.	Modulación de la interfase con dos láseres desfasados 180°	43
Figura 21.	Recopilación de los espectros experimentales de FR para el ZnSe	43
Figura 22.	Espectros muestra 3 a 300 K	45
Figura 23.	Espectros muestra 5 a 300 K	45
Figura 24.	Espectros muestra 4 a 300 K	46
Figura 25.	Coefficientes de Expansión térmica Para CdTe y GaAs	48
Figura 26.	Esfuerzo por diferencia en los coeficientes de expansión térmica para CdTe/GaAs	48
Figura 27.	Esfuerzo Experimental para la muestra 1 de CdTe/GaAs	50
Figura 28.	Ajuste con 2-TDFL y 3 TDFL para T = 250 K	51

Figura 29. Espectros experimentales CdTe y sus respectivos ajustes con 3 – TDFL.....	52
Figura 30. Energía vs Temperatura GaAs	54
Figura 31. Energía vs Temperatura CdTe HH	55
Figura 32. Energía vs Temperatura CdTe HL.....	55
Figura 33. Energía vs Temperatura CdTe HL, HH Y GaAs.....	57
Figura 34. Coeficientes de Expansión térmica Para ZnSe y GaAs.....	58
Figura 35. Esfuerzo debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica para ZnSe/GaAs.....	59
Figura 36. Espectros experimentales ZnSe y sus respectivos ajustes con TDFL	60
Figura 37. Energía vs Temperatura ZnSe.....	60
Figura 38. Espectros muestra 3 ajustada	62
Figura 39. Espectros muestra 5 ajustada	62
Figura 40. Espectros muestra 4 ajustada	63
Figura 41. Modelo de esfuerzos en las películas de ZnSe/GaAs	64
Figura 42. Reflexiones múltiples para la muestra 2 de ZnSe.....	73
Figura 43. Perfil del detector tipo PIN GaAs	74

Índice de tablas

Tabla 1. Resumen de las muestras en estudio	37
Tabla 2. Longitudes de penetración del láser HeNe	40
Tabla 3. Valores de los ajustes con 2-TDFL y 3-TDFL par la muestra 1 a T = 250 K.....	51
Tabla 4. Energía de la transición fundamenta vs temperatura obtenida en los ajustes de la muestra 1.....	53
Tabla 5. Energía promedio del Fonón	53
Tabla 6. Parámetros de ajuste para el GaAs empleando los tres modelos.	54
Tabla 7. Parámetros de ajuste para el CdTe empleando los tres modelos	56
Tabla 8. Energía de la transición fundamental vs temperatura obtenida en los ajustes de la muestra 2.....	59
Tabla 9. Parámetros de ajuste para el ZnSe empleando los tres modelos	61
Tabla 10. Longitud de penetración de los diferentes láseres.....	63
Tabla 11. Esfuerzo en las películas de ZnSe a temperatura ambiente	64
Tabla 12. Propiedades GaAs	75
Tabla 13. Propiedades CdTe	75
Tabla 14. Propiedades ZnSe	75

Capítulo 1

Introducción

Los materiales semiconductores son en la actualidad de gran importancia ya que se emplean en el desarrollo de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, los cuales han permitido el avance tecnológico mundial en campos como las telecomunicaciones, la computación y en general en áreas donde se requieren estos dispositivos de alto rendimiento [1].

Las películas semiconductoras binarias son ampliamente utilizadas para la elaboración de dispositivos electrónicos, es así como el CdTe se emplea en la fabricación de celdas solares, gracias a su alto coeficiente de absorción, a una baja energía de la transición fundamental, y a la facilidad de fabricación de las mismas por diferentes métodos [2]. Así mismo las películas de ZnSe se usan en la elaboración de diodos luminiscentes y láseres en el rango azul-verde y son la base de su construcción [[3],[4]].

Ya que la energía de los puntos críticos y en especial la energía de la transición fundamental es la que caracteriza un material semiconductor, se hace necesario estudiar su variación en función de parámetros como la temperatura y el esfuerzo ya que esta variación está estrechamente relacionada con el desempeño del material en un dispositivo optoelectrónico. Para tal fin pueden emplearse técnicas de reflectividad modulada, siendo la Fotorreflectancia una de las más usadas por su excelente relación señal – ruido, por no requerir preparación previa de la muestra y por ser no destructiva.

Las películas semiconductoras delgadas se vienen trabajando desde los años 60s, cuando se empezaron a desarrollar diversas técnicas de crecimiento como la evaporación directa, perfeccionándose cada vez más hasta los actuales crecimientos epitaxiales que permiten películas de excelentes propiedades optoelectrónicas. La técnica MBE (Molecular beam Epitaxy), permite crecimientos de películas en un ambiente de ultra alto vacío y es actualmente uno de los métodos más sofisticados para la obtención de películas con excelente calidad cristalina. Esta es la técnica mediante la cual se crecieron las películas de este trabajo y se describirá en los detalles experimentales.

En el presente trabajo se estudia la energía de la transición fundamental en función de la temperatura empleando la fotorreflectancia, para películas semiconductoras delgadas *CdTe* y *ZnSe* crecidas sobre sustratos de *GaAs*. Se analiza su dependencia con la temperatura mediante los modelos propuesto por Varsnhi [5], Viña [6] y O. Donnell [7].

En los espectros obtenidos se observa para el *CdTe* la presencia de una transición por encima de la brecha al bajar temperatura, ocasionada por los esfuerzos presentes en la película. Dichos esfuerzos se presentan en las películas debido a desacoples de red y a diferencias en los coeficientes de expansión térmica, ocasionando cambios en la energía de las transiciones que no necesariamente son indeseables si no que pueden ser fructíferos en algunas aplicaciones [8]. La deformación puede emplearse para conseguir materiales semiconductores en una amplia rango de energía de la brecha prohibida. Usando una capa colchón intermedia entre el sustrato y la película a crecer, se crean dislocaciones cerca de la región sustrato capa-colchón y la superficie de la capa-colchón queda prácticamente libre de defectos. Esta capa sirve de sustrato para la película que se desea crecer y su constante de red es un valor promedio de dos semiconductores. Al variar el espesor de la capa colchón se obtienen materiales semiconductores empleados en detectores y moduladores con una amplia gama de energías. El funcionamiento de los láseres también puede verse afectado al incorporar esfuerzos biaxiales ya que éstos reducen la densidad de estados dando como consecuencia un cambio en la energía de la brecha y por tanto en la emisión del láser [8].

Actualmente se realizan estudios y además ya se utilizan en dispositivos optoelectrónicos, estructuras tensadas por debajo de su espesor crítico debido a su mejor desempeño y tiempo de vida útil. Las estructuras semiconductoras en dispositivos láser para que sean comercialmente accesibles deben tener un tiempo de vida útil igual o superior a 10.000 horas y la principal causa de la degradación de estos dispositivos son los defectos que se general debido a los esfuerzos. Estos defectos son los mayores centros de generación de potencia joule (disipan energía).

Para la presentación de este trabajo se hace una breve revisión teórica general sobre los materiales semiconductores en el capítulo 2, así mismo en los capítulos 3 y 4 se describen las características de los materiales semiconductores II-VI y se presenta una reseña de la modulación en general y de la fotorreflectancia en particular. En el capítulo 5 se relacionan los detalles experimentales y los resultados obtenidos. En el capítulo 6 se hace un análisis de dichos resultados para cada película por separado y finalmente se presentan las conclusiones de ambas clases de películas y las proyecciones de la investigación.

Capítulo 2

2 Fundamentos Teóricos de Semiconductores

2.1 Teoría de bandas

Cuando se tienen átomos completamente aislados unos de los otros, no hay interacción entre las funciones de onda de sus electrones, de tal manera que se conservan los niveles energéticos de cada átomo según la teoría de los orbitales atómicos. Cuando el espaciamiento entre átomos es pequeño, del orden del diámetro atómico, las funciones de onda de los átomos participantes en la interacción empiezan a superponerse conformando nuevos niveles de energía permitidos, de tal manera que se cumpla el principio de exclusión de Pauli, estos nuevos estados permitidos son entendidos a través de la teoría de orbitales moleculares.

Cuando se tiene un arreglo uniformemente distribuido de un átomo ó de una molécula se dice que se tiene un arreglo cristalino. Como consecuencia de la periodicidad en el ordenamiento atómico o molecular, aparece una superposición periódica de las funciones de onda de cada uno de los elementos constituyentes del cristal, resultando finalmente en una superposición de los orbitales atómicos o moleculares según sea el caso, ya que el espaciamiento entre los niveles atómicos es muy pequeño, se tiene casi un continuo de energías denominado **banda** (Ver figura 1). Las bandas se encuentran separadas una de la otra por brechas llamadas **brechas prohibidas**, el ancho de estas bandas y su separación dependerá del tipo de átomos, el tipo de enlace entre ellos y de su estructura cristalina [9].

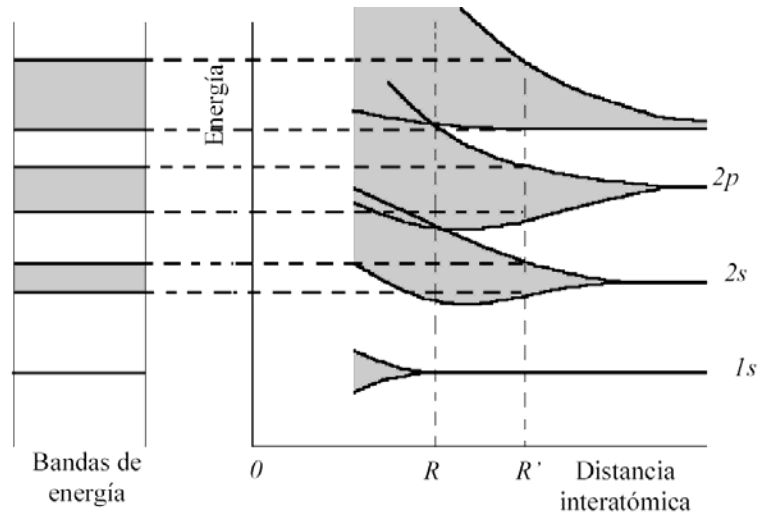
2.2 Metales, Semiconductores y aislantes

La banda correspondiente a la capa más externa de los átomos ocupada por los electrones de valencia es muy importante, ya que determina las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales. Si la banda mas externa no esta completamente llena se denomina banda de conducción y si está llena se denomina banda de valencia [10].

En un conductor las bandas de valencia y de conducción están superpuestas de tal manera, que los electrones se encuentran en una banda con gran cantidad de estados disponibles, por tanto, los electrones pueden moverse libremente bajo la influencia de un campo eléctrico, generando así la conducción eléctrica.

Figura 1. Formación de bandas de energía como función de la separación de los átomos.

Si existen muchos átomos cada nivel de energía se divide en un conjunto casi continuo de niveles que constituyen una banda.



Un aislante o dieléctrico es aquel en el cual la energía del primer estado electrónico vacío se encuentra separado por una brecha de energía del último estado electrónico ocupado. Como la banda de valencia se encuentra llena, no hay estados de energía disponibles para que se lleve a cabo el movimiento de los electrones y como la banda de conducción está vacía no hay transporte de carga. La energía de la brecha prohibida E_g , es muy alta, de tal manera que se necesita una gran cantidad de energía para promover una transición electrónica, por ello no hay paso de electrones de una banda a la otra.

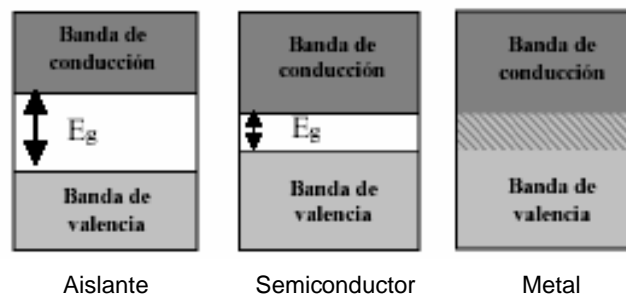


Figura 2. Metales, semiconductores y aisladores desde el punto de vista de la teoría de bandas

Un semiconductor es un material que tiene básicamente la misma estructura que un aislante a una temperatura de 0 K. La diferencia radica en que la brecha prohibida tiene una energía E_g mucho menor que en los aislantes, de tal forma que con un aumento no muy grande en la energía térmica, puede darse el paso de electrones de la banda de valencia a la de conducción, aumentando la

conductividad del material. En la figura 2 se observa un esquema típico de las bandas de energía a una temperatura de 0 K, para las tres clases de materiales descritos.

2.3 Semiconductores Directos e Indirectos

La parte superior de la banda de valencia de la mayoría de semiconductores se encuentra en $k = 0$, a un momento efectivo igual a cero. En algunos semiconductores la parte baja de la banda de conducción se presenta también en $k = 0$ de tal manera que un electrón de la banda de conducción puede caer a un estado vacío en la banda de valencia emitiendo un fotón de energía igual a la energía de la brecha prohibida, estos materiales se conocen como semiconductores directos, ejemplos de ellos son GaAs, CdTe, ZnSe. (Ver figura 3).

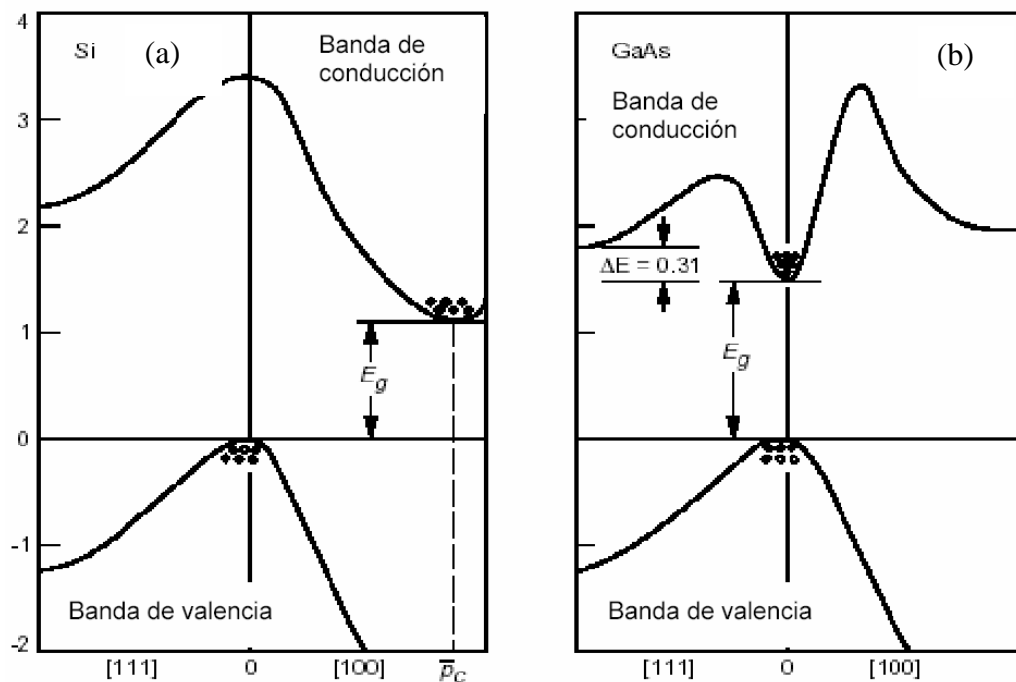


Figura 3. Semiconductores a) brecha indirecta b) brecha directa

En otros semiconductores la parte baja de la banda de conducción no se presenta en $k = 0$ sino en otros puntos, tal que un electrón de la banda de conducción mínima no cae directamente a la de valencia, lo cual conlleva a un cambio en k , la energía generalmente es liberada como calor a la red mas que como emisión fotónica y se les conoce como semiconductores indirectos, ejemplo de ellos son el Si, Ge entre otros[11].

2.4 Semiconductores Intrínsecos o Puros

En el cero absoluto, el semiconductor es un buen aislante ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. A temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de valencia pueden excitarse a través de la banda prohibida y pasar a la de conducción que esta vacía, quedando unos estados vacíos que ayudan a la conducción y se comportan como partículas positivamente cargadas denominadas huecos. Los electrones en la banda de conducción son libres de moverse debido a los muchos estados de energía disponibles. Al aumentar la temperatura aumenta el paso de electrones a la banda de conducción y con ello aumenta también la conductividad eléctrica del material. Cuando el electrón en la banda de conducción y el hueco en la banda de valencia son creados por excitación se llaman par electrón-hueco (PEH). Un semiconductor intrínseco es aquel en el cual toda la red cristalina esta compuesta de un único motivo, es decir todo el cristal es conformado por la distribución periódica de solo una especie química.

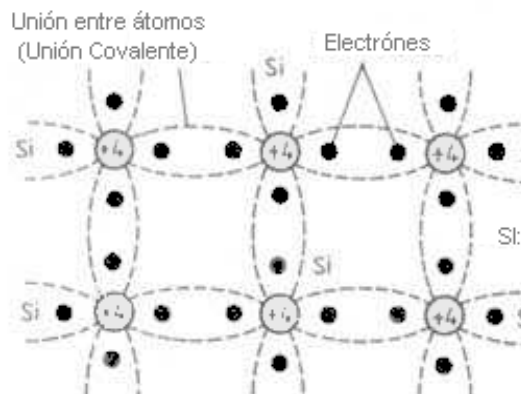


Figura 4. Disposición esquemática de los átomos de un semiconductor de silicio puro a 0 K, No existen electrones ni huecos libres

La disposición esquemática de los átomos para un semiconductor de silicio podemos observarla en la figura 4, las regiones sombreadas representan la carga positiva neta de los núcleos y los puntos negros son los electrones menos unidos a los mismos. La fuerza que mantiene unidos a los átomos entre sí es el resultado de que los electrones de valencia de cada uno de ellos son compartidos por los cuatro átomos vecinos. A temperaturas bajas la estructura normal es la que se muestra en la figura 4 en la cual no se observa ningún electrón ni hueco libre y por tanto el semiconductor se comporta como un aislante [12].

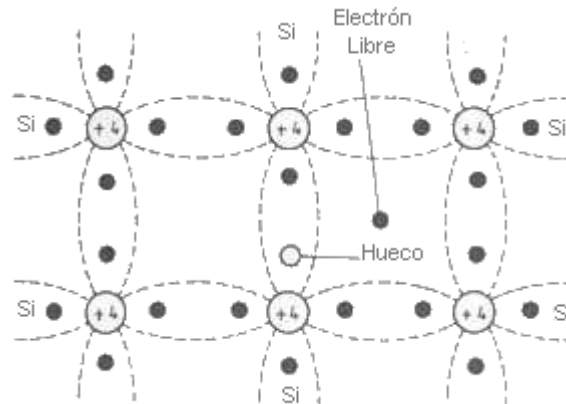


Figura 5. El aumento de temperatura rompe algunas uniones entre átomos liberándose un cierto número de electrones

En cambio, a la temperatura ambiente (295 a 300 K) algunos de los enlaces entre los átomos se rompen debido al calentamiento del semiconductor y como consecuencia de ello algunos de los electrones pasan a ser libres. La ausencia del electrón que pertenecía al enlace atómico de silicio se muestra por un círculo en la figura 5, y representa un estado disponible de alta probabilidad de ocupación, a esta ausencia se denomina **hueco**. Cuando el electrón vence la fuerza que le mantiene ligado al núcleo y abandona su posición, aparece entonces un hueco, y le resulta relativamente fácil al electrón del átomo vecino dejar su lugar para llenar este hueco, este proceso se repite, de tal forma que el efecto final es el movimiento del hueco en el material. Ahora, cuando el material está en presencia de un campo eléctrico, el movimiento de los portadores (electrones y huecos) estará designado por el campo y se verá como si existieran dos corrientes una debida a los electrones y otra debida a los huecos.

2.5 Semiconductores Extrínsecos o Impurificados.

La impurificación es un proceso en el cual se introducen impurezas en el cristal y es una de las técnicas más usadas para variar la conductividad en los semiconductores. Un semiconductor en el cual se han introducido pequeñas cantidades de otras sustancias y que ocupan sitios de la red que normalmente estarían ocupados por átomos del semiconductor, se denomina semiconductor con impurezas o extrínseco. Al introducir estas impurezas en la red se crean niveles adicionales en la estructura de las bandas de energía y principalmente en la brecha prohibida [12]. En un semiconductor en el cual se han introducido pequeñas cantidades de sustancias como (P, As, Sb), los niveles de energía introducidos son muy cercanos a la banda de conducción en el Ge y Si, estos niveles se llenan con electrones a 0 K y una pequeña variación en la energía térmica excita estos electrones a la banda de conducción. Cerca de 50–100 K todos los electrones de la banda en el nivel de impurezas son “donados” a la banda de conducción, por ello se denomina nivel donador. Como existen

entonces más electrones que huecos, a estos cristales se les denomina *semiconductores tipo n*.

