

01170
8



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERIA
POSGRADO EN INGENIERIA

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE FOTOLUMINISCENCIA
AL ESTUDIO DE COMPUESTOS II-VI (ZnSe)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA ELÉCTRICA
PRESENTA:

ADRIANA ERIKA MARTÍNEZ CANTÓN

DIRECTORES DE TESIS:
Dr. ROBERTO ORTEGA MARTÍNEZ
Dr. MIGUEL GARCÍA ROCHA

2003

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO DE INGENIERÍA

Tesis:

“Aplicación de la técnica de fotoluminiscencia al estudio de
compuestos II-VI (ZnSe)”

Presenta: Adriana Erika Martínez Cantón

JURADO:

Presidente:	Dr. Augusto García Valenzuela
Secretario:	Dr. Miguel García Rocha
Vocal:	Dr. Roberto Ortega Martínez
Suplente:	Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy
Suplente:	Dr. Jesús Madrigal Melchor

2003

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3

A mis padres:
Joaquín y Salustia

A mis hermanos:
Joaquín, Alma Delia
Ana Linne y Emmanuel

A ese ser maravilloso:
que siempre esta
presente en mis
pensamientos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

- A mis asesores Dr. Miguel García Rocha y Dr. Roberto Ortega Martínez por sus enseñanzas, por su paciencia y por su confianza para desarrollar este trabajo.
- Al Dr. Isaac Hernández Calderón y al grupo de nanoestructuras semiconductoras del departamento de física del CINVESTAV, por el apoyo que me brindaron durante el presente trabajo.
- Al grupo de óptica aplicada del CCADET por su compañerismo y apoyo durante un largo año de trabajo.
- Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por los recursos aportados durante el desarrollo del presente trabajo y a lo largo de mis estudios de maestría.
- Al centro de ciencias aplicadas y desarrollo tecnológico (CCADET) por el uso de sus instalaciones durante el estudio de la maestría, ya que en sus aulas y de sus investigadores adquirí grandes conocimientos.
- Al centro de investigación y de estudios avanzados del IPN (CINVESTAV) por las facilidades prestadas en el uso de sus instalaciones durante el desarrollo del presente trabajo.
- A todos mis compañeros de la maestría, por horas de estudio, convivencia y diversión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- A mis padres, por su apoyo y comprensión durante toda mi vida, pero en especial durante mis estudios.
- A mis hermanos Joaquín, Ana Linne y Emmanuel, que aunque no están conmigo, sé que estoy presente en sus pensamientos.
- A mi hermana Alma, quien compartió conmigo mis horas de alegrías y angustias durante el periodo de la maestría y quien soportó mi mal humor.
- A mi pareja Abel Flores, quien comparte conmigo la sed de conocimientos y quien a estado apoyándome a lo largo de estos años.
- A mis amigos, Jesús Madrigal, Albertano, Leonel, Luisa, Rene, Alejandro, Mónica y Rosalina que aunque lejos siempre tienen una palabra de apoyo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo, es aplicar la técnica de fotoluminiscencia para estudiar las propiedades ópticas, estructurales y electrónicas de compuestos semiconductores II-VI, en función del tipo y la cantidad de impurezas incorporadas durante su fabricación.

El trabajo se concentra en el semiconductor ZnSe, por ser representativo de los problemas típicos asociados con la incorporación de impurezas en compuestos II-VI. Además, este material resulta de interés estratégico en la industria por sus potenciales aplicaciones tecnológicas; por ejemplo, puede ser empleado en la fabricación de diodos láser con emisión en el azul-verde, que se utilizarían para incrementar la capacidad de almacenamiento de información de dispositivos ópticos.

La fotoluminiscencia es una técnica no destructiva que consiste en hacer incidir un haz de luz de energía adecuada sobre el material de interés, con el fin de provocar la generación de pares electrón-hueco. Éstos, al recombinarse, pueden producir la emisión de luz cuya energía corresponderá a la transición entre los estados electrónicos involucrados. La luz emitida es analizada por medio de un monocromador, que tiene a su salida a un fotodetector que produce una señal eléctrica proporcional a la cantidad de luz que recibe. De este modo, se obtienen un gráfico de intensidad de luz en función de la longitud de onda (o energía) asociada con las transiciones radiativas. Así, mediante fotoluminiscencia es posible determinar en forma directa las propiedades ópticas del material bajo estudio.

Para el desarrollo de este trabajo, como fuente de excitación se utiliza un láser de He-Cd con emisión en longitudes de onda de 325nm y 441.6nm. El monocromador es sencillo, de 0.5 m de distancia focal, y el fotodetector es un fotomultiplicador sensible en el rango de 200 a 1000 nm. Para hacer más eficiente la detección de la señal que envía el fotodetector, éste se conecta a un amplificador sensible a la fase (Lock-in). Este sistema es controlado por una PC para la adquisición de datos, mediante un programa previamente diseñado en el laboratorio. Adicionalmente, con el fin de medir las propiedades en función de la temperatura, se cuenta con un sistema de enfriamiento que funciona de 15 a 300 K.

Se estudiaron dos tipos de muestras: películas delgadas y un cristal. Las películas delgadas de ZnSe crecidas sobre sustrato de GaAs(001) utilizando la técnica llamada "Molecular beam-epitaxy (MBE)". Una no impurifica intencionalmente y dos muestras con impurezas de cloro a concentraciones diferentes. El cristal se creció utilizando la técnica de "Chemical vapour deposition (CVD)" y se introdujeron impurezas de yodo durante su crecimiento.

Los estudios de fotoluminiscencia para cada muestra, se realizaron en función de la temperatura en un rango entre 15 y 293 K. Se localizaron la línea excitónica y la banda autoactivada, con el fin de evaluar la calidad cristalina de cada muestra. De estos resultados, se elaboraron gráficas de Intensidad (altura del pico) contra Temperatura y de Energía (posición del pico) contra Temperatura. Lo anterior permitió identificar el comportamiento de la FL en cada muestra en función de la temperatura.

El estudio se enfocó en dos aspectos principales: Su calidad cristalina y sus propiedades ópticas al introducir impurezas. La presencia de la línea excitónica es un buen indicativo de la buena calidad cristalina de semiconductores. Por otro lado, la presencia de la banda autoactivada indica una degradación de la calidad cristalina, y puede ser consecuencia de la introducción de impurezas. En efecto, en nuestras muestras, conforme aumentó la cantidad de impurezas disminuyó la intensidad de la línea excitónica, mientras que la de la BA se incrementó, indicando la degradación de la calidad cristalina.

F

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De este modo, la línea excitónica sólo se observó en dos de nuestras muestras: ZnSe intrínseco y ZnSe:Cl a 75 °C. Estas muestras presentan baja concentración de impurezas. Para el análisis de la línea excitónica, se utilizó la ecuación de Varshni, que es una ecuación semiempírica. Se calcularon los parámetros de esta ecuación, y se compararon con los ya existentes en la literatura. El buen acuerdo del ajuste de los datos experimentales con la ecuación de Varshni también indica que estas muestras son de buena calidad cristalina. Los resultados de estos ajustes son: $\alpha = -9.4 \times 10^{-4}$ meV y $\beta = 400$ K para el ZnSe intrínseco y $\alpha = -8.3 \times 10^{-4}$ meV y $\beta = 368$ K para la muestra de ZnSe:Cl a 75°C.

Por otro lado, la llamada banda autoactivada o de impurezas, se observa en las cuatro muestras estudiadas. Esta banda también varía su intensidad con la temperatura: observamos que para cada muestra el comportamiento es diferente, lo cual indica que su origen depende de la concentración de impurezas. En el caso del ZnSe intrínseco, la emisión se debe a impurezas nativas durante el crecimiento en MBE (vacancias de Se); para las muestras de ZnSe impurificado con Cl el comportamiento depende de la concentración de impurezas. Se observó que la muestra de ZnSe:I sigue un comportamiento típico al de la BA (primero crece con la temperatura, llega a un máximo y comienza a decrecer). A partir de estos experimentos se calculó la energía de activación (E_a) asociada con los niveles de energía de las impurezas. Los valores encontrados para la energía de activación fueron: 7 meV para ZnSe intrínseco, 22 meV para la muestra de ZnSe:Cl 75°, 174 meV para el ZnSe:Cl 120°C y para la muestra de ZnSe:I fue de 107 meV. Encontramos que entre mayor sea la concentración de impurezas en un material, mayor es su energía de activación.

En conclusión, encontramos que la técnica de fotoluminiscencia (FL) es apropiada para el estudio de las propiedades ópticas de los materiales estudiados. Las muestras con bajas concentraciones de impurezas son de excelente calidad cristalina. También se observó, que la emisión de la banda autoactivada, depende del origen de las impurezas introducidas en un material, así como de las concentraciones de dichas impurezas.

ABSTRACT

In this work, we studied the optical, electronic and structural properties of II-VI semiconductor compounds by using the photoluminescence (PL) technique. In particular, we determine the influence of the impurity concentration on these properties. We focus our analysis on ZnSe, since this material shows the typical behavior of the II-VI compounds that is related to doping.

PL consists on the study of the light emitted by a material when this is excited with a light beam whose photon energy is above the energy gap (E_g), of the material. The emission observed corresponds to electronic transitions that can be due, for example, to electron-hole recombination, band to impurity levels or exciton recombination. PL is a nondestructive technique that can be used to the determinate both the optical, electronic and structural properties of a great variety of materials.

We studied two kinds of ZnSe samples: thin films and crystal. Thin films were grown over GaAs substrate by molecular beam epitaxy (MBE). The analysis involved three thin films: one undoped and two doped with Cl at different concentrations; and a ZnSe crystal grown by chemical vapor deposition (CVD) doped with I during its growth.

We performed PL experiments as a function of temperature, from 15 to 293 K. We obtained the intensity ratio of the excitonic line to the self-activated band. From our results, we evaluated the crystal quality of the samples.

Next, we study two aspects: the crystal quality and the optical properties of the samples with impurities. When the excitonic line is present, the semiconductors have a good crystal quality; on the other hand, the self-activated band indicated its degradation.

The excitonic line was observed only on those samples with low impurity concentration: the ZnSe undoped and ZnSe:Cl 75°C. We calculated the Varshni parameters and, compared our results with other literature results. The good fitting of our experimental results with the Varshni equation was due also to the good crystal quality. The results are: $\alpha = -9.4 \times 10^{-4}$ meV and $\beta = 400$ K for ZnSe undoped and, $\alpha = -8.3 \times 10^{-4}$ meV and $\beta = 368$ K for ZnSe:Cl 75°C sample.

On the other hand, the self-activated (SA) band was observed in all samples. The intensity of this band, changed with the temperature. We observed a different behavior for each sample. For the SA band, we calculated the activation energy (E_a), associated to the energy levels of impurities. The E_a values were: 7 meV for ZnSe undoped, 22 meV for ZnSe:Cl 75°, 174 meV for ZnSe:Cl 120°C and 107 meV for ZnSe:I.

In conclusion, PL is appropriated to study the optical properties. Those samples with low impurity concentration have excellent crystal quality. We observed that the origin of the self-activated band emission depends on the impurity in the material and its concentration.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Indice General

I. Introducción	3
II. Abreviaturas	7
Capítulo 1. Conceptos Básicos	8
1.1 GENERALIDADES.....	8
1.1.1 Compuestos Binarios.....	8
1.1.2 Semiconductores.....	8
1.1.3 Heteroestructuras semiconductoras.....	9
1.1.4 Películas delgadas	10
1.1.5 Niveles de Impurezas	10
1.1.6 Transiciones excitónicas	11
1.1.7 Banda autoactivada	12
1.2 TÉCNICAS DE CRECIMIENTO	12
1.2.1 Crecimiento por epitaxia de haces moleculares (MBE)	12
1.2.2 Deposición química de vapor (CVD)	14
1.3 TÉCNICAS ÓPTICAS DE CARACTERIZACIÓN	15
1.3.1 Espectroscopías moduladas	15
1.3.2 Espectroscopía Raman	16
1.3.3 Fotoluminiscencia (FL)	16
Capítulo 2. Desarrollo Experimental	18
2.1 MATERIAL A ANALIZAR	18
2.1.1 Películas delgadas de ZnSe	18
2.1.2 Cristal ZnSe:I	20
2.2 TÉCNICA UTILIZADA	20
2.2.1 Descripción del montaje de fotoluminiscencia.....	21
2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	31

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 3. Resultados Experimentales y análisis	34
3.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES	34
3.1.1 ZnSe intrínseco.....	36
3.1.2 ZnSe:Cl 75°C	42
3.1.3 ZnSe:Cl 120°C	46
3.1.4 ZnSe:I cristal	47
3.2 ANÁLISIS	51
3.2.1 Línea excitónica	52
3.2.2 Banda autoactivada	56
Capítulo 4. Conclusiones y perspectivas	65
4.1 CONCLUSIONES	65
4.2 TRABAJOS A FUTURO	68
Apéndices	69
Apéndice A. ZnSe, Tabla periódica y Equivalencias	70
A.1 Ecuación de interferencia	70
A.2 Tabla periódica	71
A.3 Equivalencias	72
A.3.1 Temperatura	72
A.3.2 Energía	72
Apéndice B. Especificaciones	75
B.1 FUENTE DE EXCITACIÓN	75
B.2 ELEMENTOS ÓPTICOS	75
B.3 CHOPPER	76
B.4 SISTEMA DE ENFRIAMIENTO	76
B.4.1 Sistema de vacío	77
B.4.2 Sistema de enfriamiento	77
B.5 MONOCROMADOR 500M	77
B.6 DETECTOR	78
B.7 AMPLIFICADOR LOCK-IN SR530	79
B.8 CAPTURA DE DATOS	80
Apéndice C. Publicaciones	82

I. Introducción

Durante los últimos años se ha intensificado el estudio de materiales semiconductores de gap ancho, como es el caso de materiales III-V (GaN), y de los compuestos II-VI alrededor del ZnSe [1]; en el caso particular de compuestos II-VI durante la década de los noventa perdió interés, pero a principios del nuevo siglo ha tomado nuevamente importancia dentro del estudio de heteroestructuras semiconductoras [2]. Esto se debe a sus implicaciones tanto en Ciencia Básica como en Tecnología, entre ellas sus aplicaciones en optoelectrónica, en la que podemos mencionar el desarrollo de láseres semiconductores en longitudes de onda del azul-verde hasta el ultravioleta. Estos láseres pueden ser empleados en almacenamiento óptico de datos, y en el desarrollo de diodos emisores de luz (LEDs), para señales luminosas de bajo consumo de energía. A pesar del éxito reciente de los compuestos basados en GaN para fabricación de láseres con emisión en el azul, los semiconductores II-VI presentan algunas ventajas sobre los III-V: a) típicamente la energía de enlace del excitón en II-VI es mayor, por lo que es menos afectada por el desorden; b) la mayor energía de interacción electrón-hueco permite una medición directa de las energías características que involucran relajación del *spin*; c) las energías de transición para excitones y biexcitones están suficientemente separadas [3].

Para el desarrollo de láseres en el azul es necesario, entre otras cosas, fabricar materiales semiconductores tipo n y tipo p [4]- [9], con el objeto de lograr la mayor conductividad posible. Esto se consigue al introducir impurezas en el semiconductor que contribuyan con electrones o huecos libres (portadores) hacia las bandas de conducción y de valencia, respectivamente. Por otro lado, para mejorar la eficiencia de estos materiales, es necesario conocer sus propiedades ópticas, electrónicas, su calidad cristalina, etc.

Una de las técnicas más empleadas en el estudio de materiales, es la Fotoluminiscencia (FL). La fotoluminiscencia es una técnica de caracterización no destructiva, la cual básicamente consiste en analizar el espectro de emisión de un material en un intervalo de longitud de onda o de energía, cuando éste es irradiado por un haz de fotones con energía por arriba del valor correspondiente a la energía de la banda prohibida del material. Esta técnica permite el estudio directo de distintas propiedades ópticas a temperatura ambiente. Cuando se trabaja FL en función de la temperatura es posible obtener información adicional. Algunas de sus aplicaciones dentro del estudio de materiales semiconductores son: determinación de la energía de la banda prohibida, detección de niveles de impurezas y defectos, mecanismos de recombinación, propiedades excitónicas, calidad cristalina del material, efectos de esfuerzos, etc.

Dentro de los compuestos II-VI el semiconductor ZnSe es considerado como el mejor candidato para el desarrollo de láseres en el azul [10]- [11].

Objetivo

Aplicar la técnica de fotoluminiscencia, que es una técnica no destructiva, en el estudio de las propiedades ópticas y estructurales de materiales semiconductores. En particular, estudiaremos el efecto de la introducción de impurezas de yodo (I) y cloro (Cl) en cristales y películas delgadas de ZnSe, respectivamente.

Como se mencionó anteriormente, el introducir impurezas en materiales semiconductores produce fuertes cambios en las propiedades del material. Por ello, se ha decidido hacer un estudio experimental de las propiedades ópticas del compuesto semiconductor ZnSe, al que se le introdujeron impurezas de I (yodo) en un cristal y de Cl (cloro) en películas delgadas. En ambos casos con este tipo de impurezas se obtiene un semiconductor tipo n. Dentro del estudio experimental de la muestras, nos enfocaremos en dos características principales: (1) el comportamiento de la línea excitónica con la presencia de impurezas y (2) la formación de la banda de impurezas o también llamada banda autoactivada. Esto con el fin de determinar la calidad cristalina de las muestras, así como el efecto que causa la introducción de impurezas. Uno de los efectos producidos por la introducción de impurezas es la banda autoactivada, que aunque se conoce su comportamiento típico, no ha sido del todo explicado su origen físicamente. Por las características ya mencionadas anteriormente, nuestro estudio se realizó utilizando la técnica de fotoluminiscencia. Para lograr un conocimiento más profundo, se trabajó en función de la temperatura en el rango de 15 K a 293 K, es decir, se realizaron mediciones para cada una de las muestras partiendo de 15 K aumentando la temperatura hasta llegar a temperatura ambiente (293 K), esto se llevo a cabo, ya que el incremento de la temperatura provoca variaciones en la intensidad de emisión de la muestra, proporcionando así información importante sobre el comportamiento del material semiconductor ZnSe con impurezas. Nuestro trabajo se dividió en cuatro partes: primero se hizo una revisión bibliográfica para documentar los trabajos previamente realizados sobre este compuesto; segundo se tomaron los datos experimentales; tercero se procedió a organizar y analizar la información proporcionada por los resultados experimentales; por último se obtuvieron las conclusiones.

Justificación

Los láseres son clasificados en cuatro categorías principales: láseres de gas. láseres líquidos. láseres de estado sólido y láseres semiconductores. Los más eficientes de los láseres son los láseres semiconductores o diodos. Las ventajas del uso de láseres en ciertas aplicaciones dependen en gran medida del color del láser, es decir, de la longitud de onda en la emita. Los más comunes, incluyendo láseres semiconductores, son los de color rojo, que usualmente tienen una longitud de onda de entre 632-700 nm. Una ventaja que tiene un láser que emite dentro del azul, es que, el láser azul

tiene una longitud de onda más corta que el láser rojo y por lo tanto mayor energía. A mayor energía mayor potencia de salida. Dentro de la industria, esto puede tener considerables ventajas. Cuando se utiliza un láser rojo para guardar información en un CD, está va ha ser limita debido a la longitud de onda del láser. Mientras que un láser azul, puede guardar mayor información en un disco más pequeño , debido a que su longitud de onda es más corta. En los último años, se ha incrementado el estudio de materiales para el diseño de láseres que emitan en el azul, entre ellos compuestos II-VI. Dentro de los compuestos II-VI el semiconductor ZnSe ha sido considerado como el mejor candidato para el desarrollo de láseres en el azul [10]- [11]. En 1995, C. Boney y colaboradores, publicaron un artículo sobre el primer diodo láser azul-verde diseñado a base de sustratos de ZnSe, donde introducen impurezas de tipo n y tipo p [12]. Esto incrementa las posibilidades de este material para el diseño de láseres en el azul y en el azul-verde, y la importancia que tiene su estudio al introducirle impurezas.

La presente tesis, se encuentra estructurada en 4 Capítulos y Apéndices. Primero se encuentra la Introducción, donde presentamos los objetivos y la motivación para este trabajo. En el Capítulo 1 denominado Conceptos Básicos, se hace una breve definición de conceptos involucrados en el desarrollo de la tesis; también en el capítulo 1 se describen algunas otras técnicas utilizadas en la caracterización de materiales. En el Capítulo 2, Desarrollo Experimental, se dan algunos detalles sobre las técnicas de crecimiento de las muestras a analizar. También allí se describe el sistema empleado para nuestros experimentos de fotoluminiscencia. En el Capítulo 3, Resultados y Análisis, se presentan los datos experimentales, su análisis y los resultados obtenidos a partir de modelos teóricos para determinar el ancho de banda del material y las energías de activación asociadas con la presencia de impurezas. En el capítulo 4, Conclusiones y Perspectivas, damos las conclusiones del presente trabajo y se mencionan algunos de los trabajos planeados a futuro, así como se sugieren algunas aplicaciones de la técnica de FL como herramienta de monitoreo y control de calidad en líneas de producción. Al final de estos capítulos presentamos una serie de Apéndices, donde se dan las especificaciones de los equipos utilizados, equivalencias útiles, así como algunas propiedades del material a analizar.

II. Abreviaturas

BA	Banda autoactivada
Cl	Cloro
CVD	Deposición química de vapor
E_a	Energía de activación
eV	Electronvolts
FL	Fotoluminiscencia
I	Yodo
K	Kelvin
LE	Línea excitónica
LED	Diodo emisor de luz
MBE	Epitaxia de haces moleculares
Nm	nanómetros
u.a.	Unidades arbitrarias
ZnSe	Selenuro de Zinc

Capítulo 1

Conceptos Básicos

En este Capítulo, se presenta una breve descripción de los conceptos utilizados durante el desarrollo de la tesis, así como de algunas de las técnicas empleadas en el crecimiento y en la caracterización óptica de materiales. Se hace énfasis en la técnica de fotoluminiscencia por ser la empleada en el presente trabajo.

1.1 GENERALIDADES

1.1.1 Compuestos binarios

Los compuestos binarios son aquellos, que están formados por dos elementos de dos diferentes grupos de la Tabla periódica (ver Apéndice A), por ejemplo los formados por los elementos de los grupos III y V, como el GaAs se conocen como III-Vs, y aquellos formados por los elementos de los grupos II y VI, como el ZnSe se denominan compuestos II-VIs. Los elementos de los componentes II-V llegan a ser parcialmente ionizados, debido a la transferencia de la carga electrónica del átomo del grupo II al átomo del grupo VI. Los iones originan cambios relevantes en las propiedades de los semiconductores. Por ejemplo, incrementan la energía del gap fundamental en la estructura de la banda electrónica. La ionización llega a ser más grande e importantes en los componentes II-VI. Como resultado la mayoría de los componentes semiconductores II-VI tienen bandas más grandes que 1 eV.

1.1.2 Semiconductores

Podemos definir a los semiconductores, como aquellos materiales que no son aisladores eléctricos pero tampoco exhiben la alta conductividad de los metales; es decir, los

semiconductores están comprendidos entre los conductores y los aislantes (ver figura 1.1). Los electrones de valencia no se encuentran libres por completo para moverse, ni tan fuertemente ligados como en el caso de los aislantes [13]. Esto permite que, a temperatura ambiente, algunos electrones de la banda de valencia pasen a la banda de conducción. De este modo, al aplicar una diferencia de potencial en puntos extremos del semiconductor, se observará una pequeña corriente eléctrica debida a los electrones libres en la banda de conducción.

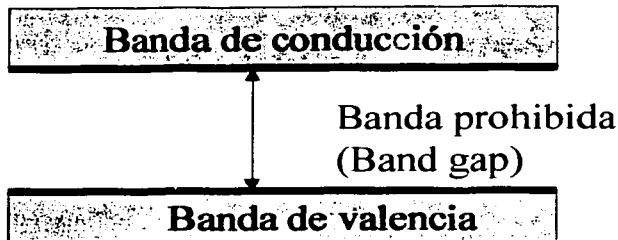


Figura 1.1: En esta figura se aprecian las Bandas de conducción y de valencia, así como la Banda prohibida en un semiconductor

Dentro del uso de semiconductores en avances optoelectrónicos, la energía de la banda prohibida (E_g) se considera el parámetro más relevante, ya que una gran variedad de propiedades físicas como: absorción óptica, transiciones de luminiscencia, conductividad eléctrica, entre otras, están directamente relacionadas a E_g .