Si se han introducido pequeñas cantidades de impurezas del grupo II (B, Al, Ga, In) los niveles de energía introducidos son muy cercanos a la banda de valencia en Ge y Si, estos niveles están vacíos a 0 K, una pequeña energía térmica puede excitar los electrones de la banda de valencia dentro del nivel de impurezas dejando huecos en la banda de valencia, como este tipo de nivel de impurezas acepta electrones de la banda de valencia se denomina nivel aceptor. En este caso se tienen mas huecos que electrones, a estos cristales se les llama *semiconductores tipo p*. Los niveles de impurezas están esquematizados en la figura 6.

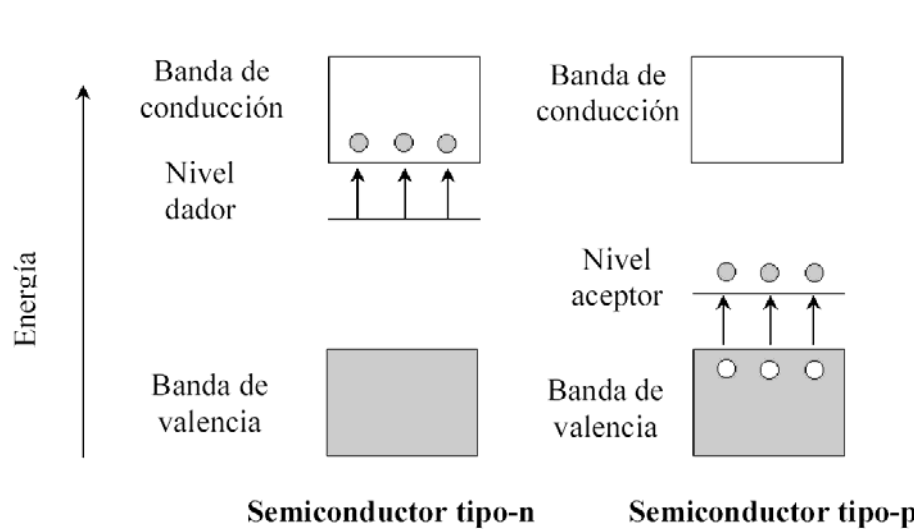


Figura 6. Donación de electrones de un nivel donador a la banda de conducción y aceptación de electrones en el nivel aceptor provenientes de la banda de valencia

Capítulo 3

3 Generalidades de los semiconductores II-VI

3.1 Características Generales

Los semiconductores II-VI han sido de mucho interés debido a la posibilidad de aplicación en dispositivos electro-ópticos y electro-acústicos, así como en el desarrollo de cristales semi-aislantes para aplicaciones en detectores de rayos γ [13]. Las estructuras basadas en el ZnSe, han sido empleadas en la elaboración de dispositivos opto-electrónicos, como diodos luminiscentes y láseres que emiten en el rango azul-verde [[3],[4]] También se emplean para dispositivos que trabajan a altas temperaturas [14]. Generalmente se emplea el GaAs como sustrato para el crecimiento epitaxial de compuestos II-VI, para el ZnSe el desacople de red es de solo 0,27% y permite el crecimiento de la película pseudomórfica de alta calidad, sin embargo los esfuerzos en estas películas generan defectos estructurales para películas mas gruesas que el espesor crítico, afectando las propiedades ópticas y eléctricas [15].

El CdTe es atractivo como película delgada en la fabricación de celdas solares[2], debido a que la energía de la brecha prohibida es pequeña (1.5 eV). También es importante en el desarrollo de materiales no lineales para aplicaciones de dispositivos de alta rapidez como interruptores ópticos, amplificadores y conversores de frecuencia, debido al factor electro-óptico que es cerca de tres veces mayor que los correspondientes semiconductores II-V [[16],[17]].

En los compuestos binarios del grupo II-VI es muy común obtener tanto estructuras zinc-blenda (cúbicas) como wurzite (hexagonales), dependiendo de las condiciones de crecimiento. Las películas estudiadas en este trabajo tiene estructura del tipo Zinc- blenda así como el sustrato empleado de GaAs. Esta estructura tiene dos subredes de tipo cúbica centrada en las caras (fcc), una de las cuales esta formada por iones positivos y otra por iones negativos. Las dimensiones de la celda unitaria están definidas en términos de la constante de red (a). Contiene cuatro moléculas del compuesto y cada átomo esta ligado tetraédricamente al vecino más cercano como puede observarse en la figura7 [18].

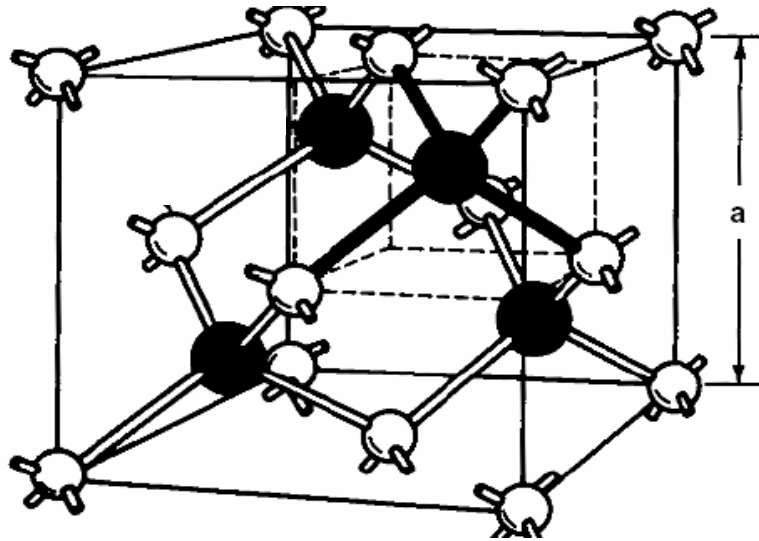


Figura 7. Estructura cristalina tipo Zinc-blenda

3.2 Estructura electrónica de Bandas

Los semiconductores II-VI a excepción de los que contienen Be, son semiconductores directos y su estructura es del tipo zinc-blenda, la estructura de bandas para el ZnSe, CdTe, GaAs se muestran en las figuras 8,9,10 [19].

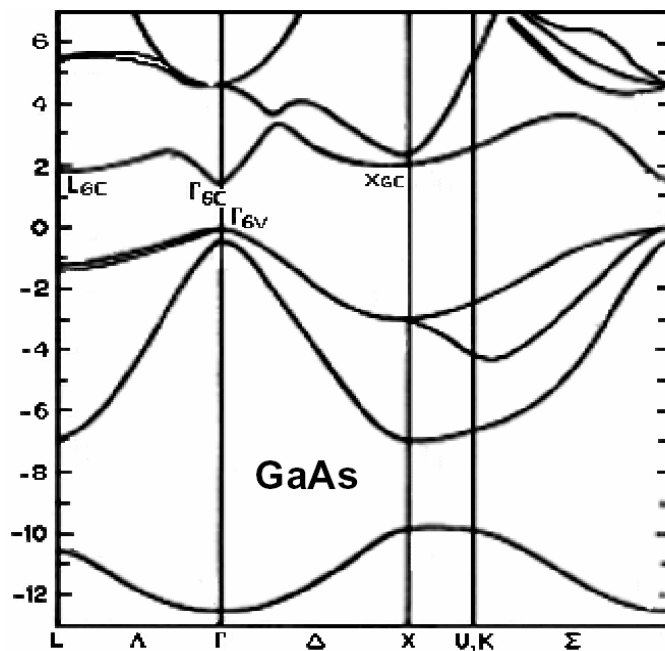


Figura 8. Diagrama de bandas del GaAs [19]

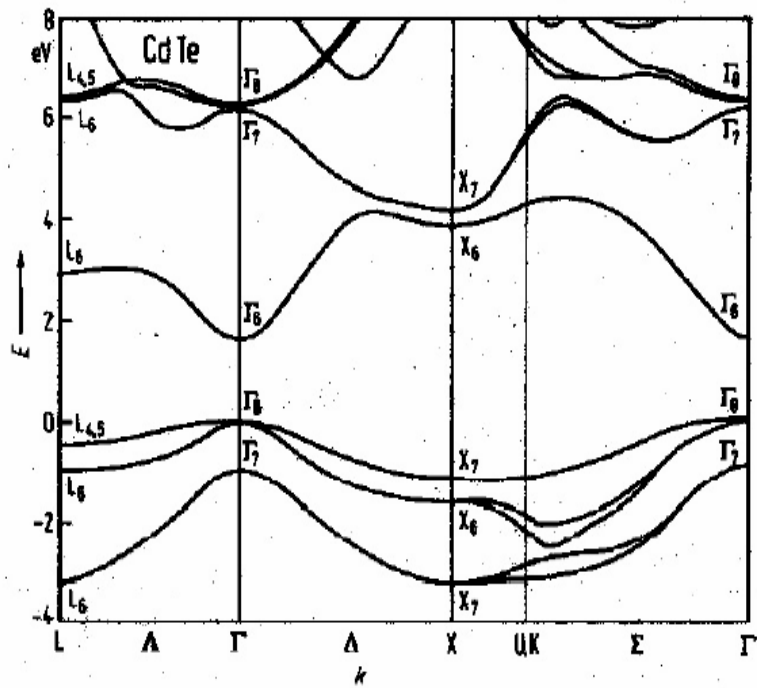


Figura 9. Diagrama de bandas del CdTe [19]

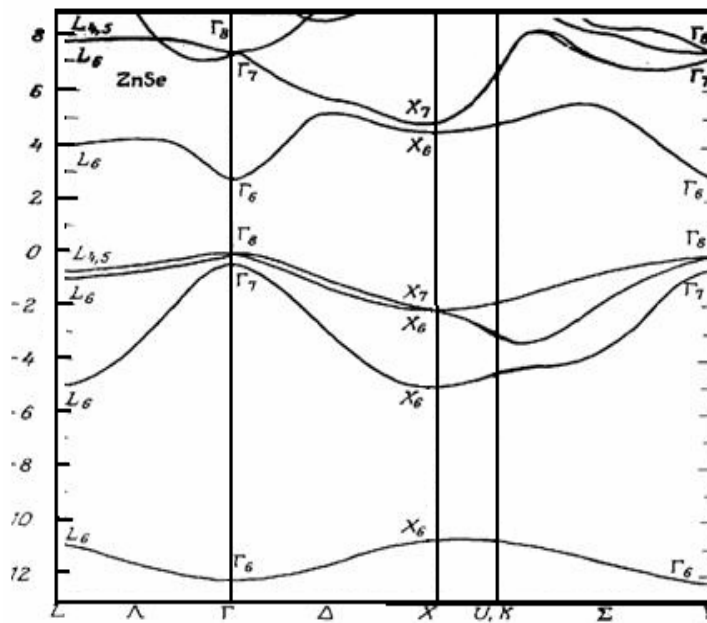


Figura 10. Diagrama de bandas del ZnSe [19]

3.3 La Brecha Prohibida

El parámetro de mas relevancia de un semiconductor para uso como herramienta optoelectrónica es la brecha prohibida (E_g), ya que la absorción óptica, las transiciones de luminiscencia, la conductividad eléctrica, el índice de refracción entre otras propiedades físicas relevantes, están directamente relacionadas (aunque no siempre en forma simple) con E_g . La brecha prohibida puede verse modificada fuertemente por condiciones externas como la temperatura, la presión, el esfuerzo y por ello para aplicaciones prácticas se requiere conocer su dependencia como función de esos parámetros [20].

La mayoría de semiconductores II-VI presenta variaciones en E_g del orden de 10^2 meV en un rango de temperatura entre 10 y 300 K. Esta variación de E_g se refleja en un importante cambio del color de la emisión de un LED ó en la variación de sensibilidad de un fotodetector.

3.3.1 Dependencia de la energía de la transición fundamental con la temperatura.

El coeficiente térmico negativo de la brecha prohibida $\frac{\partial E_g}{\partial T} = -\alpha$ tiene su origen en dos aspectos. Primero en la dilatación térmica de la red con dependencia lineal a altas temperaturas y la dependencia con la temperatura de la interacción electrón – fonón proporcional a T^2 a baja temperatura y a T para altas temperaturas. Basado en estas consideraciones Varshni propuso una relación semiempírica [5].

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad [3.1]$$

En la cual $E_g(0)$ es la energía de la brecha a $T = 0$ K, α y β son parámetros de ajuste y no tienen un significado físico aceptable. Se tienen otras expresiones para la energía de la brecha en función de la temperatura como la expresión semiempírica propuesta por K. P. O'Donnell y X. Chen [6].

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{2s(\hbar\omega_p)}{e^{\hbar\omega_p / K_B T} - 1} \quad [3.2]$$

Donde $(\hbar\omega_p)$ es la energía promedio del fonón y S es una constante adimensional de la pareja electrón – fonón basada en el modelo de Huang and Rhys [21]. Otra expresión semiempírica es la de Viña, Logothetidis y Cardona [7]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{2E_B}{e^{\theta_B/T} - 1} \quad [3.3]$$

Los parámetros del modelo de Viña a diferencia de la expresión de Varshini, se pueden relacionar con propiedades físicas del material, pues $E_g(0)$ es la energía de la brecha a $T = 0$ K, E_B está relacionado con la fuerza del acople electrón-fonón promedio y θ_B es la temperatura promedio del fonón participante en la transición.

3.3.2 Dependencia de la energía de la transición fundamental con el esfuerzo.

En el crecimiento de películas epitaxiales sobre sustratos cristalinos, se busca que el desacople de red no sea muy grande, tal que se logren películas epitaxiales coherentes hasta el espesor crítico (h_c), de allí en adelante los esfuerzos presentes en la película se relajan y se producen dislocaciones obteniéndose así estructuras incoherentes. Ver Figura 11.

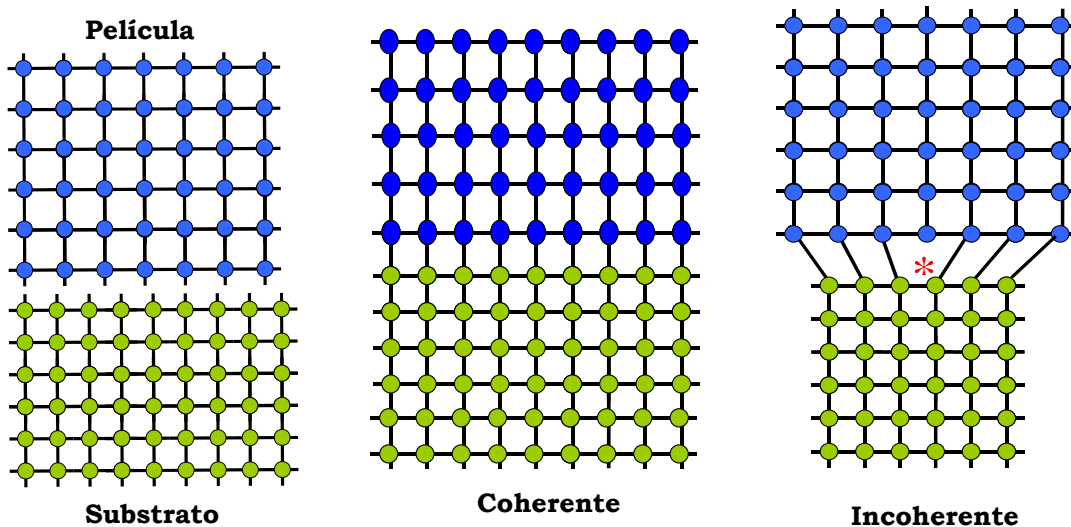


Figura 11. Películas coherentes e incoherentes

Si la constante de red de la película en la dirección paralela a la superficie es mayor (o menor) a la del sustrato, la película sufre un esfuerzo de compresión (o de tensión) en esta dirección (ϵ_{\parallel}), si en la dirección perpendicular a la superficie (ϵ_{\perp}) la constante se expande (o se comprime) se dice que el cristal bajo este esfuerzo es pseudomórfico.

Las deformaciones en la dirección paralela y perpendicular a la superficie están dadas como [8]:

$$\varepsilon_{ll} = \frac{a_{substrato}}{a_{película}} - 1 \quad \text{y} \quad \varepsilon_{\perp} = -\frac{\varepsilon_{ll}}{\sigma} \quad [3.4]$$

Donde σ es el coeficiente de Poisson.

Si no hay deformación en la dirección del crecimiento como en películas crecidas en sustratos (001), que es el caso de las del presente trabajo, las películas se encuentran bajo esfuerzo biaxial debido a la diferencia de los parámetros de red a la temperatura de crecimiento y sufren una distorsión tetragonal es decir [8]:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{ll} \quad \text{y} \quad \varepsilon_{zz} = \varepsilon_{\perp} \quad [3.5]$$

Debido a las diferencias en los coeficientes de dilatación térmicos entre el sustrato y la película, se producen esfuerzos cuando hay cambios en la temperatura. Si el espesor de la película (d) es mayor que el espesor crítico ($d > h_c$), los esfuerzos ya han relajado a la temperatura de crecimiento, si además se baja la temperatura ya sea por cuestiones de operación o para realizar medidas experimentales como sucede en FR a temperatura variable, se producirá mas esfuerzo térmico en la película.

Pueden considerarse entonces dos casos de deformación térmica: si $d < h_c$, se hace predominante el esfuerzo por desacople de red [8], donde a es la constante de red del sustrato y la película respectivamente:

$$\varepsilon_r = \frac{a_{substrato} - a_{película}}{a_{película}} \quad [3.6]$$

Si $d > h_c$ es predominante el esfuerzo debido a las diferencias en los coeficientes de expansión térmico [8], donde α es el coeficiente de expansión térmica para el sustrato y la película respectivamente:

$$\varepsilon_t = \frac{\int_{T_c}^T [\alpha_{substrato}(T) - \alpha_{película}(T)] dT}{1 + \int_{T_c}^T \alpha_{película}(T) dT} \quad [3.7]$$

Los experimentos muestran que aunque el espesor d sea varias veces mayor que h_c hay un esfuerzo remanente debido al desacople de red y por ello el esfuerzo total estará dado como:

$$\varepsilon = J\varepsilon_r + (1 - J)\varepsilon_t \quad [3.8]$$

Donde J indica la contribución de cada uno de los esfuerzos. Independientemente del tipo de esfuerzo presente (compresión o tensión) se observa un cambio en las transiciones ópticas del material, este tipo de conclusiones fueron reportadas a través de medidas en una muestra en volumen y en películas epitaxiales [20].

Bajo esfuerzo biaxial la simetría de la red pasa de cúbica a tetragonal resultando en levantamiento de la degeneración de la banda de valencia en semiconductores tipo zinc-blenda, la cual se desdobla en dos subbandas una de huecos livianos (LH) y una de huecos pesados (HH). Es de anotar que la banda de conducción sufre también un cambio en su energía, es decir hay un cambio relativo entre las bandas.

Si el esfuerzo es compresivo la energía de la brecha prohibida se incrementa para cada subbanda y HH y LH se alejan; si es de tensión la energía disminuye y las subbandas se acercan haciendo que LH tenga menor energía que HH, esto puede verse esquemáticamente en la figura 12. Los cambios en la energía de cada subbanda relativos a la banda de conducción están dados por la ecuación 3.9 como [20]

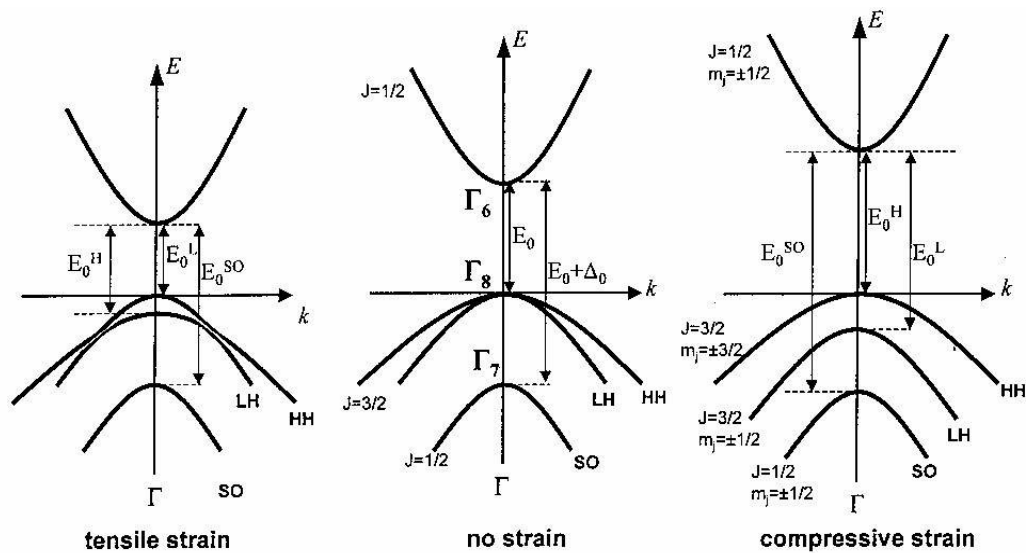


Figura 12. Modificación de la estructura de bandas para semiconductores tipo zinc blenda bajo esfuerzo biaxial. Isaac Hernandez Calderon. Optical Properties of semiconductors and electronic structure of wide Band Gap II-VI [20].

$$\begin{aligned} \Delta E_{HH} &= \left[-2a \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \right) + b \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \varepsilon \\ \Delta E_{HL} &= \left[-2a \left(\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \right) - \frac{b}{2} \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) \right] \varepsilon \end{aligned} \tag{3.9}$$

Donde ΔE_{HH} y ΔE_{HL} son los corrimientos relativos de las bandas de huecos pesados y ligeros respectivamente debido a los esfuerzos presentes en la película. a y b son los potenciales de deformación y C_{ij} son los módulos de elasticidad del material.