1.1.3 Heteroestructuras semiconductoras

Las heteroestructuras semiconductoras son capas de dos o más semiconductores diferentes que crecen coherentemente con una estructura continua común. Las heteroestructuras ofrecen grados extras de libertad en el proyecto de dispositivos de unión de semiconductores, ya que se pueden controlar tanto las concentraciones de impurezas como las separaciones entre la banda de conducción y la banda de valencia en la unión. Una heteroestructura puede considerarse como un monocristal en el que la ocupación de posiciones atómicas cambia en la interfase [13]. Estos cambios en la interfaz pueden ser importantes para las características de la heteroestructura; por ejemplo, difusión de defectos, generación de esfuerzos, acumulación de carga eléctrica, alineación de las bandas de valencia y de conducción, etc.

En nuestro caso la heteroestructura esta formada por la unión de la película ZnSe (II-VI) con el sustrato GaAs (III-V), estos sustratos han sido utilizados para fabricar dispositivos electrónicos y optoelectrónicos como diodos, transistores y fotodetectores.

1.1.4 Películas delgadas

Los efectos de la interferencia óptica se observan en materiales transparentes, desde películas con espesor inferior a la longitud de onda visible hasta placas con varios centímetros de espesor. Una capa de material se denomina película delgada para cierta longitud de onda de radiación electromagnética cuando su espesor es del orden de la longitud de onda; que puede ser de unos cientos de Å de espesor hasta unas cuantas micras [14].

1.1.5 Niveles de impurezas

La presencia de pequeñas cantidades controladas de impurezas pueden afectar dramáticamente las propiedades ópticas y eléctricas de los semiconductores. Esto resulta un aspecto importante en el desarrollo y aplicación de materiales semiconductores.

Si en un semiconductor tetravalente se introduce un átomo pentavalente como impureza, tendremos suficientes electrones para tomar 4 covalentes ligados en la vecindad; pero el quinto electrón queda casi libre, ya que no participa en la formación de enlaces. Este electrón seguirá ligado a su propio átomo, pero la teoría muestra que el radio de su órbita es mucho más largo (varios radios atómicos), que para el átomo libre. La energía de ionización para este átomo puede calcularse asumiendo que los efectos de los otros átomos sobre este quinto electrón puede tomarse suponiendo que su órbita de campo está en un medio el cual tiene la misma constante dieléctrica del semiconductor. Normalmente esta energía de ionización es del orden de 10^{-2} eV.

Esta baja energía de ionización quiere decir que el átomo pentavalente puede contribuir a bajas temperaturas con un electrón en la banda de conducción por activación térmica. Mientras que a temperatura ambiente en un semiconductor puro hay muy pocos portadores excitados desde la banda de valencia a la banda de conducción, todas las impurezas pentavalentes estarán ionizadas a esa temperatura, y su quinto electrón estará disponible para contribuir al flujo de corriente. Estos átomos son llamados impurezas *donoras* (ver figura 1.2). El nivel de energía de este quinto electrón es estrecho y usualmente está justo debajo del fondo de la banda de conducción.

Una situación análoga resulta con impurezas trivalentes. Hay un electrón de menos para completar el enlace con sus vecinos tetravalentes. Este electrón puede ser prestado con una energía muy baja cercana a 10^{-2} eV desde un átomo vecino dejando un

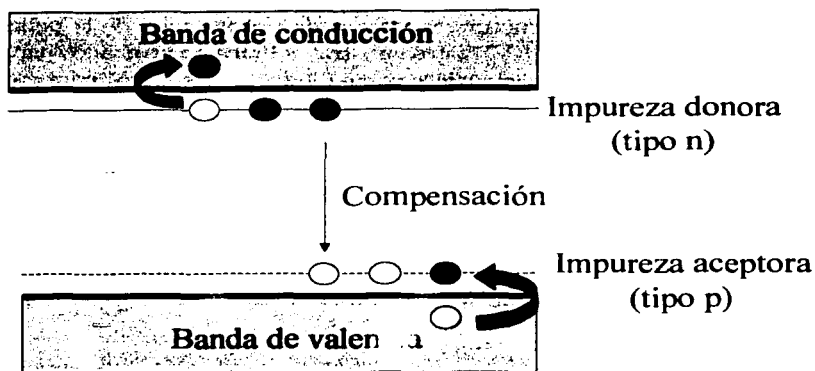


Figura 1.2: Niveles aceptores y donores en un semiconductor localizados en la banda prohibida muy cerca a las bandas de valencia y de conducción, respectivamente.

huevo en la banda de valencia. La presencia de un átomo trivalente facilita la ionización de un átomo huésped y de este modo, a temperatura ambiente, se puede tener conducción a través de huecos. Estas impurezas son llamadas impurezas *aceptoras* y el nivel de energía está ligeramente por arriba del máximo de la banda de valencia. La adición de estas impurezas es comúnmente llamada dopaje.

Semiconductores para los cuales se tiene una preponderancia de átomos donadores son llamados materiales *tipo n* (la corriente es negativa), y cuando los efectos de los átomos aceptores son superiores son llamados materiales *tipo p* (la corriente es positiva). Si ambos tipos de impurezas se encuentran en igual concentración, el efecto de uno tenderá a eliminar el del otro, esto es llamado *compensación*.

Este nivel de energía que está asociada con impurezas tri- y pentavalentes se llaman estados rasantes. Otras impurezas son más difíciles de ionizar y ellas tienen estados profundos que están muy adentro de la banda prohibida [15].

1.1.6 Transiciones excitónicas

La determinación de la banda prohibida puede ser simplificada mediante la identificación de transiciones excitónicas. Los excitones consisten de pares electrón-huevo bajo una interacción electrostática de tipo atractiva. La intensidad de la emisión de-

bida al excitón (línea excitónica) se reduce cuando aumentamos la temperatura. Esto se debe a la disociación térmica del excitón. A bajas temperaturas, los excitones pueden ser atraídos por aceptores o donores neutros a través de interacciones de van der Waals. Esto produce que disminuya la energía de enlace del excitón y este proceso favorece la formación de excitones ligados. Ya que estos excitones están localizados en la vecindad de las impurezas, ellos presentan líneas de emisión más delgadas que las debidas a excitones libres. Un exciton ligado a un donador neutral es denotado como (D^0, X), y a un aceptor neutral como (A^0, X) [16].

1.1.7 Banda autoactivada

La introducción de impurezas en materiales semiconductores, puede dar origen a una banda de impurezas profundas llamada *banda autoactivada (BA)*. La banda autoactivada es atribuida a centros A del tipo aceptor profundo, el cual es un complejo que se forma de un catión vacante y un donador rasante cercano. La banda es producida por la recombinación par donador-aceptor del electrón de un donador rasante lejano y el hueco de un centro A [16]

1.2 TÉCNICAS DE CRECIMIENTO

Una de las razones por la cual ha tenido éxito el empleo de los semiconductores en la industria electrónica es debido a las diversas técnicas de crecimiento. Entre las más recientes podemos mencionar las técnicas de crecimiento por epitaxia de haces moleculares (molecular beam epitaxy, MBE) y la de depósito de vapores químicos organo-metálicos (metal-organic chemical vapor deposition MOCVD), que permiten que los compuestos o películas sean depositados sobre un substrato monocristalino con gran control. Estas técnicas han hecho posible sintetizar estructuras de cristales artificiales antes no conocidas, como lo son superredes y pozos cuánticos.

1.2.1 Crecimiento por epitaxia de haces moleculares(MBE)

La técnica de MBE comenzó como una forma básica de estudiar las reacciones químicas que ocurren en la superficie durante el crecimiento de compuestos II-VI, pero rápidamente se convirtió en un método práctico de crecimiento de materiales de gran pureza.

El crecimiento por MBE (MBE; Molecular beam epitaxy) es, una forma refinada de evaporación en ultra-alto vacío ($10^{-10} - 10^{-11}$ torr). Los haces moleculares son

producidos por evaporación o sublimación de líquidos o sólidos calentados usualmente en crisoles pirolíticos de nitruro de boro. Los flujos producidos están determinados por la presión de vapor del elemento o compuesto de la fuente del MBE. A las presiones usadas en el sistema MBE, los haces libres de colisiones de las diferentes fuentes interactúan químicamente sobre el sustrato para formar una película epitaxial. La habilidad de parar y continuar el flujo del haz molecular en un tiempo menor que el toma crecer una capa atómica o molecular proporcionó la posibilidad de producir estructuras de multicapas complejas [17]. En la figura 1.3 se observa una fotografía del sistema de crecimiento MBE empleado en el crecimiento de nuestras películas de ZnSe y ZnSe:Cl sobre sustratos de GaAs.

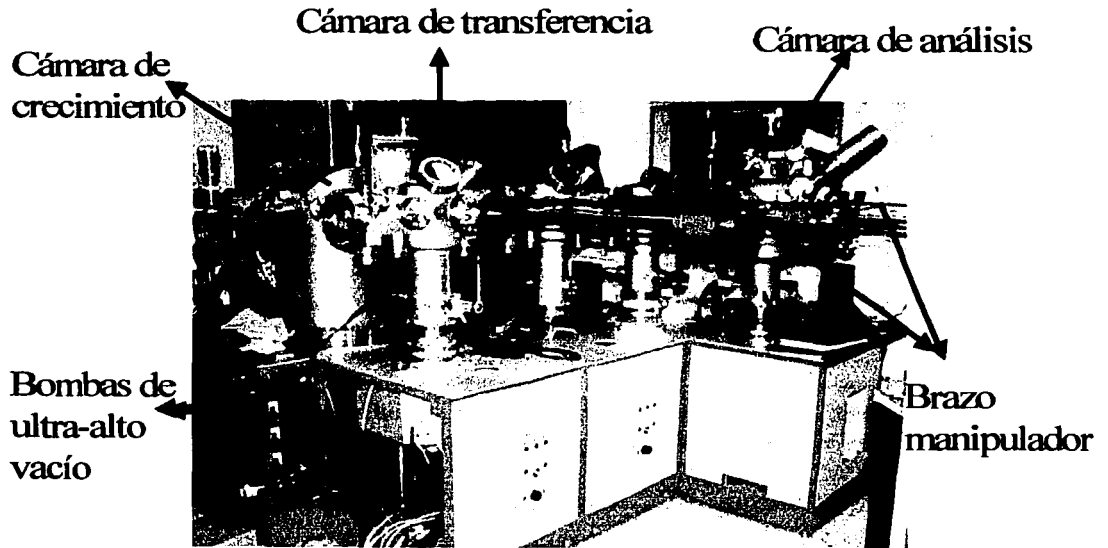


Figura 1.3: Sistema de crecimiento MBE Riber 32P.

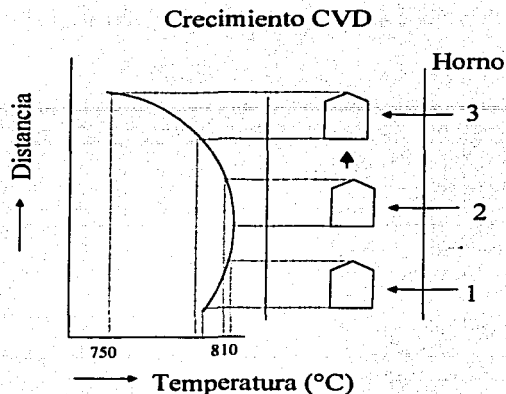


Figura 1.4: Crecimiento CVD. Posición cintra temperatura en el tubo del horno; (1) inverso al gradiente de posición; (2) posición de fundición; (3) posición final.

1.2.2 Deposición química de vapor (CVD)

En la deposición química de vapor (Chemical vapor deposition CVD), los gases que contienen los elementos químicos requeridos reaccionan en la vecindad de los substratos. La ventaja de esta técnica es que dopantes como el As, pueden ser introducidos con mucha precisión en forma de gases, como el AsH_3 . Este método utilizando Yodo como agente químico, es aplicado en el crecimiento de cristales de ZnSe debido a las propiedades del material [18].