Capítulo 4

4 Teoría Básica de la Fotorreflectancia (FR)

4.1 Espectroscopía de Modulación

La importancia de las técnicas de modulación radica en la gran relación señal ruido que provoca que la técnica de FR sea de alta resolución de los puntos crítico, a tal grado que nos permite estudiar puntos críticos con energías mucho mayores a la energía del haz modulador.

El objetivo de la espectroscopía de modulación es cambiar algún parámetro de la muestra (modulación externa) o del sistema (modulación interna) el cual produce un cambio periódico en el espectro de reflectancia o transmitancia. Como los cambios producidos son menores del uno por ciento se hace necesario utilizar la técnica de detección sensible a la fase, esto se consigue con instrumentos como los amplificadores lock-in. Dicha perturbación periódica puede ser de un parámetro, tal como el campo eléctrico externo y en este caso se habla de electrorreflectancia (ER) ó el campo eléctrico superficial como en la fotorreflectancia (FR) o la temperatura como la Termorreflectancia, entre otros. Si los cambios producidos en la muestra son pequeños, los cambios producidos en el espectro pueden acercarse a la derivada del espectro absoluto respecto al parámetro perturbado.

Las ventajas de medir los cambios directamente en vez de tomar las diferencias entre los espectros absolutos son: primero, es mas fácil medir cambios en el modulado que en el espectro absoluto; segundo, la derivada de los espectros suprime efectos de ruido poco interesantes y enfatiza estructuras localizadas en energía que son ricas en información; tercero, estructuras débiles que pueden no verse en el espectro absoluto se hacen evidentes; finalmente gracias a las técnicas modernas de detección puede tenerse una alta sensibilidad y determinar cambios relativos muy pequeños del orden de 10^{-4} a 10^{-6} .

4.2 Mecanismo de modulación en FR

Debido a la importancia de la modulación es necesario conocer el mecanismo mediante el cual se lleva a cabo. Dicho mecanismo se describirá a continuación.

Como un semiconductor es un material de extensión finita, su periodicidad se ve interrumpida por la superficie y la solución a la estructura de bandas es posible considerando valores complejos del vector K , dichas soluciones dan estados dentro de la banda prohibida denominados niveles de Tamm. Además cuando un semiconductor es expuesto a condiciones ambientales, su superficie es atacada por el aire formándose una capa de óxidos principalmente, sobre dicha capa pueden adsorberse átomos y/o moléculas del ambiente generando un conjunto complejo de estados electrónicos localizados, o trampas superficiales, estas trampas, crean una región de carga espacial responsable de la existencia de un campo eléctrico intrínseco y estados dentro de la brecha, similar a como lo hacen las impurezas, pero localizados espacialmente en la superficie generando así una densidad de estados superficiales que son ocupados por electrones del interior del cristal [1]. Debido a la presencia de electrones en los estados superficiales se crea una barrera de potencial para los otros electrones que llegan a la superficie, esto hace que las bandas de conducción y de valencia se curven cerca de la superficie. La presencia de una alta densidad de estados superficiales hace que se modifique el nivel de Fermi para mantenerlo constante en la interfase semiconductor –aire, acercándolo a energías mayores (para tipo n) y a energías menores (tipo p).

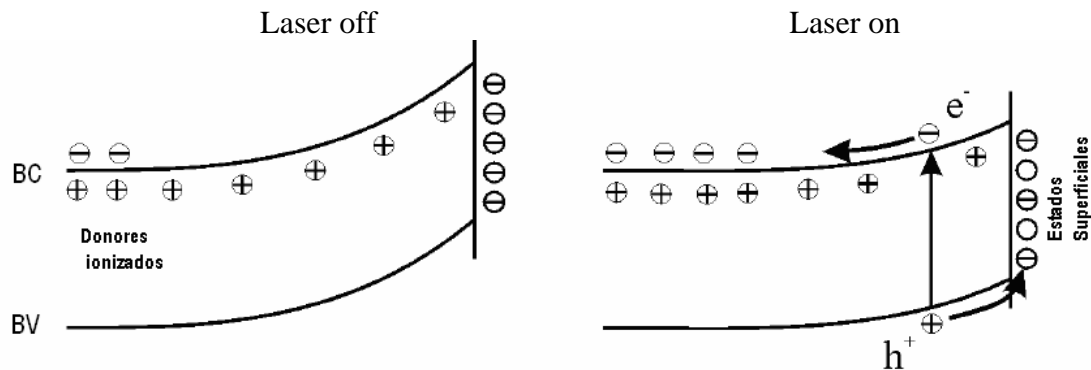


Figura 13. Representación esquemática de los efectos de FR para una muestra tipo n

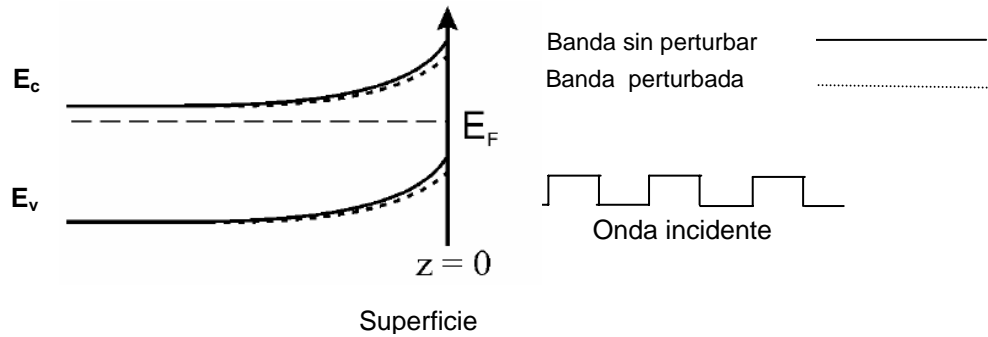


Figura 14. Curvamiento de las bandas por efecto del haz modulador para semiconductor tipo n.

En fotorreflectancia se emplea un láser interrumpido mecánicamente como fuente de modulación de tal manera que cuando el obturador se interpone, es decir cuando el láser no está incidiendo sobre la muestra, las bandas energéticas están curvadas por la ocupación de los estados superficiales que están por encima del nivel de Fermi, cuando el láser incide sobre la muestra a energías mayores a la banda prohibida se crean pares electrón-hueco fotoinducidos (Ver figuras 14 y 15), que son separados por el campo eléctrico interno generado en la superficie, es decir electrones de la banda de valencia son excitados a la banda de conducción y difunden dentro del material. Los huecos que quedan en la banda de conducción neutralizan electrones de la superficie haciendo que la barrera de potencial baje, o sea aplanando las bandas energéticas en la región de carga espacial lo cual se traduce en un cambio en la reflectividad [22].

4.3 Descripción de la Técnica de Fotorreflectancia

Wang, Albers y Bleil reportaron en 1968 un trabajo en el cual la reflectancia de un cristal es modulada por un segundo haz de luz incidente, este efecto se denomina **fotorreflectancia** [23]. Dentro de las ventajas de la técnica esta la posibilidad de una alta resolución sin hacer uso de montajes complicados ni dañar las muestras como si sucede en ER, por ello la técnica de FR es ampliamente empleada en la determinación de las propiedades ópticas de materiales semiconductores que se emplean en dispositivos electrónicos. En esta técnica se emplea como fuente de excitación la luz proveniente de un monocromador y como fuente de modulación la luz de un láser que es cortado mecánicamente por medio de un obturador.

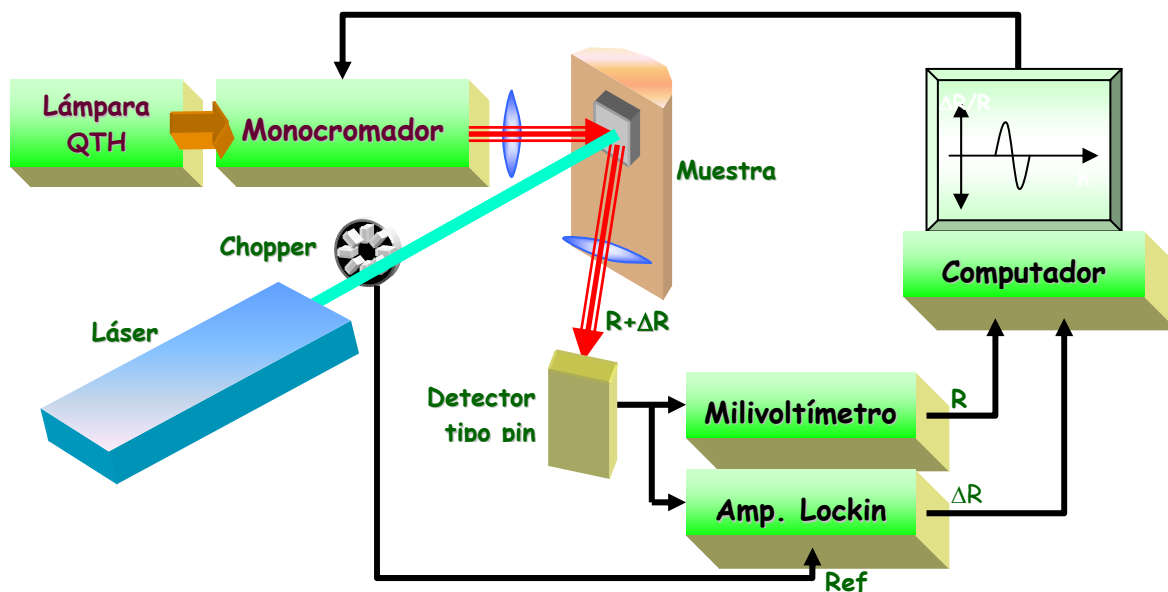


Figura 15. Esquema del equipo de fotorreflectancia de la Universidad del Quindío.

Las muestras son colocadas dentro de un sistema de refrigeración basado en un crióstato de ciclo cerrado de helio el cual cuenta con un control óptimo de temperatura de ± 0.5 K y un sistema de vacío de aproximadamente 10^{-6} torr. En conjunto el sistema puede lograr reducir la temperatura desde la ambiente hasta 12 K, dándonos una herramienta poderosa para el análisis de los espectros obtenidos en el rango de 12 a 300 K.

La figura 15 muestra esquemáticamente el arreglo experimental. Se tiene una lámpara de filamento de tungsteno, gas halógeno y vidrio de cuarzo de 200 watt. La luz proveniente de la lámpara entra a través de unas rendijas que pueden ir variando su apertura hacia el monocromador. El monocromador consta de tres rejillas de difracción de 300, 600 y 1200 líneas por mm y funciona como un prisma en el cual se puede seleccionar la longitud de onda que incidirá sobre la muestra. De allí a través de un arreglo de lentes se hace incidir la luz sobre la muestra. La luz del láser es interrumpida mecánicamente por un obturador mecánico o “Chopper” a una frecuencia de 255 Hz y se hace incidir sobre la muestra en el mismo punto que la luz del monocromador. La luz reflejada por la muestra es enfocada a un fotodetector tipo PIN o fotoconductor (dependiendo del rango del espectro donde se este trabajando) que convierte la señal de luz en corriente o voltaje y que esta conectado a un amplificador lock-in. El haz de modulación debe eliminarse a la entrada del detector, para ello se usa un filtro *longpass*. La señal obtenida en el detector tiene dos componentes una que es proporcional a la reflectividad (R) debida a la luz del monocromador y puede monitorearse con el milivoltímetro y una que es proporcional al cambio en la reflectividad (ΔR) debido a la modulación que es detectada por el amplificador, el cual toma la señal modulada solo en concordancia con la referencia de 255 Hz de

la luz pulsada del láser. El cociente de las intensidades registradas ($\Delta R/R$) se grafica ya sea en función de longitudes de onda o de energía.

Con esta técnica se determinan los puntos críticos de la estructura de bandas electrónicas del material, también es posible determinar los esfuerzos presentes en las interfases.

4.4 Espectros de modulación y función dieléctrica.

En la espectroscopía de modulación el espectro obtenido puede expresarse teóricamente como un espectro de primera derivada de la función dieléctrica como en el caso de la modulación de longitud de onda, termomodulación o piezomodulación y como un espectro de tercera derivada de la función dieléctrica como en la modulación del campo eléctrico. Por esto la cantidad fundamental que describe la respuesta dieléctrica del material es la función dieléctrica dada como: $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ con ϵ_1 y ϵ_2 La parte real e imaginaria respectivamente. La perturbación inducida por el campo eléctrico en una muestra produce cambios en la reflectancia (ΔR), de tal manera que es preciso conocer $\Delta R/R$ en términos de la función dieléctrica. Esta relación se obtiene derivando la expresión de Fresnel para la reflectancia.

Recordemos que el índice de refracción complejo N se relaciona con la función dieléctrica a través de [24]:

$$N = n + ik = \epsilon^{1/2} \quad [4.1]$$

Donde n es el índice de refracción y k el coeficiente de extinción, además la parte real e imaginaria de la función dieléctrica están relacionadas con n y k por:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \epsilon_2 = 2nk \quad [4.2]$$

El coeficiente de extinción k esta relacionada con el coeficiente de absorción α , y puede obtenerse la longitud de penetración de la radiación electromagnética mediante [25]:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad , \quad d = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad [4.3]$$

La reflectividad R del material se relaciona con el coeficiente de reflectividad r mediante $R = |r|^2$, donde r que para un sistema de dos medios, con luz a incidencia normal al plano que forman ambos medios es [24]:

$$r = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} = \frac{\varepsilon^{1/2} - 1}{\varepsilon^{1/2} + 1} \quad [4.4]$$

Aquí se ha considerado el índice de refracción del aire igual a uno. Por tanto:

$$R = \left| \frac{\varepsilon^{1/2} - 1}{\varepsilon^{1/2} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k}{(n + 1)^2 + k} = f(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \quad [4.5]$$

Realizando La diferenciación respectiva de la ecuación anterior respecto al parámetro de perturbación externo ζ introducido en la fotorreflectancia puede obtenerse la diferencial total, además dividiendo entre R para normalizar se llega a:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1} \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \zeta} + \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2} \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \zeta} \quad [4.6]$$

Donde se han definido los coeficientes de Seraphin como [26]:

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1} \quad \beta = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2} \quad [4.7]$$

Y el cambio en la función dieléctrica:

$$\Delta \varepsilon_1 = \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \zeta} \quad \Delta \varepsilon_2 = \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \zeta} \quad [4.8]$$

La expresión (4.5) se reduce a:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \Delta \varepsilon_1 + \beta \Delta \varepsilon_2 = \text{Re}[(\alpha - \beta i) \Delta \varepsilon], \quad \text{donde } \Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon_1 + i \Delta \varepsilon_2 \quad [4.9]$$

Como los coeficientes de Seraphin no son fáciles de calcular ya que la reflectividad modulada se toma en la vecindad de los puntos críticos, la cantidad

$\alpha - \beta i$ puede aproximarse a una constante escrita en forma polar como $C \exp(i\theta)$, esto nos conduce a la expresión típica de la forma de línea de la reflectividad modulada:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}[C \exp(i\theta) \Delta \varepsilon] \quad [4.10]$$

4.5 Puntos críticos

Los puntos donde ocurre una variación abrupta del coeficiente de absorción y por ende de la densidad de estados conjuntos, se denominan **puntos críticos**. Estos puntos pueden obtenerse teniendo en cuenta que cuando se induce una perturbación como el campo eléctrico superficial en FR, surge un término en el Hamiltoniano no perturbado (H_0), de la forma $H' = eE \cdot r$ que hace que se acelere el electrón en la dirección del campo destruyendo la invariancia traslacional de H_0 , en este caso el momento no se conserva, las funciones de Bloch del cristal no perturbado se mezclan y las transiciones ópticas no son verticales sino que se dan en un rango finito del vector de onda k [27]. En esta situación se obtiene que la expresión general de $\varepsilon(E, \Gamma)$ dada por la aproximación de un electrón, para un semiconductor descrito por funciones de Bloch $n(k, r)$ con energía $E_n(k)$ de la banda y vector de onda k es [28]:

$$\varepsilon(E, \Gamma) = 1 + \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{m^2 E^2} \sum |\hat{e} \cdot P_{cv}(k)| \left[\frac{1}{E_{cv}(k) - E - i\Gamma} + \frac{1}{E_{cv}(k) + E + i\Gamma} \right] \quad [4.11]$$

Donde los subíndices c, v , indican las bandas de conducción y valencia respectivamente, \hat{e} es el vector unitario de polarización del campo eléctrico, y $P_{cv}(k) = \langle ck | p | vk \rangle$ es el elemento de matriz de momento. La energía de transición interbanda, es: $E_{cv}(k) = E_c(k) - E_v(k)$

Γ es el parámetro de ensanchamiento fenomenológico y es debido a impurezas y defectos, es decir a centros de dispersión. La suma sobre los vectores \mathbf{k} es sobre la primera zona de Brillouin. Para ver el origen de la estructura de la función dieléctrica $\varepsilon(E, \Gamma)$ y por consiguiente de los espectros ópticos, convertimos primeramente en la ecuación 4.11 la suma sobre k , en una integral, y se obtiene:

$$\varepsilon(E, \Gamma) = 1 + \frac{e^2 \hbar^2}{\pi^2 m^2 E^2} \int_{B,Z} d^3 k (\hat{e} \cdot P_{cv}(k))^2 \left[\frac{1}{E_{cv}(k) - E - i\Gamma} + \frac{1}{E_{cv}(k) + E + i\Gamma} \right] \quad [4.12]$$

Luego remplazamos las variables de integración independientes k_x, k_y, k_z en la ecuación anterior por la energía E , y dos variables k_1 y k_2 que están localizados

en un punto de la superficie S de energía constante $E_c - E_v$. Ya que el Jacobiano de la transformación es: $|\nabla E_{cv}(k)|_E^{-1}$ Se obtiene [28]:

$$\varepsilon(E, \Gamma) = 1 + \frac{e^2 \hbar^2}{\pi^2 m^2 E^2} \int_{B,Z} dE \int_S dk_1 dk_2 \frac{|\hat{e} \cdot P_{cv}(k)|^2}{|\nabla E_{cv}(k)|} \left[\frac{1}{E_{cv}(k) - E - i\Gamma} + \frac{1}{E_{cv}(k) + E + i\Gamma} \right] \quad [4.13]$$

La ecuación 4.13 muestra que $\varepsilon(E, \Gamma)$ tiene singularidades para valores de k denominadas puntos críticos o singulares de Van Hove y son de dos tipos:

$$|\nabla E_{cv}(k) = 0|$$

$$|\nabla E_{cv}(k) \neq 0|$$

Los primeros son posibles en puntos de alta simetría lo cual es cierto en Γ ($k=0$), los segundos no implican esta condición sino que las banda de conducción y la de valencia tengan el mismo gradiente en el punto k, es decir, tengan pendientes paralelas.

Se obtiene una enorme simplificación en el análisis de los espectros de modulación haciendo una expansión parabólica en series de la variación de la energía en las ecuaciones como se indica a continuación:

$$E_{cv}(k) \cong E_{cv}(k_j^{cv}) + \frac{1}{2} \hbar^2 \left[\frac{(k_x - k_{jx}^{cv})^2}{\mu_{xx}^{cv}} + \frac{(k_y - k_{jy}^{cv})^2}{\mu_{yy}^{cv}} + \frac{(k_z - k_{jz}^{cv})^2}{\mu_{zz}^{cv}} \right] \quad [4.14]$$

Donde μ_{ij} son las masas reducidas.