El crecimiento se lleva a cabo en una ampula cilíndrica (20 mm) y corta (5 cm) teniendo una punta cónica con un ángulo de alrededor de 60° . La carga de polvos es de alrededor de 15 g en la ampula, con una concentración de yodo de 5 mg/cm^3 del volumen. El ampula se coloca primero por 48 horas en posición vertical en el horno de crecimiento y en posición inversa al gradiente de temperatura, después el ampula se mueve en la dirección normal al horno hasta la posición final a 820°C , en la figura 1.4 se representa este procedimiento. Los semiconductores pueden ser crecidos por CVD utilizando gases metal-orgánicos. Este método de crecimiento es MOCVD por sus siglas en inglés [19].

1.3 TÉCNICAS ÓPTICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas ópticas de caracterización son ampliamente utilizadas en una gran variedad de materiales. Esto se debe a que una de sus principales características es que no requiere ningún tipo de contacto con la muestra y pueden ser no destructivas. Los resultados obtenidos con estas técnicas presentan una gran resolución y precisión por lo que se pueden obtener valores para algunas propiedades físicas ajustando las mediciones experimentales a un modelo determinado.

En el presente trabajo, el método utilizado es el de fotoluminiscencia (FL), sin embargo, se hace una breve descripción de otras técnicas conocidas.

1.3.1 Espectroscopías moduladas

La riqueza de información que ofrecen los espectros modulados puede ser utilizada convenientemente para investigar las propiedades de materiales de uno o varios componentes. Esto permite estudiar el ancho de banda prohibida de materiales, niveles de impurezas, discontinuidades de las bandas, altura de barreras en pozos cuánticos, excitones, etc. La idea básica de una espectroscopía modulada se basa en un principio muy general de física experimental. En lugar de medir directamente un espectro óptico, se evalúa la derivada con respecto a algún parámetro [19]. Esto se puede realizar de manera sencilla modulando uno de los parámetros de la muestra o midiendo sistemas de materiales en un diseño periódico y midiendo el cambio normalizado correspondiente a las propiedades ópticas.

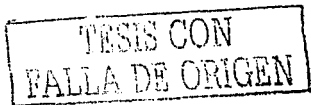
Dentro de las técnicas de espectroscopía modulada tenemos las siguientes:

FOTORREFLECTANCIA (FR).-La fotorreflectancia es una técnica que no requiere montaje especial de la muestra y puede ser adaptada a una gran variedad de ambientes.

En mediciones de fotorreflectancia, la luz reflejada se modula haciendo incidir en forma periódica una segunda fuente de luz (usualmente el haz de un láser) la cual incide sobre la misma región de la muestra. Las mediciones utilizando esta técnica han sido importantes recientemente para la investigación de micro estructuras semiconductoras.

ELIPSOMETRÍA.-En una medición por elipsometría, luz polarizada se incide sobre la muestra. La luz que es reflejada por la muestra sufre un cambio en su polarización que es detectado por medio de un analizador [?].

Usualmente se hace incidir sobre la muestra luz monocromática linealmente polarizada a algún ángulo de incidencia. Después de la reflexión de la luz se polariza elípticamente. Si los parámetros característicos del sustrato, ambiente y del rayo de luz se conocen, la caracterización óptica de la película y sus cambios durante el



crecimiento pueden ser estudiadas de acuerdo a los cambios de polarización la onda reflejada.

1.3.2 Espectroscopía Raman

Esta técnica consiste en el análisis de la longitud de onda y la intensidad de luz después de su interacción con átomos, moléculas o materia condensada. La espectroscopía Raman se basa en el análisis de luz dispersada inelásticamente. La dispersión ocurre debido a los modos ópticos de cuasi-partículas. Dispersadores clásicos son fonones ópticos y otras cuasi-partículas como magnones ópticos, Plasmones u otras excitaciones electrónicas.

1.3.3 Fotoluminiscencia (FL)

Como se mencionó anteriormente, la técnica que se utiliza para el estudio del presente trabajo, es la fotoluminiscencia (FL), por lo cual, antes de describir la técnica se menciona lo que es la luminiscencia.

LUMINISCENCIA

La luminiscencia [17] es, de alguna forma, el proceso inverso de la absorción. Mientras que en la absorción un *Quantum* de luz es destruido por excitación del electrón, en la luminiscencia ocurre la creación de un fotón como consecuencia de la recombinación radiativa entre electrones y huecos excitados. La luminiscencia en sólidos, no solo es de interés científico, sino también de considerable interés tecnológico. En seguida citamos dos razones para esto:

1.- Luminiscencia es la base para la construcción de láseres de estado sólido y LEDs. Principalmente por la luminiscencia provocada por los estados de impureza en semiconductores.

2.- Luminiscencia en semiconductores y en otro tipo de materiales es importante para el desarrollo de equipo optoelectrónico.

El proceso de luminiscencia requiere de una concentración no equilibrada de portadores de carga en las bandas electrónicas o en los estados electrónicos de una estructura con defectos (ver figura 1.5). Si el no-equilibrio es obtenido por irradiación con luz, la recombinación radiativa es llamada *fotoluminiscencia*, y si se obtiene electrónicamente se llama *electroluminiscencia*

FOTOLUMINISCENCIA (FL)

La fotoluminiscencia es uno de los métodos no destructivos más sensitivos, con ella se pueden analizar tanto propiedades intrínsecas como extrínsecas de los semiconductores. La fotoluminiscencia esta relacionada con la radiación emitida por un cristal

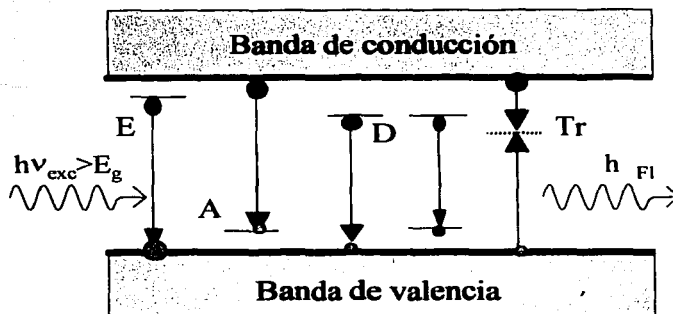


Figura 1.5: Generación de pares electrón-hueco y transiciones Radiativas. Se requiere de una energía de excitación ($h\nu_{exc} > E_g$). Los procesos de desexcitación pueden ser: E: excitón, A: aceptores, D: donores, Tr: trampas.

después de haber sido excitado ópticamente, en particular, considera los caminos de recombinación radiativa de los pares electrón-hueco fotoexcitados. El experimento consiste básicamente de la medida de la luz emitida como función de la longitud de onda cuando la muestra es irradiada con un rayo de fotones con energía por arriba del band gap del material a analizar.

ELECTROLUMINISCENCIA Este método consiste principalmente en el uso de corriente, ya sea alterna o continua aplicada a películas delgadas, mediante esta corriente se inyectan portadores extra al material, que se encuentran en no-equilibrio. Cuando estos portadores vuelven al equilibrio se produce la emisión de luz. Esta técnica se considera destructiva ya que se necesita estar en contacto con la muestra, un caso particular es la catodoluminiscencia ocasionada por rayos de electrones.

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

En este capítulo, se presentan las generalidades del desarrollo experimental, se describen las características de crecimiento de los materiales a analizar, así como el sistema utilizado para realizar las mediciones. Por último se presenta el procedimiento empleado durante la obtención de resultados.

2.1 MATERIAL A ANALIZAR

Se utilizaron básicamente compuestos binarios de ZnSe con y sin impurezas, primero películas delgadas de ZnSe intrínseco e impurificado con cloro (formando materiales tipo n) y, después, un cristal de ZnSe impurificado con yodo. En seguida se describen algunas de sus características así como su crecimiento.

2.1.1 Películas delgadas de ZnSe

Las películas delgadas a medir durante el presente trabajo son películas de ZnSe puro crecidas utilizando el método MBE. Por este método también se crecieron películas de ZnSe impurificado con Cl a diferentes temperaturas. Las muestras en las cuales nos enfocamos son las identificadas como:

Muestra C342 ZnSe:Cl a 75°C

Muestra C256 ZnSe:Cl a 120°C

Muestra C418 ZnSe intrínseco (impurificado no intencionalmente), película tomada como referencia.

Donde las notaciones C342, C256 y C418 es la forma de identificar las muestras en el laboratorio de crecimiento.

Características de crecimiento [20]:

En particular, las muestras utilizadas en nuestras mediciones se crecieron de la siguiente manera:

Se utilizó un sistema MBE Riber 32P. Películas de ZnSe no dopadas y dopadas con Cl fueron crecidas sobre sustratos de GaAs con una densidad de defectos por debajo de 10^{-5} cm^{-2} y una resistividad superior a $10^7 \Omega\text{-cm}$.

Los sustratos fueron tratados químicamente en $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2\text{:H}_2\text{O}$ (5:1:1) antes del crecimiento con el objeto de eliminar contaminantes y algunos óxidos de la superficie. Posteriormente fueron pegados con indio a un molyblock (plancha de molibdeno donde se montan los sustratos para ser calentados durante el crecimiento) e introducidos a la cámara de crecimiento. Las presiones en los haces equivalentes (BEPs) de Zn y Se, fueron medidos después del crecimiento con un medidor de vacío Bayard-Alpert localizado frente a las celdas en la misma dirección donde el sustrato se encontraba durante el crecimiento. La relación Zn-Se fue 1:3 y las temperaturas de las celdas fueron 234.5 y 121 °C para Zn y Se, respectivamente. El dopaje de Cl se obtuvo utilizando una celda ZnCl_2 y su temperatura se fijó a 75 °C y a 120°C para obtener las películas con dos niveles diferentes de dopaje de Cl. Para monitorear el tratamiento de pre-crecimiento de GaAs y el crecimiento de ZnSe se utilizó el sistema RHEED (reflection high energy electron diffraction). La presión base en la cámara de crecimiento se mantuvo en un rango de 10^{-11} Torr. La temperatura del sustrato se calibró usando pequeñas piezas de Sn y Pb (con temperaturas de sublimación de 232°C y 328 °C respectivamente) fijas a los molyblocks.

La temperatura del sustrato durante el crecimiento se fijó a 285°C. En el caso de películas de ZnSe con cloro se creció primero una película de ZnSe (capa colchón) sobre el sustrato de GaAs. El espesor de las muestras después del crecimiento se determinó por medio de las franjas de interferencia del espectro de reflectividad. La razón de crecimiento se determinó alrededor de $1.2 \mu\text{m/h}$ para las condiciones dadas de BEP: Una película típica tiene un espesor de alrededor de $1 \mu\text{m}$. Los patrones de RHEED de todas las películas de ZnSe mostraron una reconstrucción 2×1 , indicando que las películas se crecieron bajo condiciones atmosféricas ricas en Se. Los patrones RHEED también indicaron crecimiento bidimensional y buena calidad de las películas en todo el rango de temperaturas de las celdas de ZnCl_2 .

Por otro lado, en el crecimiento de la muestra C418 (ZnSe intrínseco) las condiciones de crecimiento fueron las siguientes: en este caso, los sustratos no tuvieron tratamiento químico, ya que las pruebas que se hicieron sobre él indicaron que era de buena calidad. Se creció con una temperatura del sustrato de 300°C durante un tiempo de 142 minutos, las temperaturas de la celda fueron 270°C y 128°C para Zn y Se, respectivamente a presiones de 7.2×10^{-7} torr para Zn y 2.6×10^{-6} torr para Se.

El espesor de la muestra es de aproximadamente $1.7 \mu\text{m}$. Los patrones del RHEED del GaAs mostraron que es de buena calidad cristalina.

2.1.2 Cristal ZnSe:I

El cristal altamente impurificado con yodo ZnSe:I es un semiconductor, el cual es estudiado utilizando fotoluminiscencia como en el caso de las películas delgadas.

Los cristales fueron crecidos mediante la técnica de transporte de vapores químicos (CVT: chemical vapor transport) empleando yodo como agente transportador, permitiéndose la incorporación de ese elemento al ZnSe las muestras fueron pulidas mecánicamente con polvo de alúmina, de esta forma se obtuvieron superficies de calidad óptica [21].

La técnica CVT emplea el yodo como agente transportador de las especies sublimadas. En general se pueden obtener cristales estequiométricos; sin embargo, es inevitable la presencia del yodo como impureza. La muestra a estudiar en el presente trabajo, fue un cristal crecido en condiciones que permitieron una incorporación alta de yodo con el fin de investigar como afecta la presencia de yodo en las propiedades ópticas del ZnSe [22]. Este tipo de cristales ha sido estudiada anteriormente para conocer su conductividad y sus propiedades ópticas por diferentes técnicas las cuales complementan nuestros estudios [21]-[24].