Si suprimimos todos los índices, y tomamos $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{cvj})$ como la variable relativa al sistema de coordenadas local la ecuación 4.14 se convierte en [28]:

$$E_{cv}(k) \cong E_g + \frac{1}{2} \hbar^2 \left[\frac{k_x^2}{\mu_{xx}} + \frac{k_y^2}{\mu_{yy}} + \frac{k_z^2}{\mu_{zz}} \right] \quad [4.15]$$

Donde la estructura de bandas esta representada localmente por solamente 4 parámetros: La energía E_g y los tres componentes principales del tensor de masa. Para calcular los espectros de modulación podemos escribir la función dieléctrica como una superposición de funciones locales:

$$\varepsilon(E, \Gamma) = \frac{\hat{e}^2 \hbar^2 |\hat{e} \cdot P_{cv}|^2}{\pi^2 m^2 E^2} \int \frac{d^3 k}{E_{cv}(k) - E - i\Gamma} \quad [4.16]$$

Dependiendo del signo de las masas, los puntos críticos pueden clasificarse en cuatro categorías. El punto M_0 corresponde a un punto de mínima energía y todas las masas μ_{ii} (xx, yy, zz) son positivas. M_1 corresponde a un punto silla con una masa negativa y dos positivas. M_2 corresponde a un punto silla con dos masas negativas y una positiva y M_3 es un punto de máxima energía y todas las masas son negativas. De otra parte según el número de masa infinitas el punto crítico adquiere un dimensionalidad que puede ser 1D (dos masa infinitas), 2D (una masa infinita) y 3D (ninguna masa infinita) [29]. En cada caso realizando explícitamente la integral para una, dos y tres dimensiones, se obtiene la $\varepsilon(E, \Gamma)$ en la vecindad del punto crítico [29]:

$$\varepsilon(E, \Gamma) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{Q}{E^2} D_x K_y K_z i^{l-1} (E - E_g + i\Gamma)^{-1/2} .1D \\ \frac{Q}{E^2} D_x D_y K_z i^{l+2} \text{Ln}(E_g - E + i\Gamma) .2D \\ \frac{2\pi Q}{E^2} D_x D_y D_z i^{l-1} (E - E_g + i\Gamma)^{1/2} .3D \end{array} \right\} \quad [4.17]$$

Donde: $Q = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 \pi} |\hat{e} \cdot P_{cv}|$ $D_i = \left(\frac{2|\mu_{ii}|}{\hbar^2} \right)^{1/2}$ Para $i = x, y, z$, Los

$K_i = K_x, K_y$ o K_z son los límites de corte en la zona de Brillouin para puntos críticos (M_0, M_1, M_2, M_3) y l es el tipo de punto crítico el cual es igual al número de masas negativa μ_{ii}

La ecuación anterior fue escrita en forma compacta por Aspnes como [30]:

$$\varepsilon(E, \Gamma) = A \Gamma^{-n} e^{i\theta} (E - E_g + i\Gamma)^n \quad [4.18]$$

En esta expresión el parámetro n esta ligado a la dimensionalidad del punto critico y puede tomar los valores de $n = -1/2$ para 1D, $n = 0$ para 2D, $n = 1/2$ para 3D y $n = -1$ para niveles de excitones discretos.

4.6 Regímenes

4.6.1 Régimen de campo bajo

Aspnes ha encontrado que cuando el campo eléctrico aplicado (F) es bajo tal que $eFa_0 \ll E_g$, con a_0 la constante de red, el cambio en la función dieléctrica esta relacionado con la tercera derivada de la función dieléctrica no perturbada y esta dado como [30]:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(E, \Gamma, F) - \varepsilon(E, \Gamma, 0) = \Delta\varepsilon(E, \Gamma) = \frac{(\hbar\Omega)^3}{3E^2} \frac{\partial^3}{\partial E^3} [E^2 \varepsilon(E, \Gamma)] \quad [4.19]$$

Donde $\hbar\Omega$ es la energía electro-óptica característica del sistema y esta relacionada con el campo eléctrico intrínseco mediante:

$$\hbar\Omega = \left[\frac{e^2 F^2 \hbar^2}{8\mu_{ll}} \right]^{1/3} \quad [4.20]$$

Si además $|\hbar\Omega| \ll \Gamma$, estamos en régimen de campo bajo.

De la ecuación 4.9 se tiene que (R/R) depende de (ω) y de la ecuación 4.19 (ω) depende de la tercera derivada de (ε) que se obtuvo en la ecuación 4.18. Haciendo las derivadas correspondientes y los procesos algebraicos pertinentes, además de emplear la relación de Euler se tiene la forma de línea para campo bajo empleada en los ajustes de este trabajo. El valor de n empleado fue de $1/2$ que se establece para una transición 3D-M0 que es la que se presenta en el punto crítico E0 para los compuestos CdTe y ZnSe.

$$\frac{\Delta R}{R} = C \left[M^{-5/2} \cos\left(\frac{3\pi}{4} - \frac{5\phi}{2} + \theta\right) - \frac{4}{E} M^{-3/2} \cos\left(\frac{3\pi}{4} - \frac{5\phi}{2} + \theta\right) + \frac{8}{E^2} M^{-1/2} \cos\left(\frac{3\pi}{4} - \frac{5\phi}{2} + \theta\right) \right] \quad [4.21]$$

Donde $M = \sqrt{E_g^2 + \Gamma^2}$ y $\phi = \tan^{-1} \frac{\Gamma}{E - E_g}$ y C : amplitud de la señal

Con el fin de ajustar los espectros experimentales a la expresión teórica es necesario determinar los cuatro parámetros de ajuste de los cuales depende que son E_g , la energía de la transición del punto crítico; la fase θ , está determinada por la asimetría de la señal y se relaciona con el tipo de dimensión del punto crítico así como con inhomogeneidades en el campo interno; el parámetro de ensanchamiento Γ , se determinan por la localización energética de la estructura y sobre todo por el ancho de la forma de línea; la amplitud C , esta relacionada obviamente al elemento de matriz momento, a la masa efectiva y también con posibles interacciones columbianas y contiene información de la simetría de la perturbación [28]. Esta forma de línea se denomina comúnmente *Forma de Línea Lorentziana de Tercera Derivada (TDLF)*.

4.6.2 Régimen de campo medio – Oscilaciones Franz-Keldysh

El régimen de campo medio se presenta cuando $|\hbar\Omega| > \Gamma$ y el campo eléctrico intrínseco del material es elevado. En este caso los espectros de FR exhiben un

comportamiento oscilatorio por encima de la transición fundamental conocido como oscilaciones *Franz Keldysh* (OsFK), [28]. La forma de línea para la transición fundamental en este régimen está descrita por [30]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}[C \exp(i\theta)\Delta\varepsilon(E)] = \text{Re}\left\{\frac{C \exp(i\theta)}{E^2} [G(\eta) + iF(\eta)]\right\} \quad [4.22]$$

Donde:

$$G(\eta) = \pi[Ai'(\eta)Bi'(\eta) - \eta Ai(\eta)Bi(\eta)] + \sqrt{\eta}H(\eta)$$

$$F(\eta) = \pi[Ai'^2(\eta) - \eta Ai^2(\eta)] - \sqrt{-\eta}H(-\eta)$$

$$\eta = \frac{E_g - E + i\Gamma}{\hbar\Omega}$$

$H(\eta)$ es la función escalón, E_g la energía de la transición fundamental, C y θ parámetros de ajuste y Ai , Bi las funciones de Airy de primera y segunda clase, respectivamente.

El comportamiento de las OFK con la temperatura ha sido mostrado teórica y experimentalmente y se ha observado que estas oscilaciones son relevantes a temperaturas cercanas a la ambiente y que desaparecen conforme disminuye la temperatura pues los estados formados por las trampas superficiales se llenan pasivando así el campo eléctrico superficial responsable de su aparición, de tal manera que a bajas temperaturas la forma de línea en los espectros de FR es de tercer derivada.

4.6.3 Otras transiciones

Mediante la técnica de FR puede evidenciarse la presencia de otros tipos de estructuras presentes en la vecindad de la brecha prohibida. Por debajo de la brecha se presentan transiciones ya sea en la banda de impurezas [31] o en estados inducidos por trampas [32]. Las transiciones de las bandas de impurezas se interpretan mejor en la técnica de Fotoluminiscencia pero hay reportes [33] que correlacionan los espectros de FR y FL para CdTe tipo n y lo modelan mediante dos formas de línea excitónica de primera derivada de la función dieléctrica.

La forma de línea de los espectros de FR para dos contribuciones excitónicas puede obtenerse a partir de la primera derivada de la ecuación 4.18, haciendo $n=-1$ se obtiene:

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left[\sum C_j \exp(i\theta_j) (E - E_j + i\Gamma_j)^{-2} \right] \quad [4.23]$$

En la que E_i , Γ_j , C_i , y θ_i son la energía, el parámetro de ensanchamiento, la amplitud y la fase de la j -ésima transición excitónica respectivamente.

Por encima de la brecha se presentan también contribuciones atribuidas al desdoblamiento de la banda de valencia debido al esfuerzo ocasionado por el desacople de red entre la película y el sustrato y por la diferencia de los coeficientes de expansión térmica [8]. Se observa esquemáticamente en la figura 10, que sin la presencia de esfuerzo está presente la transición E_0 que es la fundamental y $E_{0+\Delta_0}$ debida al espín orbita. Con la presencia de esfuerzo se observan las transiciones E_{0^L} debida a los HL, E_{0^H} debida a los HH y $E_{0+\Delta_0}$ al espín-orbita que se modelan por medio de la suma de tres contribuciones de formas de línea de tercera derivada (TDLF) para un punto crítico tridimensional, es decir se emplea la ecuación 4.21.

Capítulo 5

5 Detalles y Resultados Experimentales

5.1 Crecimiento de las Películas por MBE

Epitaxia de haces molecular (MBE): El término epitaxia viene del griego *epi* cuyo significado es sobre y *taxis* que significa orden. Se refiere a procesos de crecimiento ordenado de una película sobre un sustrato que puede ser del mismo material que la película (homoepitaxia) o de diferente material (heteroepitaxia).

Las muestras que se estudian en este trabajo fueron crecidas por epitaxia de haces moleculares (MBE) en el laboratorio de MBE del grupo que dirige el Dr. Isaac Hernández-Calderón en el CINVESTAV-IPN en Mexico por el Dr. Carlos Vargas Hernández director de esta tesis [34]. La figura 16 muestra el equipo MBE Riber 32 P.

La técnica de MBE se basa en la evaporación de materiales en un ambiente de ultra-alto vacío que puede hacer posible el crecimiento de capas atómicas. Debido al ultra-alto vacío, la presión residual es tan baja en estos sistemas que los haces moleculares no encuentran moléculas de gases residuales con los que pueden chocar, asegurando un haz de material que se dirige al sustrato. Las películas se forman a través de reacciones químicas superficiales y el espesor de las mismas se controla con las diferentes densidades de flujo que inciden sobre el sustrato cristalino, el cual es calentado a cierta temperatura para facilitar la movilidad de las especies en su superficie y permitir un mejor crecimiento cristalino.

Los elementos que constituyen la película deseada, se ponen en crisoles pirolíticos de nitruro de boro dentro de una celda de efusión y es necesario que sean materiales de alta purzas. Los flujos que se obtiene en las celdas de efusión están determinados por la presión de vapor del elemento o compuesto y poseen un recorrido libre medio mucho mayor que las dimensiones de la cámara o reactor, indicando que son unos haces libre de colisiones y que van a interactuar directamente sobre la superficie del sustrato para formar una película que tiene la misma estructura cristalina del sustrato. El alto grado de control para interrumpir y continuar el flujo del haz molecular incidente mediante un

obturador mecánico en un tiempo menor al que se toma en crear una capa atómica, ofrece la posibilidad de producir y diseñar estructuras de multicapas complejas con interfaces abruptas.

Para el crecimiento de las muestras de ZnSe/GaAs y CdTe/GaAs se emplearon Cd, Te, Zn y Se a una pureza de 99.9999%, sobre sustratos de GaAs (001) marca Freiberge. Los materiales fueron puestos en las celdas de efusión y se controlaron sus flujos de tal manera que se obtuvieran películas con un espesor nominal de unas cuantas micras (0,5 a 2 μm), los espesores se midieron por reflectividad, como se explica en el anexo A.



Figura 16. Sistema Riber 32P-CINVESTAV-IPN México. Cortesía Dr Carlos Vargas Hernández

Tabla 1. Resumen de las muestras en estudio

No	Muestra	Película *	d_{nominal} (μm)	d_{medido} (μm)	Temperatura de crecimiento	T Q	S T Q	ALE
1	219	CdTe	0,5	0,37	533 K	X		
2	296	ZnSe	2	1,57	325 K	X		
3	367	ZnSe	0,5	0,77	274 K		X	X
4	368	ZnSe	0,5	0,74	277 K	X		X
5	369	ZnSe	0,5	0,79	275 K		X	

*Todas fueron crecidas sobre GaAs. TQ: sustrato con Tratamiento Químico. STQ: Sustrato sin tratamiento Químico. $d_{nominal}$: Espesor nominal. d_{medido} : Espesor medido por reflectividad. ALE: Proceso previo al crecimiento

Durante el crecimiento se cuenta con la técnica RHEED (Difracción de electrones de alta energía) in-situ para monitorear las propiedades físicas y químicas de las películas depositadas. Esta técnica consiste básicamente en un cañón de electrones de alta energía de 10 a 30 KV que son colimados y enviados en un ángulo de 1 a 3° hacia la superficie de la muestra que no es mas que la película semiconductor que se ha crecido o se esta crecido, seguidamente se hace la detección de la señal de electrones reflecto dispersados que impactan en una pantalla fosforescente puesta al otro extremo del cañón de electrones, en ella se produce un patrón de difracción correspondiente a información de la muestra en análisis que consiste en puntos brillante y/o líneas.

Un crecimiento de alta calidad es evidenciado por un patrón de líneas definidas, mientras que un patrón de puntos es indicativo de facetamientos o rugosidades, un patrón de anillos es una huella de una superficie policristalina.

A algunos sustratos empleados se les hizo un tratamiento químico ex-situ con el fin de eliminar óxidos viejos y formar óxidos nuevos que son luego removidos mediante un tratamiento térmico in-situ al ser puestas en el reactor. Para el tratamiento químico se empleó H_2SO_4 en una relación de volumen 3:1:1 para $H_2SO_4:H_2O:H_2O$. El sustrato se lleva a temperaturas de alrededor de 550°C para remover los óxidos de la superficie, esta remoción se verifica al observar un patrón RHEED bien definido y brillante de líneas, cuando esto sucede se procede a disminuir la temperatura, hasta la temperatura de crecimiento donde aun se conservan las características del patrón RHEED. Los patrones RHEED característicos obtenidos para la muestra 2 se presentan en la figura 17.

La figura 17 muestra una reconstrucción 2 x 1 en la dirección (001) que es un indicativo de superficies ricas en selenio. Al inicio del crecimiento desde $t = 0$ hasta $t = 20$ s se muestra un patrón de líneas y puntos, los puntos indican que el crecimiento inicia en forma desordenada y para t superiores a 20 s el crecimiento es ordenado.

5.2 Caracterización óptica por FR

La caracterización óptica de las muestras bajo estudio se llevó a cabo por la técnica de FR descrita en sección 4.3. A las muestras se le tomaron espectros de FR a diferentes temperaturas en un rango comprendido entre 12 y 300 K. El sistema de FR empleado se encuentra en la Universidad del Quindío en el laboratorio de Optoelectrónica y su arreglo esquemático se muestra en la figura 15, consta de una lámpara QTH de 400 W que se opera generalmente a 8 Amperios, la luz de la lámpara va al monocromador TRIAX de triple rendija intercambiable, la rendija empleada en las medidas fue la de 1200 líneas por mm,

la luz que emerge del monocromador es llevada a la muestra mediante un sistema de lentes de cuarzo y la luz reflejada por la misma es detectada por un

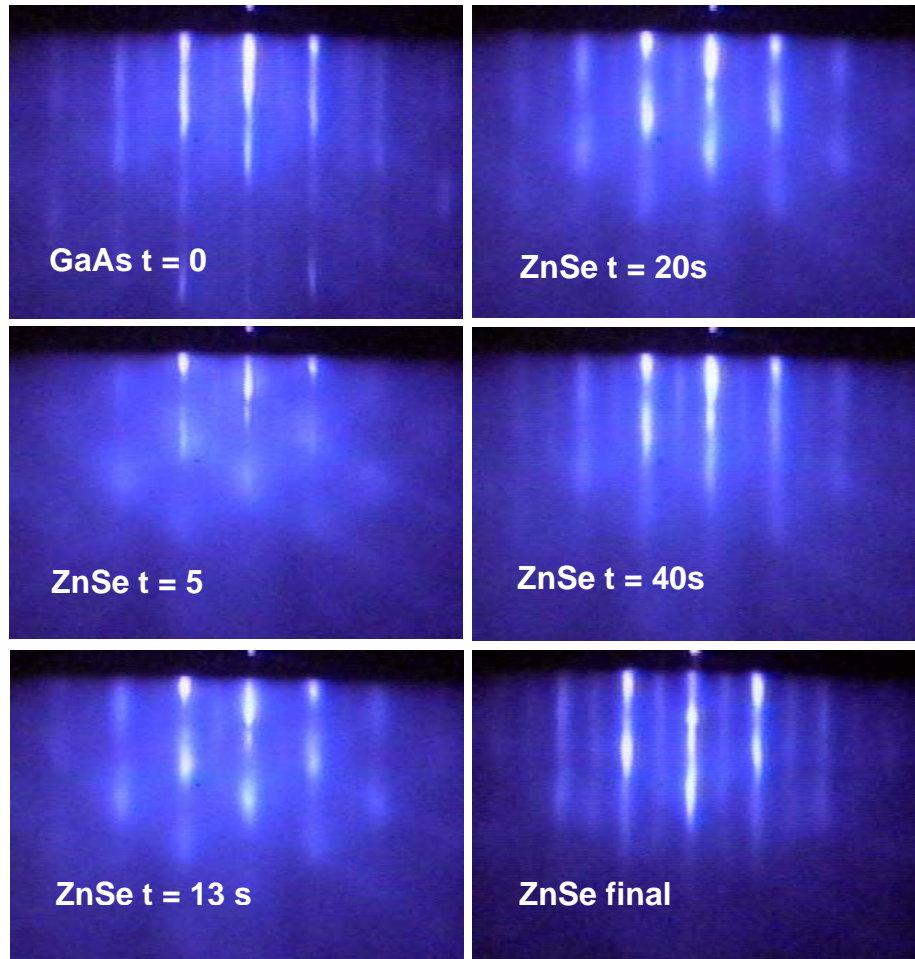


Figura 17. Evolución de los Patrones RHEED para el ZnSe durante los primeros segundos de crecimiento. Cortesía Dr Carlos Vargas Hernández

fotodiodo de (GaAs), de allí es enviada a un amplificador lock-in y un milivoltmetro Kithley. Se empleó un filtro pasa alto (695nm) ubicado a la entrada del detector. Todo el sistema esta automatizado y es controlado a través de un computador mediante un programa hecho en lab-View.

Las medidas se realizaron en un rango de temperaturas comprendido entre 12 y 300 K con el fin de determinar la energía de la transición E_g y poder así realizar un análisis de su variación en función de la temperatura. Para disminuir temperatura se emplea un sistema de refrigeración de He en ciclo cerrado.

5.2.1 Resultados Heteroestructuras CdTe/GaAs

En la figura 18 se muestran los espectros obtenidos a diferentes temperaturas para la muestra 1. Puede observarse la transición fundamental correspondiente al sustrato de GaAs cuyas energía se encuentra entre 1,4180 y 1,5086 eV, datos que concuerdan con la literatura [10]. Puede observarse además la señal correspondiente a la transición fundamental para el CdTe en valores comprendidos entre 1,5094 y 1,5846 eV. Como es claro en todos los espectros la señal de GaAs es de menor intensidad a la de la película de CdTe ya que los fotones que inciden sobre el CdTe, pueden ser absorbidos en gran proporción, algunos re-emitidos y auto-absorbidos y otros llegarán a la interfase CdTe/GaAs, donde modularán la banda del GaAs. El hecho de observarse la señal del sustrato GaAs, habla a favor de la alta calidad de la película de CdTe, ya que también es posible modular la banda, debido a la difusión de PEH generados en la superficie.

Se observa que hay un corrimiento en energía en las transiciones al disminuir la temperatura, lo cual coincide con lo esperado teóricamente [35], ya que al aumentar la temperatura, la brecha prohibida disminuye.

Al ir disminuyendo la temperatura se evidencia la presencia de un pico adicional por encima de la transición fundamental para el CdTe. Como se observan dos transiciones podría pensarse en que una de ellas (la correspondiente a menor energía) se deba a impurezas, pero si fuese así debería ir desapareciendo al aumentar la temperatura, lo que no sucede ya que el pico que disminuye (sin desaparecer de un todo aun a 300 K), es el de mayor energía. Además los dos picos se van acercando cada vez mas uno al otro al ir bajando temperatura, de tal forma que a 12 K se ven mas superpuestos que a otras temperaturas. Por todo lo anterior es importante estudiar la naturaleza de la presencia de estas dos transiciones, lo cual se hará en el siguiente capítulo.

En las tres transiciones presentes se aprecia una estructura que al parecer corresponde a una *Forma de Línea Lorentziana de Tercera Derivada (TDLF)*, y que concuerda al hacer los ajustes.

En la figura 19 se muestran algunos espectros obtenidos variando la longitud de onda del láser modulador. En la tabla 2 se muestran las longitudes de penetración de los dos láseres empleados.

Tabla 2. Longitudes de penetración del láser HeNe

Láser ($\lambda, \text{Å}$)	Energía (eV)	K_{CdTe}	d_{CdTe} (Å)
6328	1,959	1,176	428
5430	2,282	1,649	262

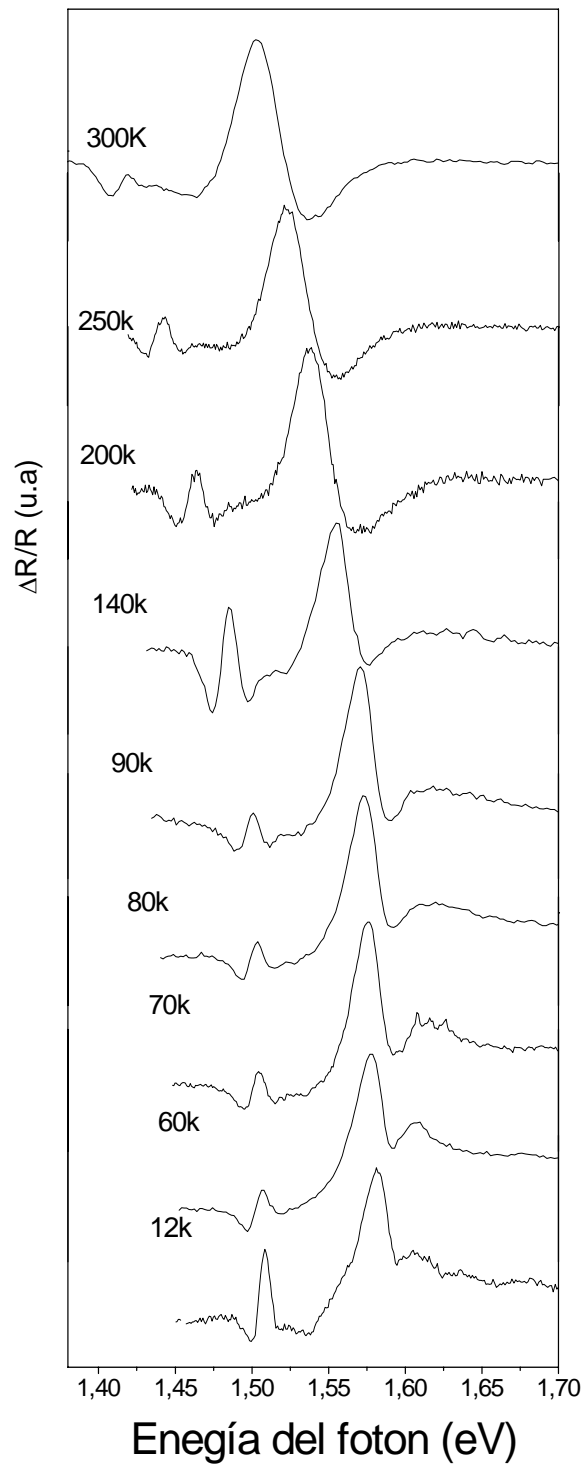


Figura 18. Espectros de FR para CdTe/GaAs en un rango de temperaturas comprendido entre 12 y 300 K

El láser de HeNe 6328 Å penetra más que el 5430 Å esto puede observarse en los espectros c) y d) ya que al penetrar mas modula el sustrato y se observa una mayor intensidad en la señal del GaAs. De igual forma la combinación de los dos láseres permite la modulación tanto de la superficie del CdTe como de la interfase. Es posible modular la interfase a pesar de que la longitud de penetración es pequeña comparada con el espesor de la película (0,5µm), esto se debe a que la calidad de la misma permite difusión de los portadores de CdTe al GaAs donde recombinan.

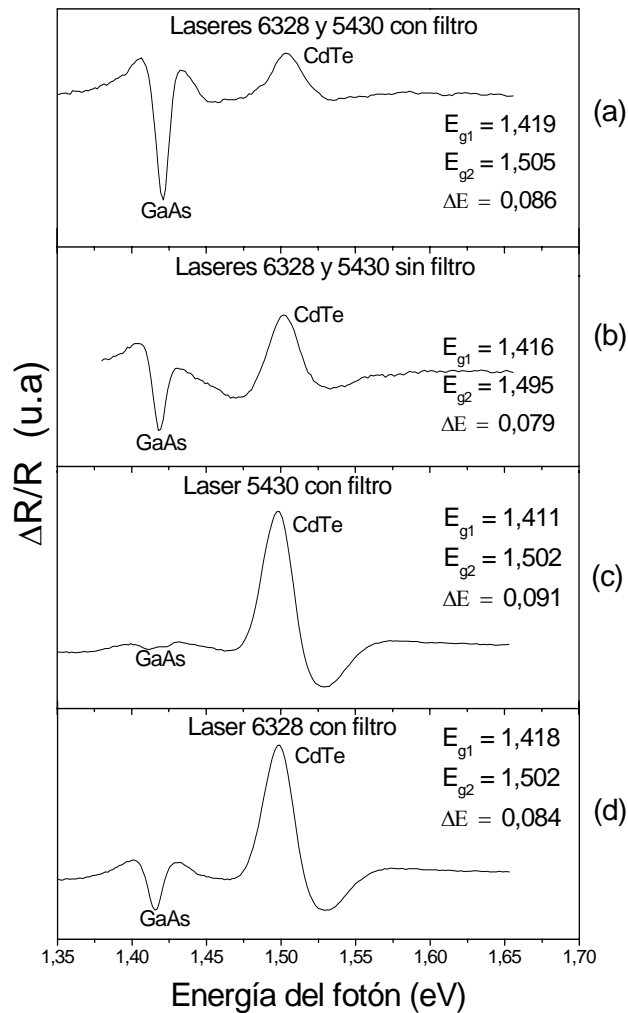


Figura 19. Espectros de FR para CdTe a 300 K variando la longitud de onda del láser modulador

Cuando se emplean los láseres 6328 y 5430 Å cuyos pulsos de excitación están desfasados 180 grados uno respecto del otro, es posible seleccionar la región que se desea modular, como se ilustra en la figura 20 estamos modulando la región de la interfase entre el CdTe y el GaAs, haciéndose más importante la señal del

GaAs. La función del filtro de densidad neutra es la de compensar las intensidades.

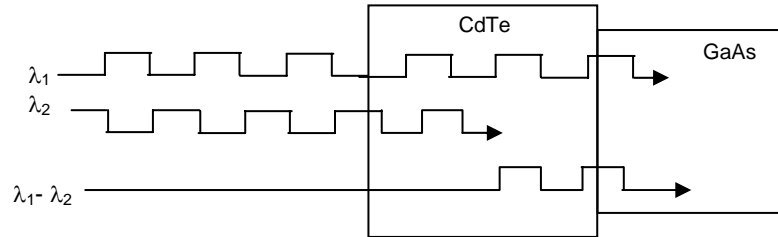


Figura 20. Modulación de la interfase con dos láseres desfasados 180°

5.2.2 Resultados Heteroestructuras ZnSe/GaAs

En la figura 21 se muestran los espectros obtenidos para la muestra 2 variando temperatura y empleando un láser de HeCd 3250 Å. La medida fue bastante complicada ya que se empleó un detector de baja sensibilidad en la región ultravioleta (Ver anexo B). Puede observarse el corrimiento esperado en la energía de la transición fundamental al ir disminuyendo temperatura.

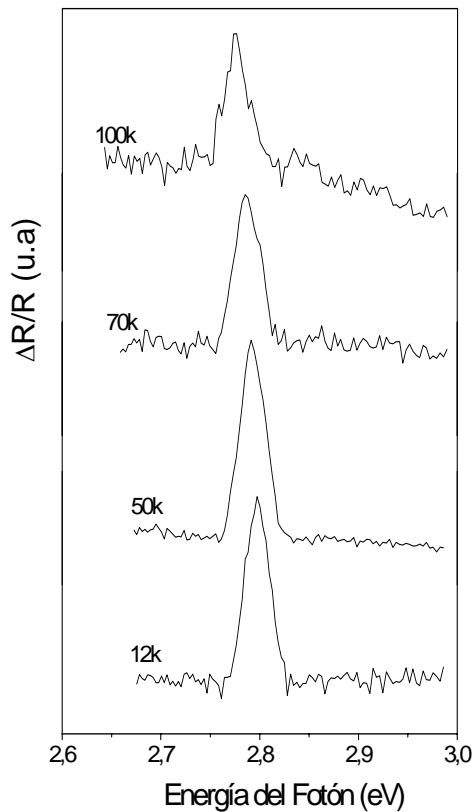


Figura 21. Recopilación de los espectros experimentales de FR para el ZnSe

En las figuras 22 y 23 se presenta un resumen de los espectros obtenidos para las otras muestras de ZnSe/GaAs tomados a temperatura ambiente. A las muestras 3 y 4 se les hizo un proceso de ALE que consiste en abrir la celda de Zn por un tiempo, posteriormente se cierra esta y se abre la de Se, continuando así por 30 ciclos, a la muestra 5 no se le realizó. A las muestras 3 y 5 no se le realizó tratamiento químico al sustrato previo al crecimiento, a la muestra 4 si se le hizo dicho tratamiento. Los espectros se tomaron empleando láseres de HeNe y de HeCd con diferentes longitudes de onda como fuente de modulación. El objetivo de estos crecimientos es observar la influencia de las condiciones iniciales de la superficie del sustrato sobre la película crecida de ZnSe.

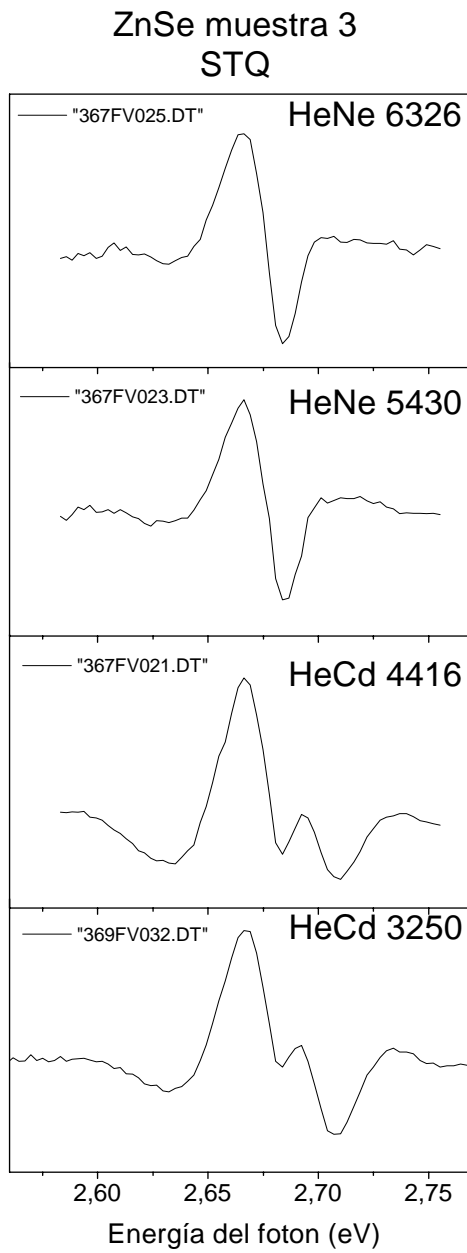


Figura 22. Espectros muestra 3 a 300 K

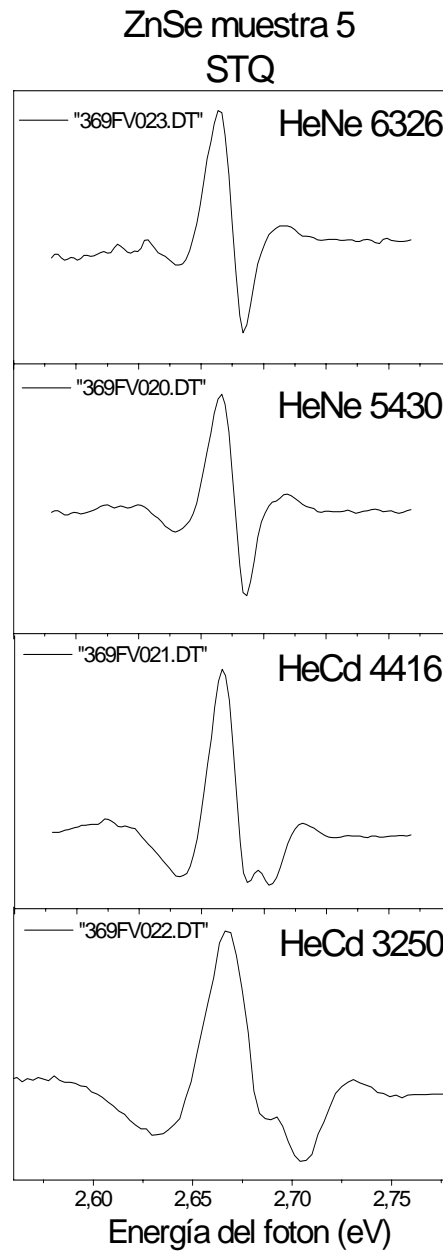


Figura 23. Espectros muestra 5 a 300 K

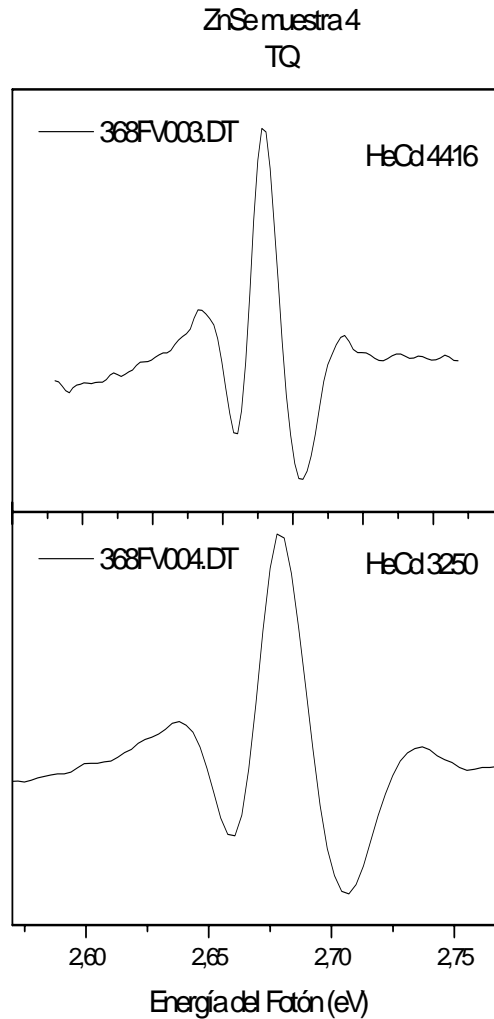


Figura 24. Espectros muestra 4 a 300 K

Es importante observar que el láser 6328 \AA de HeNe tiene una energía de $1,959 \text{ eV}$ y la brecha prohibida del ZnSe es $2,722 \text{ eV}$ pero observamos que se puede modular las bandas del ZnSe. Esto es debido a que cuando modulamos la interfase ZnSe/GaAs, se produce el PEH en el GaAs que difunde hacia la interfase y así modulando las bandas del GaAs se modulan las bandas del ZnSe. Esto nos indica que la señal del ZnSe obtenida con el láser 6328 \AA es proveniente de la interfaz. A medida que la longitud de onda del láser modulador disminuye, la penetración es menor y aparece como segunda señal la proveniente de la superficie, esta señal aparece a energías mayores indicando que la superficie del ZnSe se encuentra sometida a un menor esfuerzo que la interfase. En la figura 24 se observa una segunda señal que no es tan evidente como en las figuras 22 y 23, es un indicativo de que el tratamiento químico desordenó la superficie del GaAs y el acople con la película de ZnSe implica un menor esfuerzo.

Capítulo 6

6 Análisis de Resultados

6.1 Análisis de Resultados para CdTe/GaAs

6.1.1 Análisis de esfuerzos

Como se planteó en el capítulo anterior al bajar la temperatura se evidencia la presencia de unas transiciones por encima de la brecha para la muestra de CdTe/GaAs, se discutió además que no pueden ser transiciones excitónicas debidas a impurezas. Estas transiciones deben corresponder al desdoblamiento de la banda de valencia al levantarse la degeneración debido al esfuerzo que se presenta en las películas ya que cambia la simetría de cúbica a tetragonal. Este esfuerzo se debe tanto al desacople de red como a la diferencia en los coeficientes de expansión térmico de ambos materiales. El desacople de red entre el CdTe y el substrato GaAs es del 14,7% a temperatura ambiente presentándose un esfuerzo compresivo en la película de CdTe/GaAs. La deformación unitaria que experimenta la película es:

$$a_{CdTe} = 6,478 \text{ \AA} \qquad a_{GaAs} = 5,653 \text{ \AA}$$

$$\varepsilon_l = \frac{5,653 - 6,478}{6,478} = -0,1273$$

El comportamiento de los coeficientes de expansión térmica en función de la temperatura empleados se muestra en la figura 25. Los valores empleados se tomaron de los datos reportados por Soma et all [36] para GaAs y por James Steve Browder and Stanley S.Ballard [[37],[38]], para muestras microcristalinas de CdTe. Se evidencia un comportamiento particular ya que se presentan algunos cruces entre ambos.

La deformación debida a los coeficientes de expansión térmica puede calcularse a partir de la ecuación 3.7 descrita en la sección 3.3, haciendo ajustes polinomiales a los coeficientes de expansión experimentales y teniendo en cuenta que la temperatura de crecimiento fue de 260 °C. Dicha deformación se muestra en la figura 26.

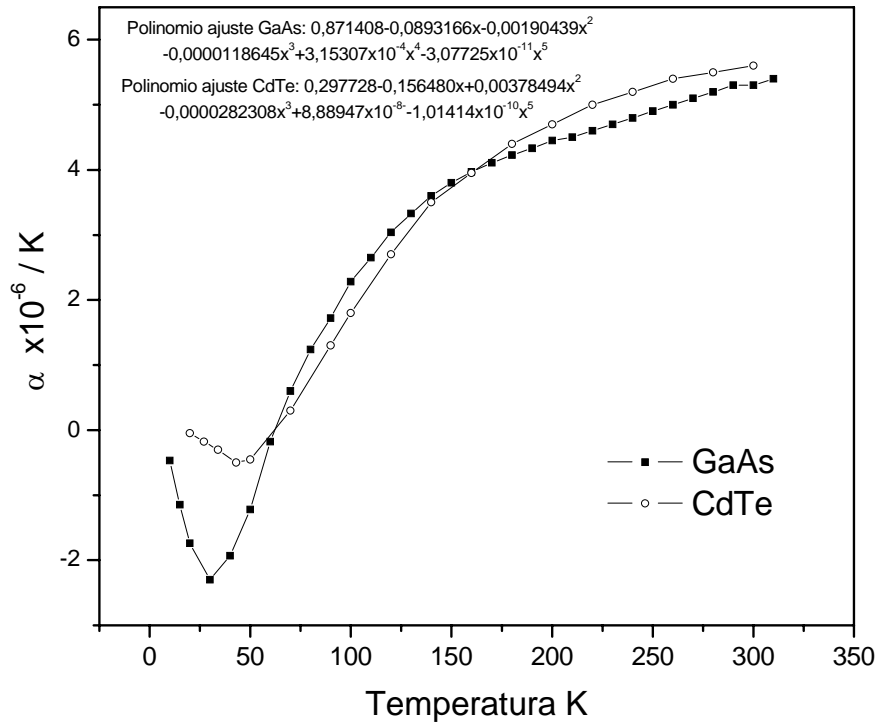


Figura 25. Coeficientes de Expansión térmica Para CdTe y GaAs

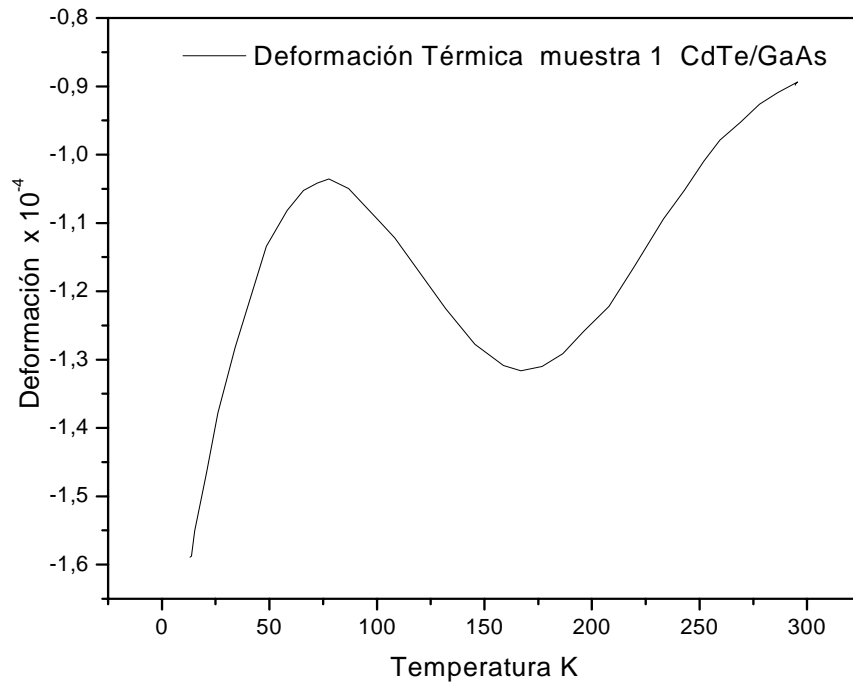


Figura 26. Esfuerzo por diferencia en los coeficientes de expansión térmica para CdTe/GaAs

Se presenta un esfuerzo compresivo que varía entre $-0,9 \times 10^{-4}$ y $-1,6 \times 10^{-4}$, la variación es relativamente pequeña ya que la diferencia entre los coeficientes de expansión no es muy grande. De 300 a 160 K el esfuerzo va en aumento, de allí hasta 63 K disminuye un poco ya que α_{CdTe} es mayor que α_{GaAs} en este rango y a partir de este valor continua acentuándose el efecto compresivo sobre la película hasta 12 K.