2.2 TECNICA UTILIZADA

En el marco teórico, se mencionaron algunas de las técnicas ópticas de caracterización para el estudio de propiedades de semiconductores. Como el presente trabajo se basa en la medición de luminiscencia, se decidió trabajar con una técnica no destructiva, en este caso la fotoluminiscencia. A continuación se presentan algunas de sus características, por las cuales se escogió esta técnica para trabajar.

La fotoluminiscencia es uno de los métodos más sensitivos no destructivos utilizados para medir tanto propiedades extrínsecas como intrínsecas de los semiconductores. La fotoluminiscencia es en general una técnica conveniente, ya que solo se requiere una fuente de excitación óptica, un espectrómetro y un detector que capture la emisión de luz.

Las principales ventajas de esta técnica son:

- 1.- Es una técnica no destructiva donde sólo son necesarias pequeñas cantidades del material a estudiar.

2.- Provee información principalmente sobre portadores minoritarios y es por esto complementaria con técnicas de caracterización eléctrica.

3.- Es una técnica sencilla, al no requerir manipulación ni preparación de la muestra.

4.- Es sensitiva a las especies químicas de las impurezas las cuales pueden ser detectadas aún a muy bajas densidades.

5.- Es una técnica de espectroscopía óptica.

6.- En heteroestructuras cuánticas permite el estudio detallado de los estados confinados, discontinuidades de las bandas de barreras y pozos, transiciones excitónicas, etc.

En muchos casos, mediciones a bajas temperaturas (por debajo de 77K) son necesarias para obtener la más completa información espectroscópica, la cual es usualmente necesaria para caracterizar un tipo dado de transición. Existen tres tipos de recombinaciones asociadas con impurezas: excitones ligados (bound excitons BE), pares donador-aceptor (Donor acceptor DA) o transiciones libres (ver figura 1.5). La fotoluminiscencia tiene como ventaja, que nos permite diferenciar entre los 3 tipos de recombinaciones.

2.2.1 Descripción del montaje de fotoluminiscencia

A continuación se describe el montaje empleado en experimentos de FL. El montaje básico del sistema de fotoluminiscencia está formado por los siguientes componentes:

1. Fuente de excitación (Láser)
2. Monocromador
3. Detector
4. Muestra
5. Control del monocromador
6. Multímetro o graficador

Para optimizar el sistema básico de fotoluminiscencia y adecuarlo a nuestro tipo de investigación se le agregaron algunos componentes como el sistema de espejos y lentes que permiten seleccionar varias fuentes láser, y para trabajar a bajas temperaturas se incluyó un sistema de enfriamiento.

En la figura 2.1 se observa los aditamentos hechos al sistema básico:

1. Fuente de excitación (Láser)
2. Sistema de espejos
3. Chopper
4. Lente circular

5. Muestra
6. Lente fotográfica
7. Dedo del criostato (muestra)
8. Ciclo cerrado de Helio
9. Control de temperatura
10. Monocromador
11. Fotomultiplicador (detector)
12. Controlador del monocromador
13. Lock-in
14. Computadora

Sistema de fotoluminiscencia

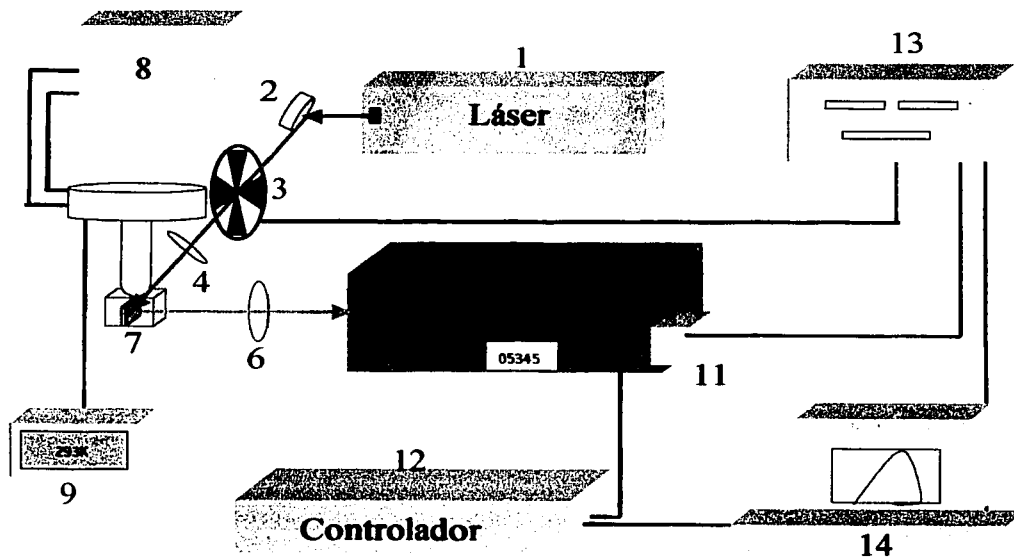


Figura 2.1: Esquema del sistema de fotoluminiscencia adaptado para nuestros experimentos.

Podemos dividir los componentes del montaje en tres: sistema óptico, sistema de enfriado y sistema de adquisición de datos (las especificaciones del equipo pueden consultarse en el Apéndice B).

En la figura 2.2 se presenta una vista superior donde se observa una parte de nuestro sistema de fotoluminiscencia.

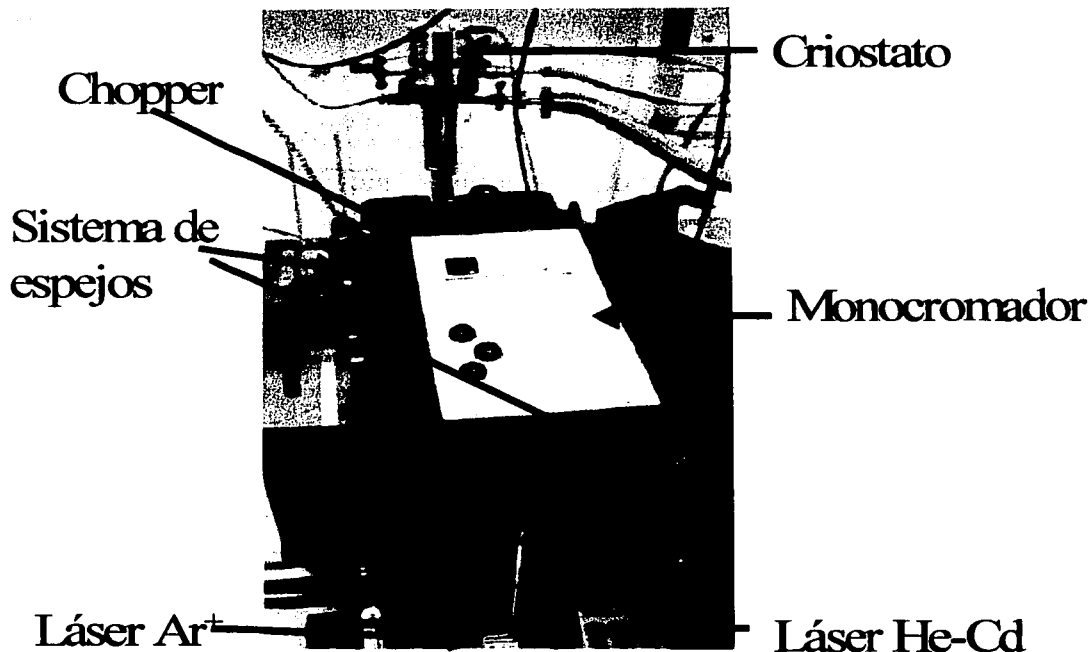


Figura 2.2: Vista superior del sistema de fotoluminiscencia.

I.- Sistema óptico:

1.- Fuente de excitación: dentro del montaje se tiene varios tipos de láser: Argón (488 nm), HeCd (325 nm y 441.6 nm), etc. En nuestros experimentos, se utilizó el láser

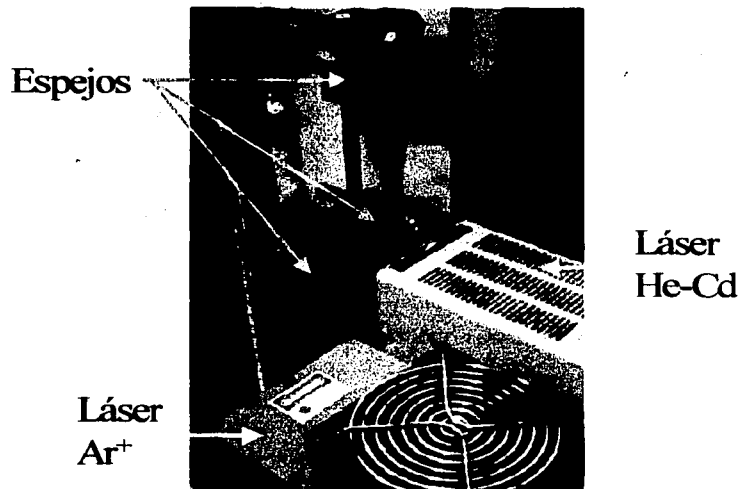


Figura 2.3: Láseres y parte del sistema de espejos direccionadores del haz.

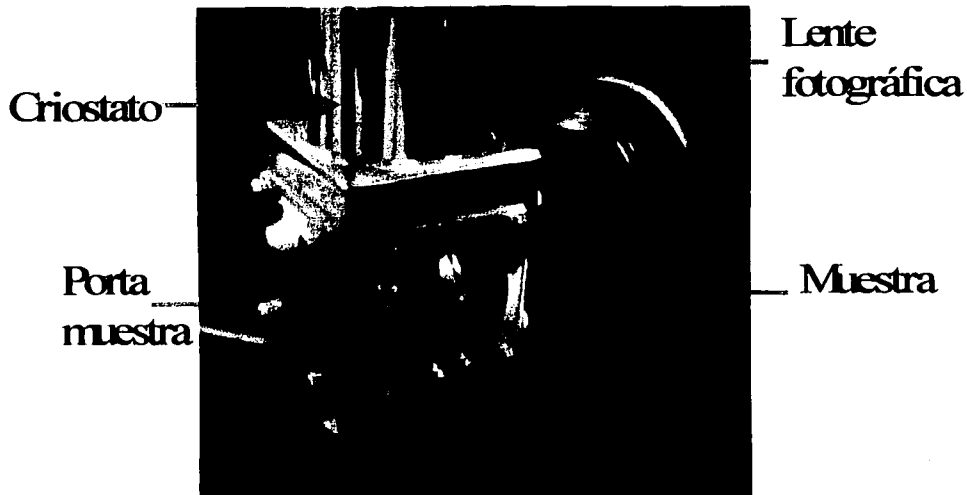


Figura 2.4: Cámara de enfriamiento (muestra) y lente fotográfica.

de argón y el láser de HeCd que puede emitir en dos diferentes longitudes de onda. Estas longitudes de onda corresponden a 2.5 eV para el láser de argón y 2.8 eV y 3.81 eV para el láser de HeCd que están ligeramente por abajo y por arriba del gap de ZnSe respectivamente (2.8 eV a 77K). Una vez que el láser emite, este recorre una trayectoria óptica incidiendo en una serie de espejos. En la figura 2.3 se tiene una fotografía de la primer parte del sistema de PL, que muestra los láseres y los primeros espejos planos para dirigir el haz de luz.

2.- Sistema de espejos.-Una de las ventajas de utilizar este sistema, es que, te permite escoger la línea de láser con la que se desea trabajar. El haz se direcciona hacia la muestra por medio de un sistema de 6 espejos planos desde que sale del láser hasta llegar a la muestra (pasando por el chopper).

Los últimos dos espejos que llevan el rayo hacia la muestra, se encuentran en un montaje, el cual, facilita la alineación del sistema, ya que utilizando los tornillos que sujetan su montura, se puede enfocar y variar el ángulo de incidencia.

3.- El chopper consiste de un disco ranurado que tiene por objeto pulsar el haz de

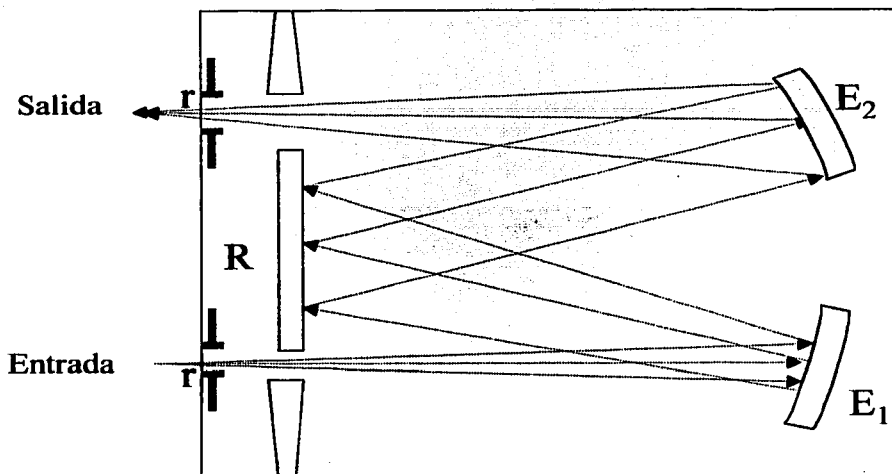


Figura 2.5: Parte interior del monocromador. E_1 y E_2 espejos concavos, R red de difracción y r rendijas de entrada y salida.

luz que llega a la muestra. Su frecuencia de giro se regula por medio de un controlador que a su vez envía una señal de referencia al amplificador Lock-in. Después del chopper el haz pasa por una lente circular de cuarzo convexa de 1" de diámetro y distancia focal de 20 mm, que sirve para enfocar el haz en la muestra.

4.- Una vez que la muestra es excitada con el láser, ésta emite luz que pasa por una lente fotográfica (distancia focal = 50 mm) que permite enfocar la mayor cantidad de luz a la entrada del monocromador. En la figura 2.4 se aprecia esta lente fotográfica, frente a la cámara donde se encuentran las muestras.

5.- Utilizamos un monocromador SPEX 500M con una longitud focal de 0.5 m y resolución de 0.02 nm. Una vez que la luz entra al monocromador, pasa a través de la rendija de entrada, hace su recorrido dentro del monocromador y sale pasando por la rendija de salida hasta llegar al fotomultiplicador.

La figura 2.5 muestra el esquema óptico del interior del monocromador, donde E_1 y E_2 son espejos concavos, R es la red de difracción de 1200 líneas por mm, r

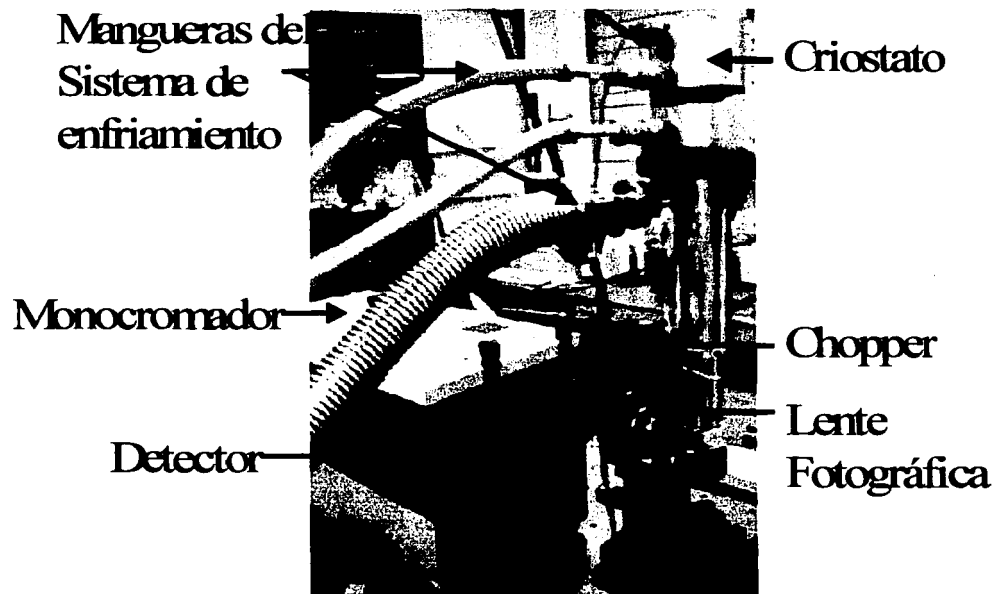


Figura 2.6: Vista posterior del sistema de fotoluminiscencia.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

son las rendijas de entrada y de salida (0-600 mm) con una graduación mínima de resolución de 2 micras. Así como la trayectoria de la luz que emite la muestra con la que se este trabajando. En la figura 2.6 se observa una parte de la vista posterior del sistema de fotoluminiscencia, donde podemos observar el paso de la emisión por la lente fotográfica hacia el monocromador.

II.- Sistema de adquisición de datos:

1.- Después de que la luz emitida por el material pasa por el monocromador, ésta incide en el detector (ver figura 2.6), en este caso un fotomultiplicador R636-10 alimentado por una fuente de alto voltaje.

2.- El detector produce una corriente proporcional a la intensidad de emisión de la muestra, esta corriente se envía a un amplificador sensible a la fase (Lock-in), el cual nos ayuda a eliminar señales de fondo (ruido), como por ejemplo la luz del ambiente. El amplificador Lock-in registra la señal a la frecuencia del chopper.

3.- La señal medida por el Lock-in es registrada y graficada en la PC que además controla el movimiento del monocromador. El programa de adquisición de datos y control del monocromador se llama SPEC6 y fue desarrollado previamente en el laboratorio.

En la fotografía 2.7 se muestra en orden descendente la fuente de alto voltaje del fotomultiplicador, el controlador del chopper, el controlador de temperatura del sistema de enfriado, dos amplificadores Lock-in, y en la parte de abajo, la computadora.

III.- Sistema de enfriamiento.

El sistema de enfriamiento consiste básicamente de un refrigerador de ciclo cerrado de helio, un controlador de temperatura (ver figura 2.7) y una cámara de enfriamiento donde se encuentra un dedo de cobre (para colocar las muestras). Esta cámara está conectada a un sistema de vacío, con el fin de extraer el aire antes de bajar la temperatura (enfriar). A través del controlador de temperatura se puede variar la temperatura de la cámara entre 15 K y 300 K. En la figura 2.8 se observa la cámara de enfriamiento (criostato), la cual está conectada al sistema de vacío.

Como se mencionó anteriormente, en la cámara de enfriamiento se encuentra un dedo de cobre, en el cual se coloca la muestra a analizar, en la figura 2.9 se puede observar la muestra dentro de la cámara de enfriamiento.

La bomba de vacío es parte importante en el sistema de enfriamiento, ya que es necesario tener la cámara de enfriado en vacío, en la figura 2.10 se observa la bomba generadora del vacío.

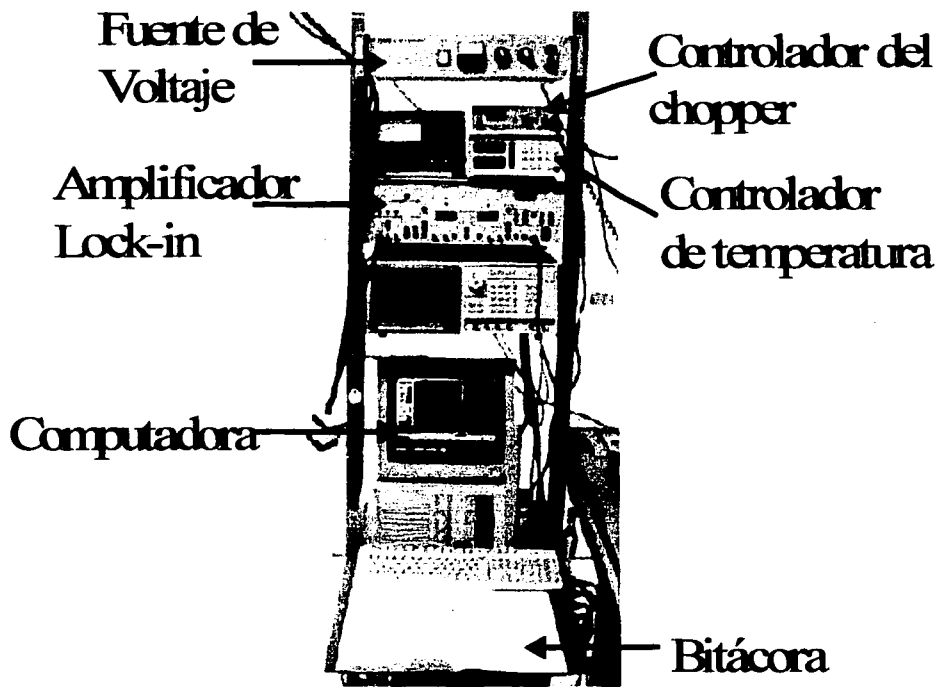


Figura 2.7: Estante con controladores y sistema de adquisición de datos.

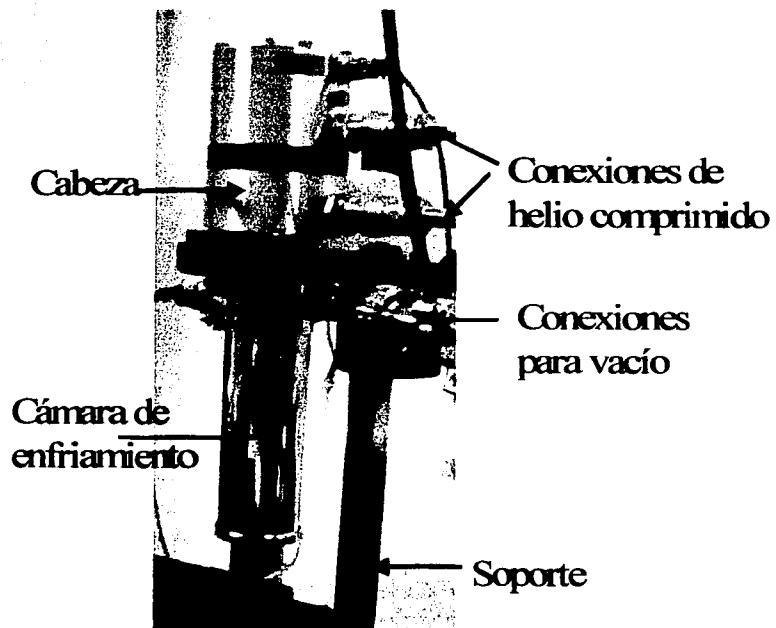


Figura 2.8: Cámara de enfriamiento (criostato)

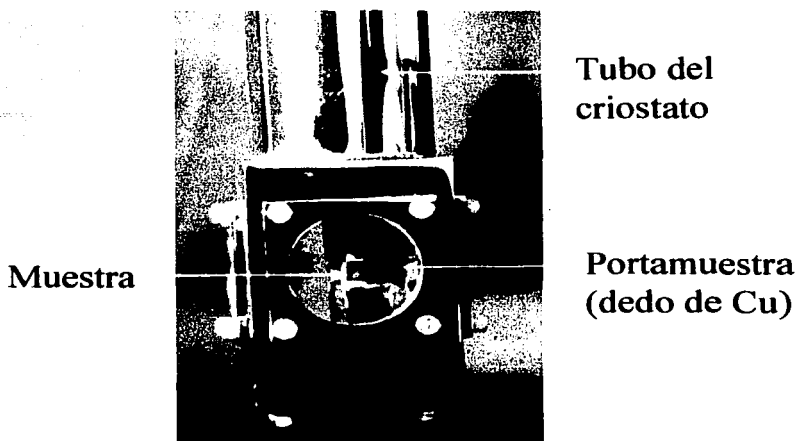


Figura 2.9: Muestra en la cámara de vacío.

2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La introducción de impurezas en ZnSe produce importantes cambios en los espectros de fotoluminiscencia. Algunas modificaciones son el incremento en la emisión debida a la banda auto-activada (banda de impurezas) y el decremento de la línea de emisión excitónica. Nuestra investigación, en esta primera parte, consiste en detectar la variación de la línea excitónica y de la banda auto-activada, en función de la temperatura en películas de ZnSe y ZnSe:Cl. Una segunda parte es la medición de un cristal de ZnSe con impurezas de yodo (ZnSe:I), con el fin de estudiar también la alteración provocada por impurezas en la línea excitónica y en la banda auto-activada. Por último se comparan los resultados obtenidos en ambos tipos de muestras.