El esfuerzo total es por tanto compresivo y pueden presentar variaciones dependiendo del comportamiento de las constantes de red con la temperatura

Para encontrar la deformación experimental a partir de las energías obtenidas en los ajustes de los espectros de FR puede procederse así:

Para cada banda se tiene que:

$$E_g(HH) = E_g + \Delta E_{HH} \quad \text{y} \quad E_g(HL) = E_g + \Delta E_{HL} \quad [4.24]$$

Restando las dos expresiones anteriores se obtiene:

$$E_g(HH) - E_g(HL) = \Delta E_{HH} - \Delta E_{HL} \quad [4.25]$$

Tanto el ΔE_{HH} como ΔE_{HL} están dados por las expresiones 3.9 de la sección 3.3.2 y dependen del esfuerzo en forma lineal. La expresión para su diferencia es:

$$\Delta E_{HH} - \Delta E_{HL} = \frac{3}{2} b \left(\frac{C_{12} + 2C_{11}}{C_{11}} \right) \varepsilon \quad [4.26]$$

Reemplazando en (4.25):

$$E_g(HH) - E_g(HL) = \frac{3}{2} b \left(\frac{C_{12} + 2C_{11}}{C_{11}} \right) \varepsilon \quad [4.27]$$

De donde se obtiene una expresión para el esfuerzo en función de la temperatura.

La diferencia $E_g(HH)$ y $E_g(HL)$ se toma de los ajustes realizados con 3-TDFL, el potencial de deformación b se toma como constante y se considera una variación lineal de los módulos C_{11} y C_{12} tomando los valores reportados a 77 y 298 K [39]. La función obtenida para el esfuerzo experimental teniendo en cuenta las consideraciones antes mencionadas se muestra en la figura 27.

Puede observarse un esfuerzo compresivo que varía entre -1×10^{-3} y -6×10^{-3} y es un orden de magnitud mayor al esfuerzo térmico calculado. Lo anterior indica que aunque se ha sobrepasado por mucho el espesor crítico que es de 6 a 7 Å, mientras el de la película es de $0,37\mu\text{m}$, el esfuerzo por desacople de red sigue presentándose y es importante en esta película. Según lo reportado por M. S. Han, T. W. Kang y T. W. Kim [40], las películas de CdTe/GaAs se encuentran bajo esfuerzo compresivo para espesores hasta de $2 \mu\text{m}$ que es cuatro veces mayor al espesor de la película en estudio.

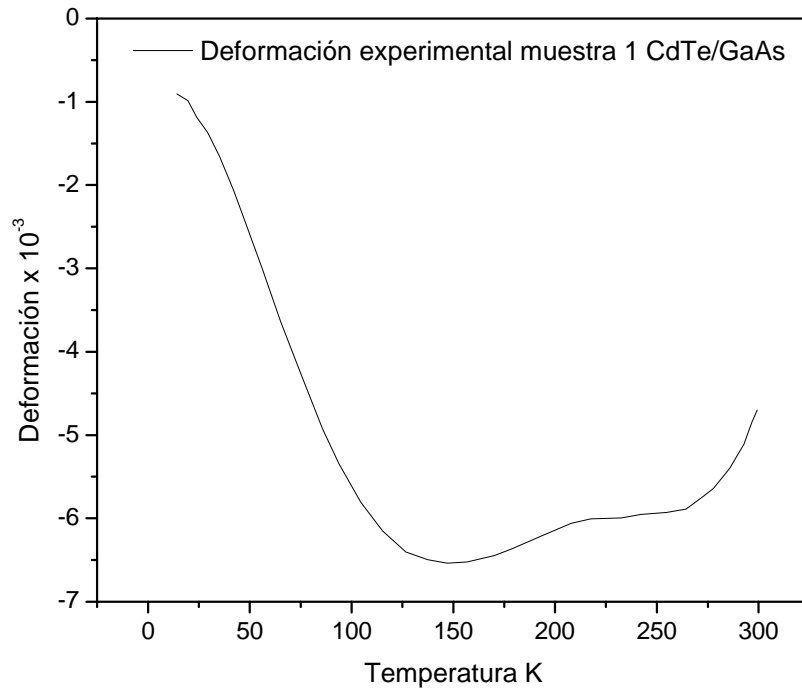


Figura 27. Esfuerzo Experimental para la muestra 1 de CdTe/GaAs

6.1.2 Dependencia de E_g con la temperatura

En el capítulo anterior se estableció que la forma de línea de los espectros de FR para las muestra bajo estudio es la de tercera Derivada (TDFL), por ello se emplea la forma de línea planteada en la sección 4.6.1 para realizar los ajustes.

En la figura 28 se muestra un ajuste a 250 K empleando dos contribuciones de tercera derivada (2-TFLD) debidas a las transiciones fundamentales para el GaAs y el CdTe y empleando tres contribuciones (3-TDFL) debidas a la transición fundamental para el GaAs y a las de HH y HL para el CdTe. Como puede observarse en la Tabla 3, los valores del coeficiente de correlación r^2 fueron de 0,9429 y 0.9876 respectivamente, el ajuste es mucho mejor con las tres contribuciones, lo mismo sucede a 300 K, lo cual nos muestra que aun a temperatura ambiente la película se encuentra bajo esfuerzo térmico. Esto puede

explicarse ya que la película se creció a una temperatura de 260°C y al llevarla a temperatura ambiente sufre un esfuerzo compresivo que se evidencia cada vez más al bajar temperatura, debido a la diferencia de los coeficientes de dilatación térmica.

Por lo anterior se hicieron todos los ajustes empleando tres contribuciones de tercera derivada y se muestran en la figura 29 a través de las líneas rojas, los puntos son los datos experimentales. En la tabla 4 se resumen los resultados obtenidos en los ajustes para las tres transiciones fundamentales.

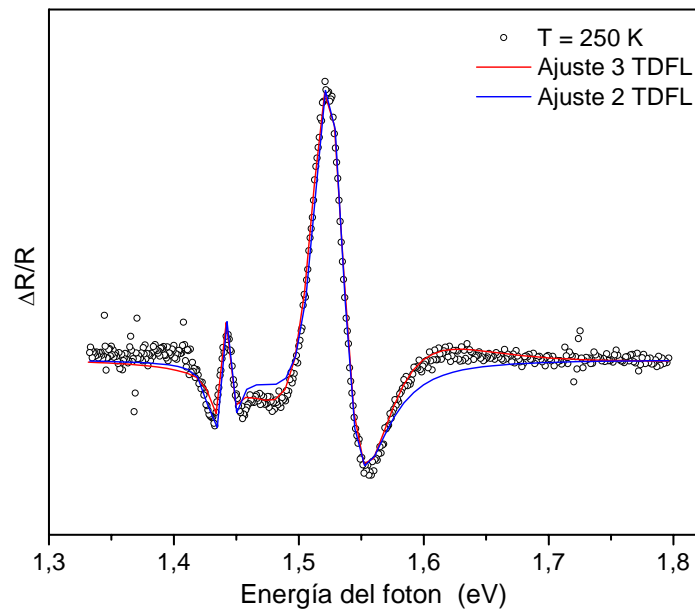


Figura 28. Ajuste con 2-TDFL y 3 TDFL para $T = 250$ K

Tabla 3. Valores de los ajustes con 2-TDFL y 3-TDFL par la muestra 1 a $T = 250$ K

Ajuste	E_{g1}	Γ_1	E_{g2}	Γ_2	E_{g3}	Γ_3	r^2
2-TDLF	1,4390	0,0052	1,5276	0,0278	---	---	0,9429
3-TDLF	1,4373	0,0089	1,5274	0,0313	1,5538	0,0933	0,9876

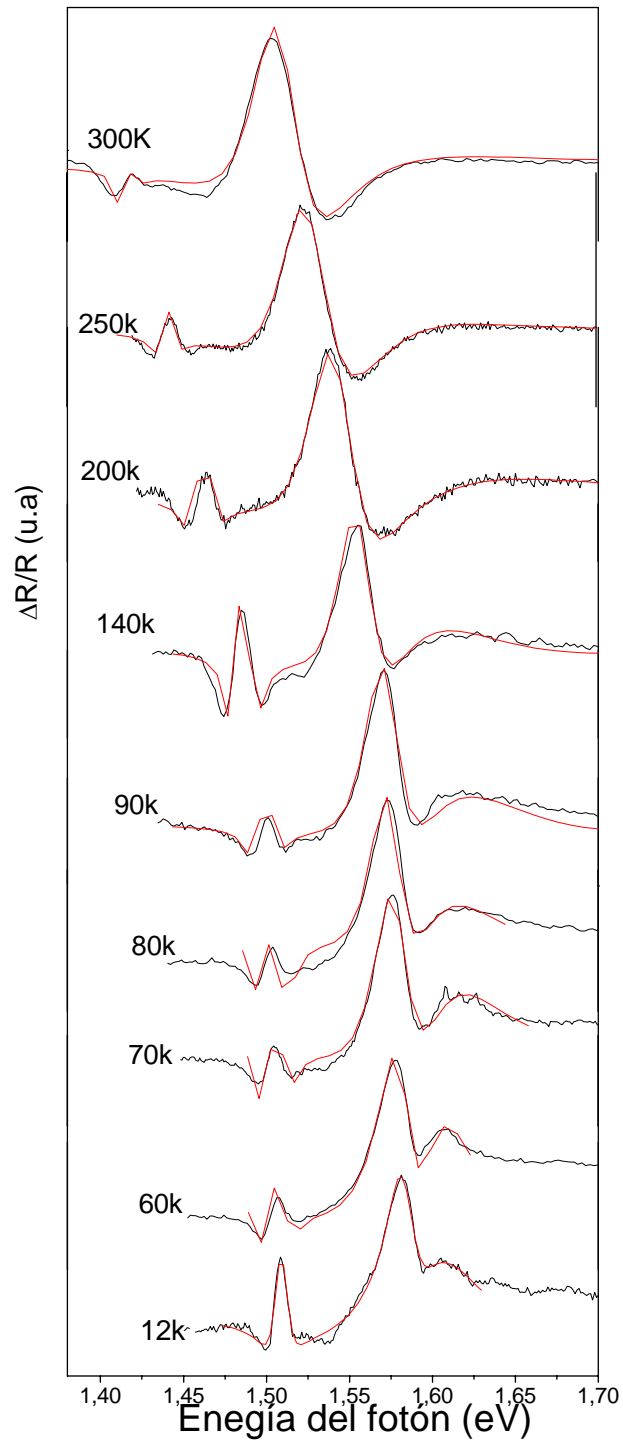


Figura 29. Espectros experimentales CdTe y sus respectivos ajustes con 3 – TDFL

Tabla 4. Energía de la transición fundamenta vs temperatura obtenida en los ajustes de la muestra 1.

Temperatura (K)	E_g GaAs (eV)	E_g CdTe HH (eV)	E_g CdTe HL (eV)
300	$1,4180 \pm 10E-4$	$1,5094 \pm 2E-4$	$1,5300 \pm 11E-4$
250	$1,4373 \pm 3E-4$	$1,5274 \pm 1E-4$	$1,5538 \pm 11E-4$
200	$1,4599 \pm 3E-4$	$1,5429 \pm 1E-4$	$1,5701 \pm 21E-4$
140	$1,4810 \pm 3E-4$	$1,5560 \pm 3E-4$	$1,5850 \pm 17E-4$
90	$1,4992 \pm 7E-4$	$1,5722 \pm 2E-4$	$1,5950 \pm 11E-4$
80	$1,5024 \pm 18E-4$	$1,5733 \pm 5E-4$	$1,5930 \pm 15E-4$
70	$1,5044 \pm 12E-4$	$1,5783 \pm 3E-4$	$1,5962 \pm 9E-4$
60	$1,5059 \pm 11E-4$	$1,5804 \pm 4E-4$	$1,5947 \pm 6E-4$
12	$1,5086 \pm 1E-4$	$1,5846 \pm 2E-4$	$1,5864 \pm 3E-4$

En la parte correspondiente al sustrato de GaAs, los ajustes arrojaron valores de E_g entre (1.4180 y 1.5086 eV). Al realizar el análisis de la variación de E_g vs temperatura empleando las expresiones descritas en la sección 3.4 que son: la de Varshni (Ecuación 3.1), O. Donnell (Ecuación 3.2) y Viña (Ecuación 3.3) se obtienen resultados que concuerdan con la literatura. Las curvas ajustadas con estos modelos se muestran en la figura 30 y los parámetros obtenidos se resumen en la tabla 6.

Igualmente para el CdTe se realizó el análisis de la variación de la energía tanto de HH como HL empleando los mismos modelos, los resultados se resumen en las figuras 31 y 32 y en la tabla 7. De los valores de temperatura del fonón promedio obtenidos con el modelo de Viña se hallan los valores de la energía del mismo mediante $K_B\theta$, los cuales concuerdan con los obtenidos en el modelo de O. Donnell (hw_p), como se resume en la tabla 5.

Tabla 5. Energía promedio del Fonón

	Viña θ (K)	$K_B\theta$ (meV)	O. Donnell hw_p (meV)
GaAs	207 ± 14	$17,8 \pm 1,2$	$17,87 \pm 1,19$
CdTe HH	$125 \pm 27,5$	$10,77 \pm 2,37$	$10,80 \pm 2,36$
CdTe HL	$206 \pm 15,6$	$17,8 \pm 1,3$	$19,24 \pm 2,37$

Se observa un mayor valor de E_g con el modelo de Varshni que con los demás. Este es un fenómeno reconocido en la literatura, estos valores son mayores a los experimentales y a los predichos por los otros modelos, a consecuencia de que en ese rango la variación de energía esta influenciada principalmente por efectos de la expansión térmica de la red y en menor medida por la interacción electrón - fonón.

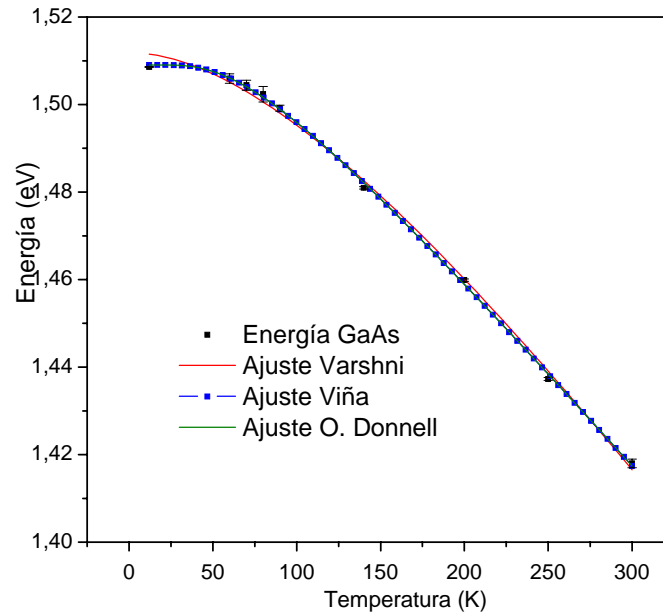


Figura 30. Energía vs Temperatura GaAs

Tabla 6. Parámetros de ajuste para el GaAs empleando los tres modelos.

Varshni		
Parámetro	Este trabajo	Referencia [10]
E_0 (eV)	$1,5119 \pm 0,0015$	1,519
α (meV/K)	$0,58 \pm 0,1$	0,54
β (K)	252 ± 94	204
r^2	0,9973	----
O. Donnell Referencia [6]		
E_0 (eV)	$1,5091 \pm 0,0007$	1,521
S	$2,548 \pm 0,063$	3,00
hw (meV)	$17,87 \pm 1,19$	26,7
r^2	0,9995	-----
Viña Referencia [41]		
E_0 (eV)	$1,5091 \pm 0,0007$	1,5169
EB (eV)	$0,0455 \pm 0,0041$	$0,0597 \pm 0,0074$
θ (K)	207 ± 14	241 ± 7
r^2	0,9995	-----

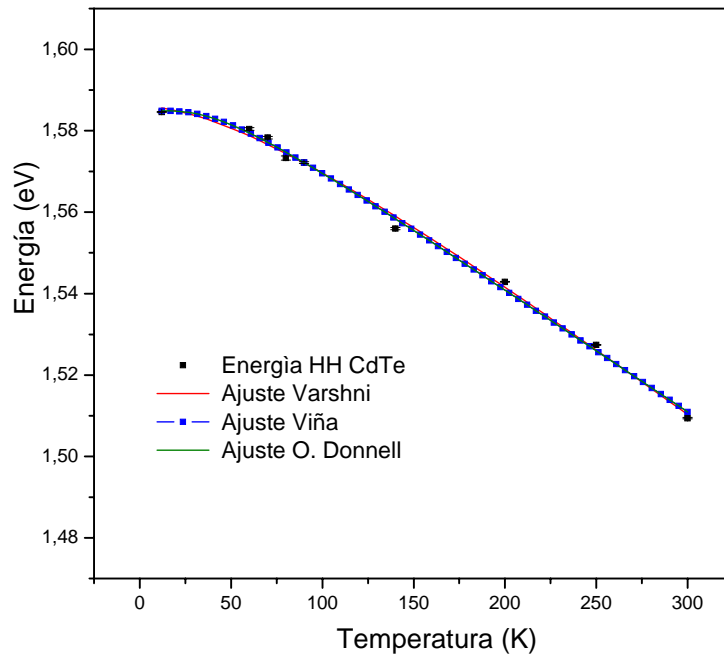


Figura 31. Energía vs Temperatura CdTe HH

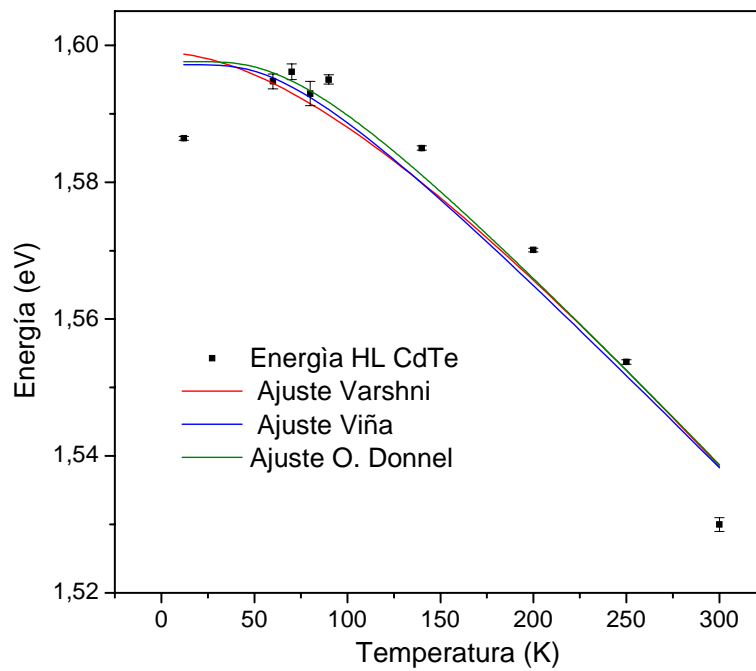


Figura 32. Energía vs Temperatura CdTe HL

La banda de huecos livianos es más sensible a los esfuerzos y su cambio relativo es mayor que para los huecos pesados. Por ello la curva de HL no ajusta adecuadamente con los tres modelos, esto hace necesario un análisis teórico más adecuado que considere que los HL y los HH sufren diferentes corrimientos relativos.

Tabla 7. Parámetros de ajuste para el CdTe empleando los tres modelos

Varshni			
Parámetro	CdTe HH	CdTe HL	Referencia [42]
E ₀ (eV)	1,5856 ± 0,0017	1,5989 ± 0,0039	1,602 ± 0,04
α(meV/K)	0,35 ± 0,04	0,36 ± 0,03	0,46 ± 0,07
β(K)	111 ± 48	221 ± 58	160,1
r ²	0,9962	0,9270	-----
O. Donell			Referencia [43]
E ₀ (eV)	1,5849 ± 0,0017	1,5973 ± 0,0027	1,608
S	1,7716 ± 0,0766	1,732 ± 0,162	1,68
hw(meV)	10,8 ± 2,36	19,24 ± 2,37	5,8
r ²	0,9967	0,9423	----
Viña			
E ₀	1,5849 ± 0,0017	1,5972 ± 0,0031	
EB	0,0191 ± 0,0049	0,0295 ± 0,0020	
θ (K)	125 ± 27,5	206 ± 15,6	
r ²	0,9967	0,9490	

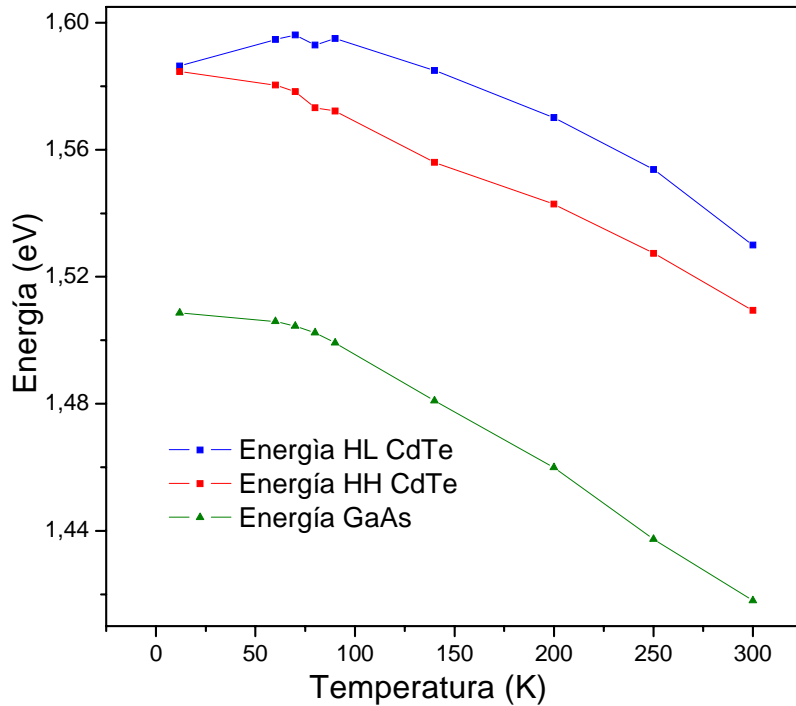


Figura 33. Energía vs Temperatura CdTe HL, HH Y GaAs

En la figura 33 se han recopilado los datos de energías vs temperatura obtenidas en los ajustes, como puede observarse el ΔE entre HH y HL es aproximadamente constante entre 150 300 K y de allí hasta 12 K disminuye progresivamente hasta hacerse casi cero.

6.2 Análisis de Resultados para ZnSe/GaAs

6.2.1 Análisis de esfuerzos

Para la muestra 2 de ZnSe/GaAs se tiene un desacople de red del 2,66% a temperatura ambiente presentándose un esfuerzo compresivo.

$$a_{ZnSe} = 5,668 \text{ \AA} \quad a_{GaAs} = 5,653 \text{ \AA}$$

$$\varepsilon_l = \frac{5,653 - 5,668}{5,668} = -0,002646$$

También hay una deformación debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica, en la figura 34 se muestran datos experimentales para los coeficientes, los valores empleados para el ZnSe son los reportados por James Steve Browder [37]. Puede observarse un comportamiento muy diferente al del

CdTe ya que solo hay un cruce entre ellos, la diferencia entre los coeficientes va disminuyendo hasta cruzarse en un valor de 40 K.

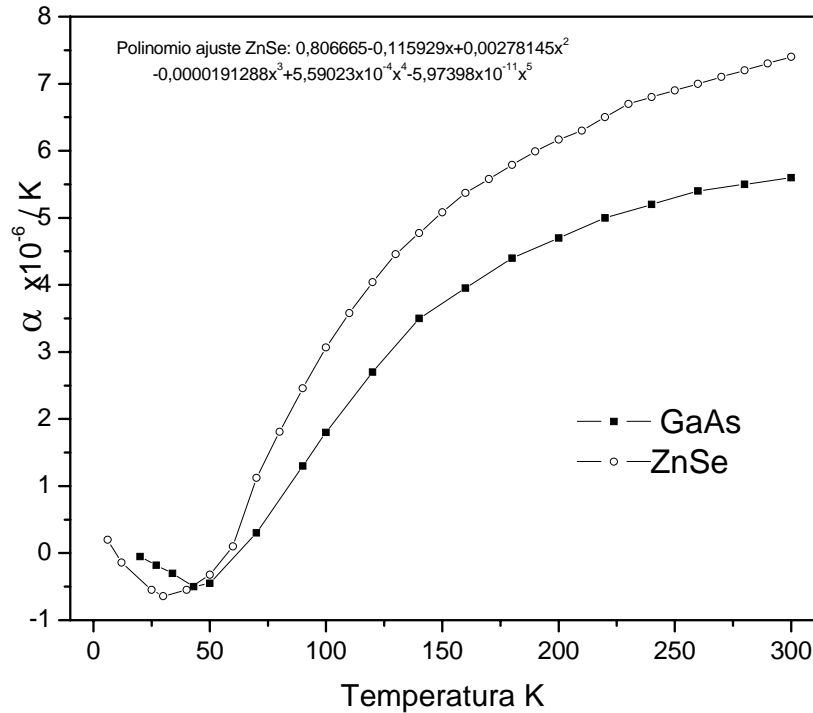


Figura 34. Coeficientes de Expansión térmica Para ZnSe y GaAs

El esfuerzo térmico puede calcularse a partir de la ecuación 3.7 de la sección 3.3.1, la función obtenida se muestra en la figura 35.

El esfuerzo es de tensión y varía en un rango entre $2,5 \times 10^{-4}$ y $1,8 \times 10^{-3}$. De 300 a 40 K va en aumento y de allí hasta 12 K disminuye un poco ya que α_{GaAs} es mayor al α_{ZnSe} en este rango.

Puede pensarse que ya que el esfuerzo es por un lado de compresión (debido al desacople de red) y por otro de tensión (debido a la expansión térmica) y ambos son del mismo orden de magnitud, se anulen de tal forma que el esfuerzo total sea prácticamente cero y no cause un desdoblamiento en la banda de valencia. Esto puede apreciarse en los espectros de FR donde solo se observa una transición bien definida.

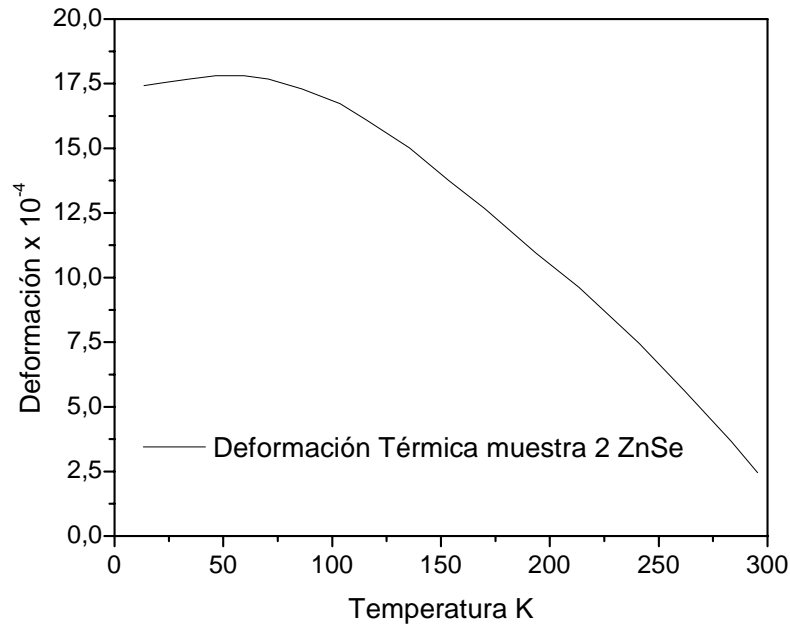


Figura 35. Deformación debida a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica para ZnSe/GaAs

6.2.2 Dependencia de E_g con la temperatura

En la figura 36 se muestran los espectros de ZnSe/GaAs ajustados mediante una contribución de forma de línea de tercera derivada, es de anotar que debido a la baja sensibilidad del detector (Ver anexo B) en la región de ultravioleta la señal presenta mayor ruido que con las muestras de CdTe. En la tabla 8 se resumen los valores de energía obtenidos en los ajustes, los cuales presentan una menor energía a mayores temperaturas como se espera teóricamente [35].

Tabla 8. Energía de la transición fundamental vs temperatura obtenida en los ajustes de la muestra 2.

Temperatura (K)	E_g ZnSe (eV)
100	$2,7751 \pm 8E-4$
70	$2,7847 \pm 5E-4$
50	$2,7916 \pm 3E-4$
12	$2,7963 \pm 5E-4$

En la figura 37 se muestra la energía de la transición fundamental vs temperatura ajustada mediante los modelos de Viña, Varshni y O.Donnel, los valores obtenidos se resumen en la tabla 9. Al igual que en la muestra 1 la energía del fonón promedio con los modelos de viña ($7,76 \pm 0,47$ meV) y O.Donnel ($7,77 \pm 0,47$ meV) coinciden.

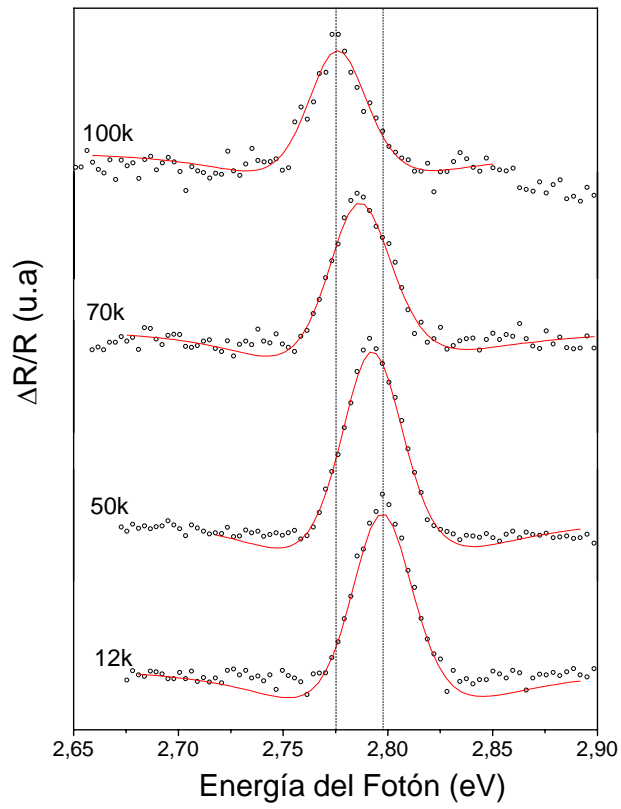


Figura 36. Espectros experimentales ZnSe y sus respectivos ajustes con TDFL

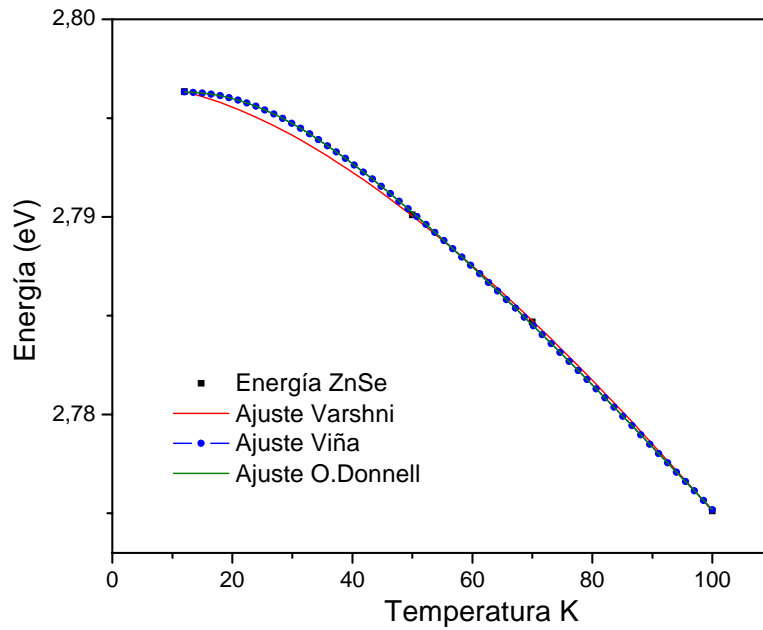


Figura 37. Energía vs Temperatura ZnSe

Tabla 9. Parámetros de ajuste para el ZnSe empleando los tres modelos

Varshni			
Parámetro	Este trabajo	Referencia	
		[44]	[45]
Ego (eV)	$2,7968 \pm 1E-4$	$2,82 \pm 0,005$	$2,825 \pm 0,002$
α (meV)	$0,54 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,01$	$0,67 \pm ,05$
β (K)	$150,7 \pm 11,5$	295 ± 35	270 ± 90
r^2	0,9999	----	
O. Donnell		Referencia [43]	
Ego (eV)	$2,7963 \pm 2E-4$	2,818	
S	$1,9886 \pm 0,064$	3,12	
hw_p (meV)	$7,77 \pm 0,47$	15,1	
r^2	0,9998	-----	
[44]		Viña Referencia [46]	
Ego (eV)	$2,7963 \pm 2E-4$	2,8243	$2,800 \pm 0,0055$
EB(eV)	$0,0155 \pm 0,0014$	0,0516	$0,073 \pm 0,004$
θ (K)	$90,0 \pm 5,5$	209	260 ± 10
r^2	0,9998	-----	----

6.2.3 Análisis de las películas sobre sustratos con y sin tratamiento químico

A las muestras 3, 4 y 5 se les realizaron medidas con diferentes láseres que dan información dependiendo de su penetración. En la tabla 10 se especifican las longitudes de penetración de cada láser empleado. Los espectros con los respectivos ajustes para estas muestras están en las figuras 38, 39 y 40. El láser de HeNe en comparación al de HeCd debe penetrar más por tener una longitud de onda mayor. Para los dos láseres de HeNe la energía es menor a la energía de la transición fundamental para el ZnSe (2,7 eV), por tanto debe estar modulando la interfase, esto es posible ya que la energía del GaAs es de 1,42 eV. El láser de HeCd penetra menos y se tendrá la modulación de la superficie (película de ZnSe), es por ello que se observa en la señal de FR para las tres

muestras una nueva transición permaneciendo la anterior. Por ello los ajustes se hicieron con dos contribuciones de forma de línea de tercera derivada (2-TDFL) que dan cuenta de la señal correspondiente a la interfase y a la superficie respectivamente.

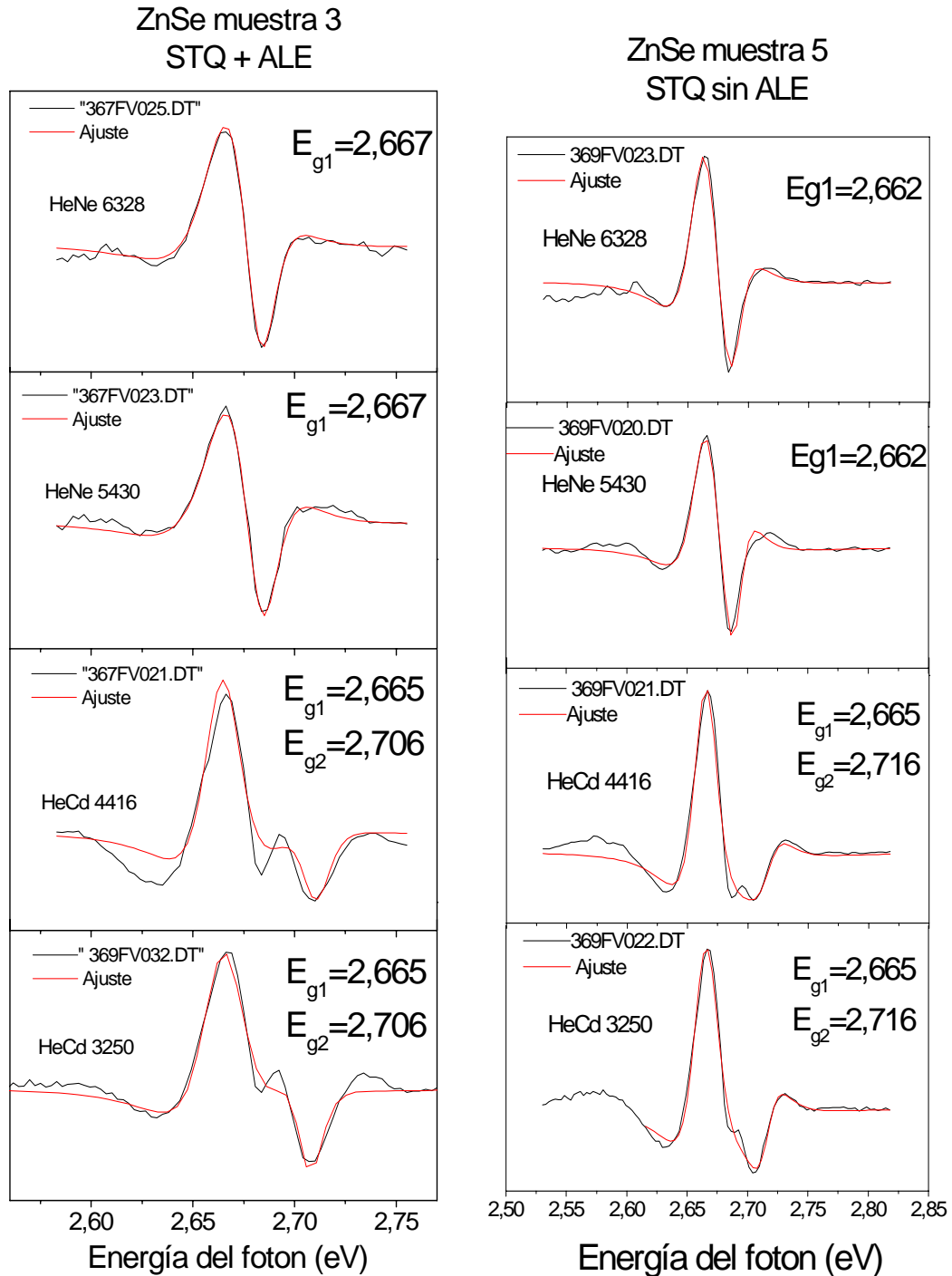
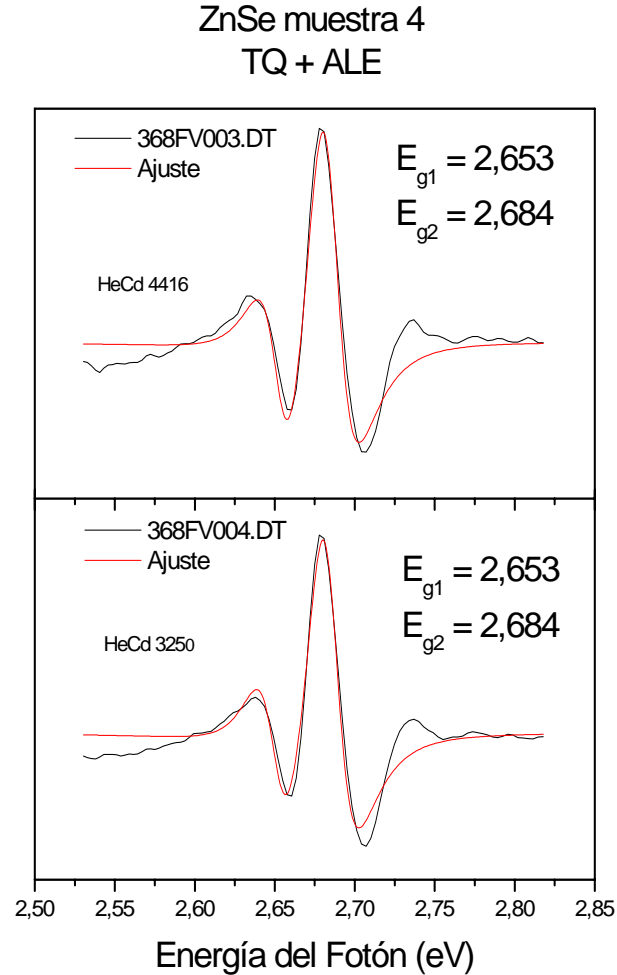


Figura 38. Espectros muestra 3 ajustada **Figura 39.** Espectros muestra 5 ajustada

**Figura 40.** Espectros muestra 4 ajustada

La señal a alta energía es proveniente de la superficie y posee un esfuerzo menor que la interfase esto es un indicativo de que aunque el espesor de la película $0,74 \mu\text{m}$ es mayor que el espesor crítico, la muestra presenta inhomogeneidad del esfuerzo en función de la dirección de crecimiento como se ilustra en la figura 41.