Procedimiento:

Se midió la intensidad de la emisión del material contra la temperatura utilizando fotoluminiscencia. Los espectros resultantes nos proporcionan Intensidad (ua) contra longitud de onda (nm) y/o energía (eV) a una temperatura y energía de excitación determinadas.

Utilizando varias de las líneas de láser con las que se cuentan en el sistema de fotoluminiscencia (488 nm, 325nm y 441.6 nm) se realizaron pruebas de medición a

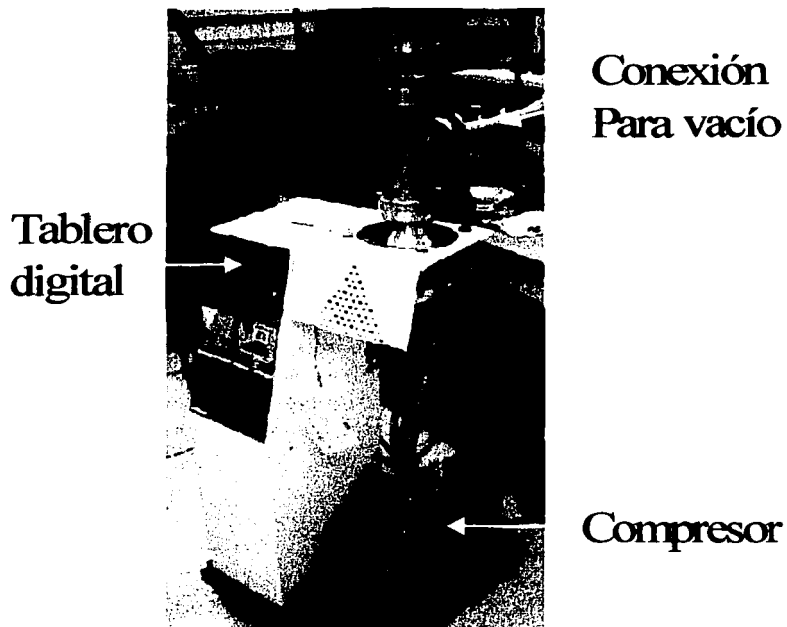


Figura 2.10: Bomba de vacío del sistema de enfriamiento.

temperatura ambiente (293K) para determinar con cual de ellas era más conveniente de utilizar. Hicimos un barrido (rango del espectro) lo más completo posible, según lo permitiera la línea de emisión del láser, para el de Argón se midió entre 500 y 900nm (2.48 a 1.37eV) y con el de HeCd desde 400 a 900 nm (3.1 a 1.37 eV). Por los resultados obtenidos, y como el gap del ZnSe es de alrededor de 2.7 a temperatura ambiente se decidió emplear el láser de HeCd en su emisión de 325nm (3.81eV).

Con el fin de localizar el rango en longitud de onda y energía (eV) correspondiente a la emisión de la línea excitónica y de la banda autoactivada, para cada una de las muestras se realizó de nuevo el barrido completo (400 a 900 nm) a temperatura ambiente (293 K). Posteriormente se mide a baja temperatura (15 K) y se localizan de nuevo la línea excitónica y la banda autoactivada en cada una de las muestras.

En la figura 4.1 del Capítulo 4 se aprecian los espectros de PL para localizar la línea excitónica y la banda autoactivada para todas las muestras a: (a) temperatura ambiente y (b) baja temperatura. Se observa que para todas las muestras hay emisión en la región de la banda autoactivada, mientras que la línea excitónica sólo se observa en las muestras de ZnSe intrínseco y ZnSe:Cl a 75°C. Los intervalos de energía para cada emisión son: 2.78 a 2.81 eV para la línea excitónica y 1.7 a 2.6 eV para la banda autoactivada.

Una vez que se tienen localizados los máximos para emisión excitónica y para la banda autoactivada en cada una de las muestras, se procedió a medir por separado la línea excitónica y la banda autoactivada en función de la temperatura (15 K a 293 K). Por último se procede a procesar los datos y analizar los resultados obtenidos.



Capítulo 3

Resultados Experimentales y análisis

En este Capítulo, se presentan los resultados experimentales obtenidos y su análisis. Primero se presentan los espectros de FL obtenidos de nuestros experimentos; después se hace un análisis teórico del comportamiento de los espectros para todas las muestras: películas delgadas y cristal.

3.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como se mencionó en el Capítulo anterior, se midió primero la intensidad (I_a) de la emisión contra la energía (eV) para cada una de las muestras, haciendo un barrido completo que incluyera la línea excitónica y la banda autoactivada. Estos espectros se tomaron como referencia inicial, se trabajó a a baja temperatura (15 K) y a temperatura ambiente (293 K). En la figura 3.1 se presentan nuestros resultados, en estas gráficas se observa el pico de la emisión excitónica en 2.70 eV a temperatura ambiente y 2.79 eV a 15 K, para las muestras de ZnSe intrínseco y ZnSe:Cl a 75°C. También se aprecia la banda autoactiva en la región de 1.7 a 2.6 eV, para todas las muestras, se observa más intensa la BA para la muestra de ZnSe:Cl a 120°C.

A partir de los espectros de la figura 3.1 se determinó que el rango para las mediciones de la línea excitónica se tomarían de 2.6 a 2.9 eV y para la banda autoactivada se tomaría la región de 1.65 a 2.7 eV.

Una vez conocidos los rangos para la línea excitónica y para la banda autoactivada, se procedió a realizar mediciones de intensidad contra energía variando la temperatura desde 15 K hasta temperatura ambiente para las películas delgadas de ZnSe, ZnSe:Cl

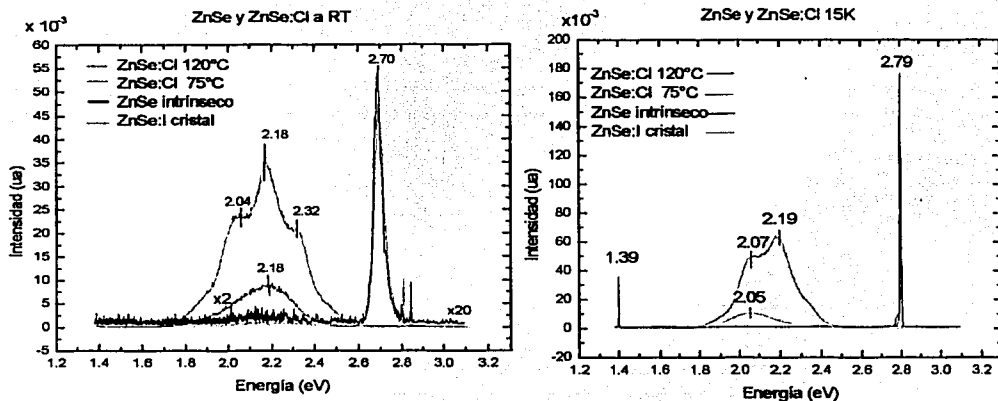


Figura 3.1: Gráfica de Energía(eV) vs Intensidad (ua) para todas las muestras a temperatura ambiente (293 K) y a baja temperatura (15 K).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

y para el cristal ZnSe:I. A continuación presentamos los resultados y análisis para cada una de las muestras. Comenzamos con la película de ZnSe intrínseco (no impurificado intencionalmente); después pasamos a las muestras de ZnSe:Cl (75°C y 120°C); y terminamos con el cristal de ZnSe:I.

3.1.1 ZnSe intrínseco

Se presentan los resultados para el ZnSe intrínseco, el cual se toma como referencia, suponiendo que los niveles de impurificación son muy bajos. En la figura 3.2 se observan los espectros de fotoluminiscencia (FL) para la región excitónica de esta muestra en función de la temperatura, el pico a 15 K que se observa a 2.79 eV corresponde a un excitón ligado [15]. Al incrementar la temperatura la intensidad de la señal asociada al excitón disminuye. Los espectros se presentan en 3 gráficas ya que la resolución del monocromador se aumentó para observar mejor la intensidad de la línea excitónica: (a) Rendijas abiertas a $15\ \mu\text{m}$ (b) Rendijas a $50\ \mu\text{m}$.y (c) Rendijas abiertas a $200\ \mu\text{m}$ También en la figura 3.2 se puede observar el corrimiento del máximo hacia menor energía conforme se aumenta la temperatura.

Tabla 3.1: Valores de intensidad y energía del máximo de FL vs T.

T(K)	Intensidad (u.a.) $\times 10^{-3}$	Energía (eV)
15	1	2.7999
20	0.6894	2.7998
30	0.3685	2.7992
40	0.2116	2.7979
50	0.1401	2.7967
70	0.0809	2.7929
90	0.0311	2.7872
125	0.0175	2.7735
160	0.0110	2.7569
200	0.0072	2.7374
250	0.0034	2.7116
293	0.0007	2.7110

A partir de las gráficas de la figura 3.2 y tomando los valores para la intensidad y la energía del pico más intenso se obtiene la Tabla 3.1. De estos valores obtenemos las

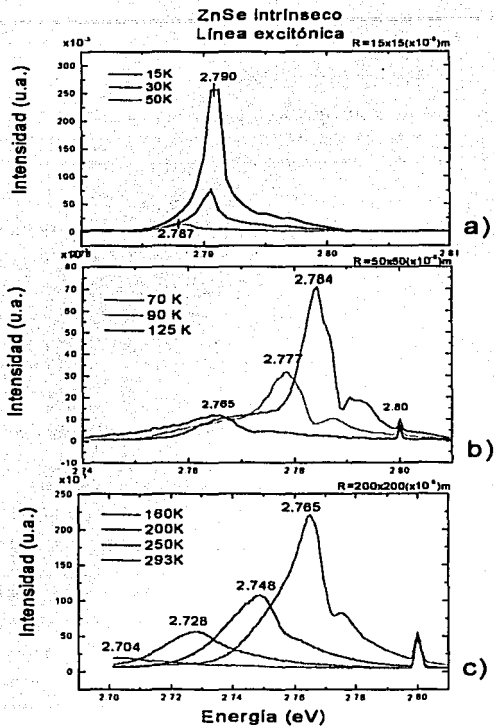


Figura 3.2: Gráficas de Intensidad (ua) contra Energía (eV) para diferentes temperaturas en la región excitónica (2.68 a 2.82 eV). Se observa como al aumentar la temperatura la intensidad disminuye.

ZnSe intrínseco
Línea excitónica

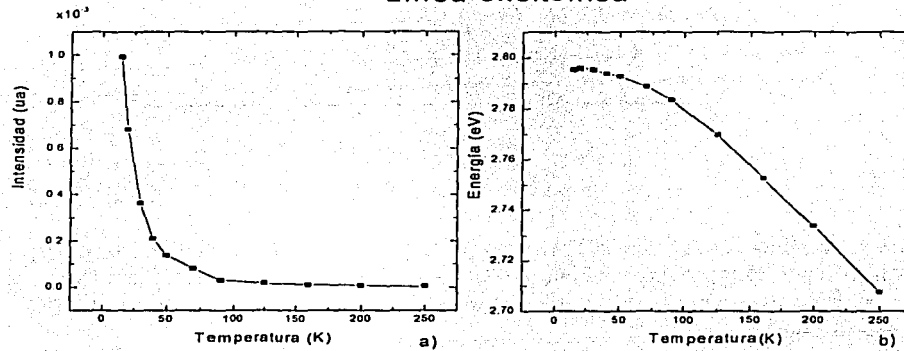


Figura 3.3: Gráficas de (a) Intesidad (ua) y (b) Energía (eV) en función de la temperatura. Aquí se observa, como tanto la intensidad de la emisión como la energía disminuyen al aumentar la temperatura.