Tabla 10. Longitud de penetración de los diferentes láseres

Láser ($\lambda, \text{Å}$)	Energía (eV)	k_{ZnSe}	d_{ZnSe} Å	k_{GaAs}	d_{GaAs} Å
6328	1,959	----	---	0,19	2650
5430	2,283	----	---	0,31	1394
4416	2,808	0,16	2200	1,46	240
3250	3,815	0,53	490	2,00	129

Como el coeficiente de dilatación térmica del ZnSe es mayor que del GaAs (Ver figura 34), cuando la temperatura de medición es menor que la temperatura de crecimiento, la película de ZnSe trata de disminuir el tamaño a una razón mayor que el GaAs, esto hace que el GaAs realice un esfuerzo de tensión sobre el ZnSe.

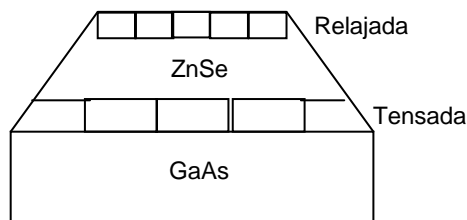


Figura 41. Modelo de esfuerzos en las películas de ZnSe/GaAs

Los valores de energía obtenidos son menores en la interfase, esto se debe a que allí las películas se encuentran en tensión. Los valores de E_g mayores indican que son medidas de una zona donde la influencia de los esfuerzos es menor, esto sucede en regiones cercanas a la superficie del ZnSe. Mediante la ecuación 3.9 pueden obtenerse los esfuerzos de cada película los cuales se presentan en la tabla 11. Todo lo anterior indica que los esfuerzos no son uniformes en la película sino que son mayores en la interfase y van disminuyendo hasta la superficie. Podemos inferir que los esfuerzos son menores con TQ debido a que con estos tratamientos se generan reacciones en la superficie de GaAs, creando desorden estructural, esto implica que la película de ZnSe ya crece sobre defectos residuales que relajan las tensiones.

Tabla 11. Esfuerzo en las películas de ZnSe a temperatura ambiente

Muestra	E_g (eV) Interfase	E_g (eV) Superficie	ΔE (eV)	ϵ
3	2,665	2,706	0,041	0,0189
4	2,653	2,684	0,031	0,0143
5	2,665	2,716	0,051	0,0235

Capítulo 7

Conclusiones

Para CdTe/GaAs

1. Los espectros de fotorreflectancia tomados con láseres de distintas longitudes de onda revelan pequeños cambios en la forma de línea del GaAs, indicando la presencia de leves modificaciones en la interfaz
2. En esta película se presenta un esfuerzo total compresivo del orden de 10^{-3} que ocasiona un desdoblamiento de la banda de valencia en huecos livianos y huecos pesados.
3. Aunque se ha sobrepasado el espesor crítico para el CdTe (6 a 7 Å), el esfuerzo por desacople de red sigue siendo importante aunque predomina el esfuerzo por expansión térmica.
4. La energía de la transición fundamental se ve afectada por los esfuerzos compresivos presentes y por ello se obtienen valores un tanto menores (de 0,0031 eV aproximadamente) a los reportados cuando no se tiene en cuenta la deformación.
5. La banda de huecos ligeros es muy sensible a los esfuerzos presentes en las películas, por ello el ajuste para E_g vs T mediante los modelos teóricos no es tan acertado como para HH y debe emplearse un modelo que involucre los esfuerzos directamente.

Para ZnSe/GaAs

1. El esfuerzo debido al desacople de red es compresivo y el debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica es de tensión, ambos deben ser equiparables de tal forma que el esfuerzo total es tan pequeño que no se observa un levantamiento de la degeneración en la banda de valencia.

2. La energía de la transición fundamental para la película es algo menor a los reportes de la literatura (0,028eV aproximadamente), esto es posible debido a las diferencias en las técnicas y en las condiciones de crecimiento.
3. Con la técnica de fotorreflectancia empleando distintos láseres pueden separarse las contribuciones de la interfaz y la superficie.
4. Los esfuerzos en las películas de ZnSe no son uniformes, son mayores en la interfaz y van disminuyendo hasta la superficie, esto se evidencia al encontrar menores energías en la interfaz que en la superficie.
5. Los esfuerzos presentes en la interfase dependen de los tratamientos realizados sobre el sustrato.

Proyecciones

Del presente trabajo se desprenden varias perspectivas como son:

1. Se propone hacer estudios de estas muestras con la técnica de fotoluminiscencia, con el fin de obtener un conocimiento mas completo de las películas y completar los análisis del presente trabajo.
2. Realizar cálculos de esfuerzos para películas de distintos espesores, así como un análisis de los mismos frente al tratamiento químico que se realiza al sustrato.
3. Utilizar la fotorreflectancia diferencial para realizar un estudio más profundo sobre inhomogeneidades de esfuerzos.
4. Determinar los coeficientes de dilatación térmica para nuestras propias películas.
5. Realizar crecimientos por depósito químico de semiconductores II-VI sobre GaAs y estudiar los esfuerzos presentes en función de los espesores de las películas.

Bibliografía

- [1] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of semiconductor*. Springer Verlag. Verlin. 2nd Edition. (1999).
- [2] A. I. Fahrenbruch and R. H. Bube, *Fundamentals of solar cells*, academic press. (1983).
- [3] M. A. Hasse. J. Qui. J. M. Depuydt and H. Cheng. *Appl. Phys. Lett.* 59, 1272 (1991).
- [4] W. Xie, D. C. Grillo, R. L. Gunshor, M. Kobayashi, G.C Hua and N. Otsuka. *Appl. Phys, Lett*, 60,463 (1992).
- [5] Y. P. Varshni. *Physica* 34, 149 (1967).
- [6] K. P. O. Donnell and X. Chen. *Appl. Phys. Lett.* 58, 2924 (1991).
- [7] L. Viña. S. Logothetidis and M. Cardona. *Phys. Rev B.* 30, 1979 (1984).
- [8] Jasprit Singh. *Hanbook of semiconductors*. capitulo 5, *Strain induce band structure modifications in semiconductor heteroestructure-. Consequences for optical properties and optoelectonic Devices.* Pag. 235 – 283. (1994).
- [9] Ben G. Streetmann. *Solid State Electronic Devices*. Capítulo 3. pag. 51-80. Prentice Hall, New Jersey.
- [10] J. Singh. *Dispositivos Semiconductores*. ed, McG. Hill. (1997).
- [11] R.F. Pierret, *Semiconductor Fundamentals*. Addison Wesley Publishing. New Cork. (1989).
- [12] McKelvey. *Física del estado sólido y de semiconductores*. Capítulo 9.
- [13] K. Zanio, *in semiconductors and semimetals*. Edited by R. K. Willardson and A. C. Beer Academia. New York. Vol 13. (1973).

- [14] J. Qin. H. Cheng. J. M. Deputy and M. A. Hass. *J. Cryst Growth* 127, 279 (1993).
- [15] M. López López and M. Melendez Lira. *Appl Phys. Lett*, 71, 338 (1997).
- [16] R. Triboulet. E. Rsepka. A. Aoudia. G. Martel and J.Y. Moisan, *proa. SPIE*. 3178, 22 (1997.)
- [17] A. Y. Hamad, and J. P. Wicksted. *J. Appl. Phys* 79, 3816 (1996).
- [18] S. M. Sze, *Semiconductors Device Physics and Technology*. J. Wiley. New York. (1985).
- [19] Otfried Madelung (editor). *Semiconductors- Basic Data*. 2nd revised edition. (1996).
- [20] Isaac Hernandez Calderon. *Optical Properties of semiconductors and electronic structure of wide Band Gap II-VII*. Capitulo 4, vol 2
- [21] K. Huang and A. Rhys, *Proc. R. soc. A* 204, 406 (1950).
- [22] Jan Misiewicz. Piorth Sitarek, Grzegorz. *Semiconductor heteroestructur and devices structures investigated by photorefelctance sprectroscopy*. Materials Science, vol 21. No 3, (2003).
- [23] E Y Luang. W.A Alberts and Bleil, *Proc Int conf.on II-VI semiconductors*. Compound 1967. (W A Benjamin pag 136 New York 1968).
- [24] G. Harbeke. *Optical Properties of Semiconductor*, pages 23 -92. *Optical Properties of solid*. North Holland Publishing Company. New York. (1972).
- [25] Wooten. F. *Optical Properties of Solids*. Academic Press (1972).
- [26] B. O. Seraphin. *Modulated Reflectance*, pag. 187. *Optical Properties of solids*. North Holland Publising company, New York (1972).
- [27] D. E. Aspnes. *Surface* 37, 418 (1973).
- [28] D. E. Aspnes. *Hanbook of semicoductors*. Vol 2 capitulo 4, *Modulation Spectroscopy/ Electric Field Effect on the dielectric function of semiconductors*. North Holland, New York (1980).
- [29] Ming- Fu Li. *Semiconductors Quantum Physics*. *Optical Properties of semiconductors*. Assef, word scientific. (1994).
- [30] D. E. Aspnes. *Phys. Rev B*, 10: 4228, (1974).
- [31] S. K. Brierley and D.S Lehr. *J. Appl. Phys.*, 67: 3878, (1990).

- [32] J. Nukeaw, J. Yangisawa, N. Matsubara, Y. Fujiwara, and Y. Takeda. *Appl. Phys. Lett*, 70:84, (1997).
- [33] Z. Yu, S. G. Hofer, N. C. Giles, T. H. Myers, and C. J. Summers. *Phys. Rev. B*. 51:13789, (1995).
- [34] C. V. Hernández. Tesis de doctorado. *Crecimiento por MBE y caracterización óptica de heteroestructuras semiconductoras II-VI/GaAs y pozos cuánticos ultra delgados de CdSe*. Mexico, Distrito Federal. (2002).
- [35] P. Lautens Chlager, M. Garriga, S. Logothetidis and M. Cardona. *Phys. Rev B*. 35, 9174 (1987).
- [36] T. Soma, J. Sotoh, and H. Matsuo, *Solid State Commun.* 42, 889 (1982).
- [37] James Steve Browder and Stanley S. Ballard. *Applied Optics*. Vol 8, No. 4, 793 (1969).
- [38] James Steve Browder and Stanley S. Ballard. *Applied Optics*. Vol 11, No. 4, 841 (1972).
- [39] Yu. Kh. Vekilov, A.P. Rusakov. *Phys. Solid state (USA)*, vol 13, p.956 -960. (1971).
- [40] M. S. Han, T. W. Kang and T. W. Kim. *Solid state communications*. Vol 105, No 11. pp 709-712. (1998).
- [41] S.A Lourenso. I.F.L. Dias, J.L. Duarte, E. Laureto, L. C. Pocas, D. O. Toginho Filho, and J. R. Leite. *Brazilian Journal of Physics*, vol 34. No 2A June (2004).
- [42] F. G. Sánchez - Almazán, H. Navarro – Contreras, G. Ramirez – Florez, M. A. Vidal. O. Zelaya –Angel. M. E. Rodríguez and R. Baquero. *J. appl. Phys.* 79. 7713 (1961).
- [43] K. P. O. Donnell and P. G. Middleton, in *Properties of Wide Band gap semiconductors*, edited by R. Bhargava. EMIS Datareviews Series No1, p 33 (INSPEC. London. 1997).
- [44] I. Malikova. W. Krystek. F.H.Pollak. N. Dai. A. Cavus and M.C. Tamaego. *Phys Rev. B*. 54. 1819 (1996).
- [45] W. Gebhart and G. Schotz. In. *Properties of Wide Band Gap Semiconductors*. Edited by R. Bhargava. EMIS Datareviews Series No.17 dNSPEC. London.. p.113, (1997).

- [46] R. Pasler. E. Griehl. H. Riepl. G. Lautner. S. Baner. H. Preis. W. Gebhardt. B. Buda. D. J. As. D. Schikora. K. Lishka. K. Papagelis. And S. Ves.-
Phys. Rev. B. 86. 4403. (1999).
- [47] J.A. Wunderlich and L. G. Deshazer, *Applied Optics*, vol. 16. No 6, june (1977).
- [48] Paliv, Edward and L. Edwar, *Handbook of optical constant of solid II.* Pag 737. (1991).

Participación en eventos

Durante la realización de este trabajo se hicieron las siguientes publicaciones:

1. *Estudio por Fotorreflectancia y Auger de la Reactividad de Películas de CdTe sometidas a flujos de Zn o Se.* Carlos Vargas Hernández. Francy Nelly Jiménez G. Jesús Fabián Jurado. **Scientia et Technica** Año XI, No. 27, Abril 2005. UTP. ISSN 0122 -17-1.
2. *Estudio de heteroestructuras de CdTe/GaAs (100) por medio de Fotorreflectancia a temperatura variable.* F. N. Jiménez-García, D. G. Espinosa, J. I. Cárdenas-Jiménez, H. Ariza –Calderón, C. Vargas-Hernández. **Revista Colombiana de Física.** Vol 37. No 1. Año 2005.

Se encuentra en evaluación:

1. *Análisis de Esfuerzos en Heteroestructuras de CdTe/GaAs (100) en función de la temperatura.* F. N. Jiménez-García, H. Ariza – Calderón, C.Vargas–Hernández.
2. *Modulación Selectiva de Superficies e Interfaces por medio de Fotorreflectancia en Heteroestructuras.* F. N. Jiménez-García, H. F. Agudelo, C. Vargas–Hernández.
3. *Modificación de Esfuerzos en Heteroestructuras ZnSe crecidas sobre sustratos GaAs tratados previamente.* F. N. Jiménez-García, F. Jurado, C. Vargas–Hernández
4. *Estudio de Esfuerzos en la Heteroestructuras ZnSe/GaAs (100) por medio de fotorreflectancia.* F. N. Jiménez-García, H. Ariza –Calderón, C.Vargas–Hernández.

ANEXOS

A. Determinación del espesor de las películas

Para la medida de los espesores de ambas películas se empleó el patrón de interferencia obtenido al hacer incidir luz con energía menor al de la banda prohibida del material de tal manera que se comporte en forma transparente. La interferencia en películas delgadas surge de la discontinuidad del índice de refracción entre la capa epitaxial y el sustrato. Los máximos o mínimos en reflectancia a incidencia normal ocurren a las longitudes de onda para las cuales el espesor óptico satisface la ecuación: $t_{opt} = nt = \frac{m\lambda}{2}$ donde λ corresponde a la longitud de onda el máximo o mínimo m . El espesor de las películas se obtiene a partir de [47]:

$$t = \frac{m_2 - m_1}{2} \left[\frac{\lambda_1 \lambda_2}{n_2(\lambda_2 \lambda_1) - n_1(\lambda_1 \lambda_2)} \right]$$

Donde n que es el índice de refracción a cada λ puede calcularse a partir de [47]:

$$n^2 = 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - B}$$

A y B pueden obtenerse mediante ajuste de mínimos cuadrados de esta ecuación como una función lineal. Los valores de A y B se tomaron del Handbook de Paliv [48]. A partir de los espectros de reflectividad se obtuvieron los espesores que se muestran en la tabla 1. En la figura 42 se presenta el espectro para la muestra 2 de ZnSe.

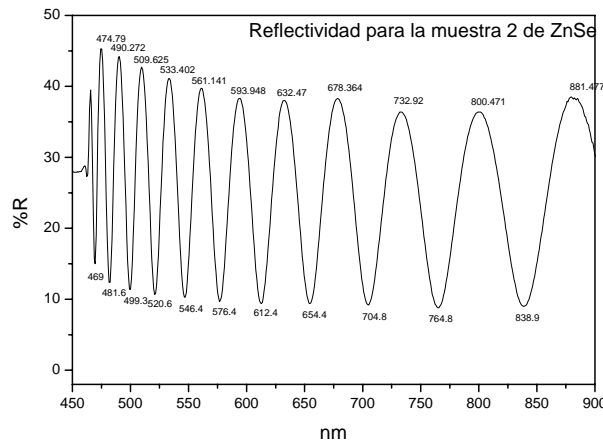


Figura 42. Reflexiones múltiples para la muestra 2 de ZnSe

B. Respuesta del fotodetector

El fotodetector empleado en las medidas fue de GaAs que como puede observarse en la figura 43 presenta una baja sensibilidad en longitudes de onda inferiores a 600 nm y la señal del ZnSe se encuentra alrededor de 440 nm. Esta es la razón por lo cual fue tan complicado obtener los espectros de la muestra 2 ZnSe/GaAs.

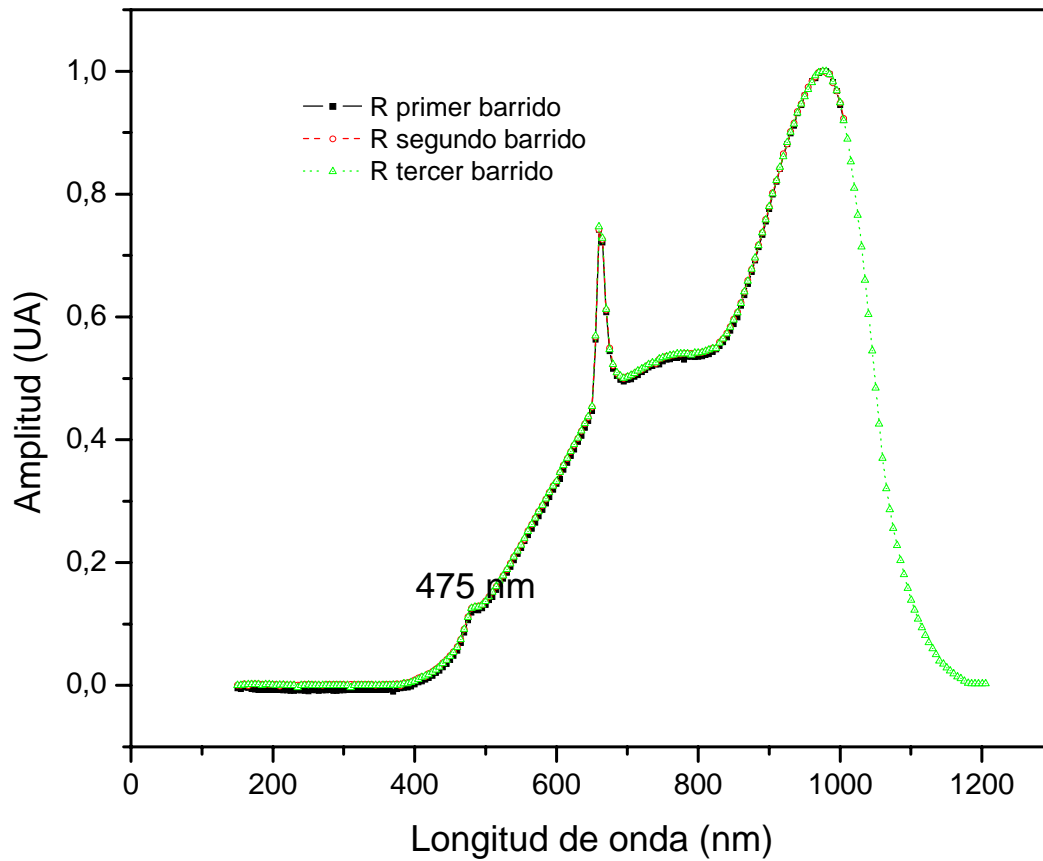


Figura 43. Perfil del detector tipo PIN GaAs

C. Propiedades de los materiales utilizados en este trabajo

Tabla 12. Propiedades GaAs

Estructura	Zinc- Blenda
Constante de red a 300 K	5,653 Å
Coefficiente de expansión térmica a 300 K	$5,6 \times 10^{-6}/K$
Brecha de energía a 300 K	1,415 eV

Tabla 13. Propiedades CdTe

Estructura	Zinc Blenda
Constante de red a 300 K	6,478 Å
Coefficiente de expansión térmica a 300 K	$5,3 \times 10^{-6}/K$
Brecha de energía a 300 K	1,509 eV
Módulos de elasticidad C_{11}	$5,351 \times 10^{10}Pa$
C_{12}	$3,681 \times 10^{10}Pa$
Potencial de deformación a	-4,52 eV
b	-1,1 eV

Tabla 14 Propiedades ZnSe

Estructura	Zinc- Blenda
Constante de red a 300 K	5,668 Å
Coefficiente de expansión térmica a 300 K	$7,4 \times 10^{-6}/K$
Brecha de energía a 300 K	2,722 eV
Módulos de elasticidad C_{11}	$8,52 \times 10^{10}Pa$
C_{12}	$5,17 \times 10^{10}Pa$
Potencial de deformación a	-4,53 eV
b	-1,14 eV