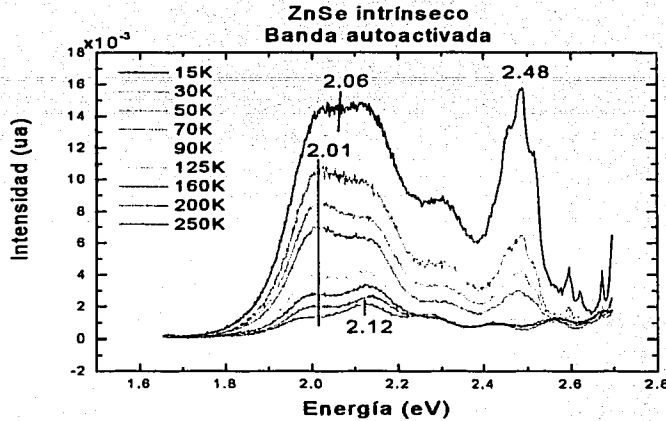


Figura 3.4: Gráfica de Intensidad (ua) vs Energía (eV) para diferentes temperaturas en el rango de la Banda Autoactivada. Los espectros muestran dos máximos una a 2.06 eV (con el que se trabajó) y otro a 2.48 eV, además de varios picos identificados como interferencia.

curvas de las gráficas de la figura 3.3 para (a) Intensidad y (b) energía en función de la temperatura. En estas gráficas, observamos como tanto la intensidad como la energía disminuyen cuando se incrementa la temperatura, este comportamiento es típico en los materiales semiconductores.

Se tomaron también espectros de FL para la región de la banda autoactivada para el ZnSe intrínseco. Como es de esperar, se observa en las gráficas de la figura 3.1 y considerando que esta banda está asociada con niveles de defectos ocasionados por impurezas en el material, la intensidad de la banda autoactivada en el ZnSe intrínseco es débil. Esto quiere decir que, además de tener pocas impurezas la película semiconductor es de muy buena calidad cristalina. En la figura 3.4 se muestran los espectros obtenidos. En ella se observan una banda ancha, alrededor de 2.06 eV, y una serie de picos entre 2.4 y 2.65 eV. Adicionalmente, se puede observar el efecto de interferencia

óptica debida al espesor de la muestra que se sobrepone a lo largo de toda la región espectral, y los cuales no cambian de posición con respecto a la energía cuando variamos la temperatura, a diferencia de las verdaderas señales de FL. Para comprobar que estos picos son ocasionados por interferencia, se utilizó la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d} = \frac{2}{N} \left(\frac{n_2}{\lambda_2} - \frac{n_1}{\lambda_1} \right) \quad (3.1)$$

donde d es el espesor de la muestra, N es el número de máximos, n es el índice de refracción y λ la longitud de onda correspondiente a ese índice de refracción (ver Apéndice A). La comprobación es de la siguiente manera, se toma el primer máximo y cualquier otro máximo y se calcula el espesor mediante la ecuación 3.1, después se toma de nuevo el primer máximo y un máximo diferente al anterior y se calcula de nuevo el espesor; si el espesor es el mismo en ambos casos, entonces la presencia de diferentes picos es debida a interferencia. Para la película de ZnSe intrínseco se encontró el valor de $d=1.7\mu\text{m}$.

Tabla 3.2: Valores de la intensidad del máximo de FL en función de la temperatura de medición.

T(K)	Intensidad(ua) $\times 10^{-3}$
15	7.44
20	6.38
30	4.46
40	3.41
50	2.72
70	2.04
90	1.70
125	1.37
160	1.14
200	0.997
250	1.15

La figura 3.4 muestra como disminuye la intensidad de la señal conforme se aumenta la temperatura de medición. Esto se explica más ampliamente en la parte de análisis.

A partir de los espectros obtenidos en función de la temperatura, se obtuvieron los datos de la Tabla 3.2 donde se presentan los valores obtenidos de intensidad (ua)

ZnSe intrínseco Banda Autoactivada

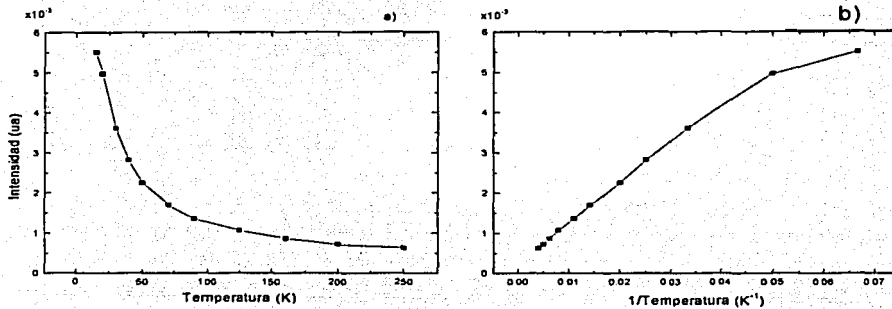


Figura 3.5: Gráficas de Intesidad (ua) contra (a) Temperatura (K) donde se observa como la intensidad disminuye con el aumento de la temperatura y (b) $1/\text{Temperatura}$ donde se puede apreciar el comportamiento lineal esperado.

para diferentes temperaturas para la banda de alrededor de 2.06 eV.

La figura 3.5 muestra los resultados para la intensidad contra a) la temperatura (encontrada calculando el área bajo la curva) y b) inverso de la temperatura $1/T$, donde se observa el comportamiento lineal esperado para una dependencia mostrada en la ecuación 3.2

$$I \propto e^{-E_a/kT} \quad (3.2)$$

donde E_a corresponde a la energía de activación, k es la constante de Boltzman y T la temperatura. De esto se hablará con más detalle en la sección de Análisis.

3.1.2 ZnSe:Cl 75°C

La muestra identificada como C342 es la película delgada de ZnSe con impurezas de cloro crecida a 75 °C. De ella también se tomaron medidas para ambos rangos, es decir, para la línea excitónica y para la banda autoactivada.

Tabla 3.3: Valores de intensidad y energía del máximo de FL en función de la temperatura.

Temperatura (K)	Intensidad (ua) x 10 ⁻³	Energía (eV)
15	1.46	2.786
20	0.942	2.786
30	0.487	2.785
40	0.272	2.784
50	0.171	2.783
70	0.077	2.783
90	0.054	2.772
125	0.037	2.761
160	0.020	2.746
200	0.019	2.727
250	0.008	2.705
273	0.004	2.678

En las gráficas de las figuras 3.6 se observa el comportamiento de la línea excitónica para diferentes temperaturas, se observa como varía su intensidad y como disminuye en

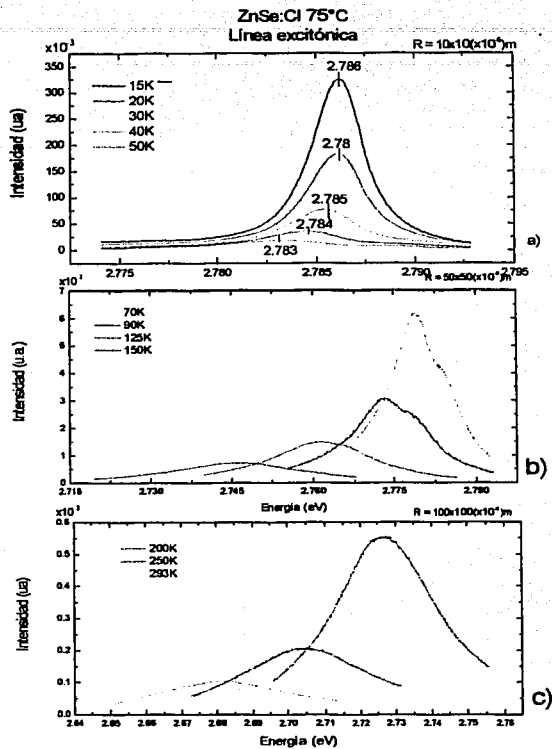


Figura 3.6: Gráficas de Intensidad (ua) contra Energía (eV) para diferentes temperaturas. En la parte superior de cada cuadro se encuentra la apertura de rendija con la que se midió.

TEXTO CON
 FALLA DE ORIGEN

ZnSe:Cl 75°C
Línea Excitónica

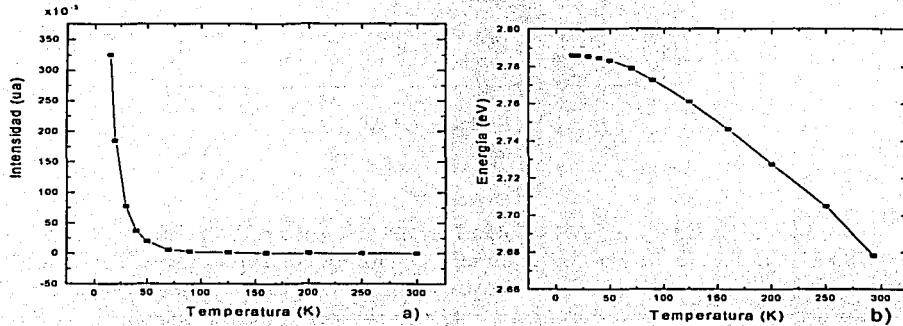


Figura 3.7: Gráficas de (a) Intensidad (ua) y (b) Energía (eV) en función de la temperatura. En estas gráficas se observa como la intensidad y la energía disminuye cuando se aumenta la temperatura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

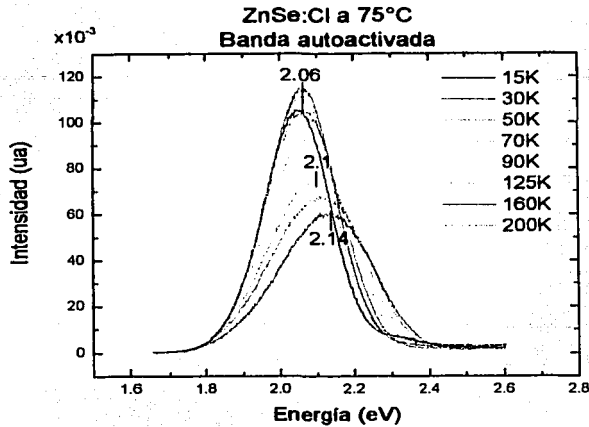


Figura 3.8: Gráfica de Energía (eV) contra Intensidad (ua) a diferentes temperaturas. Aquí se observa como la intensidad primero aumenta al aumentar la temperatura, hasta una temperatura dada (50 K) y posteriormente empieza a disminuir. También se ve como la energía aumenta con el incremento de la temperatura.

energía (eV) conforme aumentamos la temperatura, se tuvo que trabajar variando la apertura de las rendijas del monocromador, debido a que intensidad disminuye con el incremento de temperatura. En las gráfica de intensidad contra temperatura y energía contra temperatura (ver figura 3.7), se observan mejor este comportamiento; los datos estan registrados en la Tabla 3.3.

En las gráficas de la figura 3.7 se observa un comportamiento parecido al de la línea excitonico de la muestra C418, es decir, (a) la intensidad y (b) la energía del pico disminuye con el incremento de la temperatura.

Con las gráficas de las figura 3.1 (a) y (b) se observa que la emisión de la banda autoactivada es ligeramente mayor que la que presenta el ZnSe intrínseco, pero este espectro presenta una forma más definida. Este comportamiento indica que para esta concentración de impurezas de Cl ya se han generado niveles de defectos que contribuyen al aumento en la intensidad de la señal de esta banda, ya que conforme se

Tabla 3.4: Valores de intensidad del máximo de FL en función de T.

Temperatura (K)	Intensidad (ua)
15	26.34
20	28.17
30	2.82
40	2.85
50	2.85
70	2.80
90	2.63
125	2.34
160	2.21
200	1.99

le aumentan las impurezas de cloro, se espera que la banda autoactivada o banda de impurezas empiece a aumentar. En la figura 3.8 se presentan las mediciones de Energía contra intensidad a diferentes temperaturas, el comportamiento aquí observado, es el típico mencionado en la literatura para la banda autoactivada, esto es, primero incrementa ligeramente su intensidad llegando a un máximo alrededor de 50K y después comienza a disminuir. A diferencia de la película delgada de ZnSe intrínseco, en este caso se observa una forma más definida de la banda autoactivada.

Analizando los datos obtenidos en la gráfica de la figura 3.8 sirven como base para obtener la Tabla 3.4 y graficar la Intensidad en función de la temperatura como se aprecia en las figuras 3.9.

3.1.3 ZnSe:Cl 120°C

Los resultados obtenidos para la muestra C256, es decir, la película delgada de ZnSe con impurezas de cloro crecida a 120 °C muestran un comportamiento distinto a las muestras antes mencionadas. Empezamos presentando los resultados para la línea excitónica.

En la figura 3.10 se observa que no existe la presencia de línea excitónica, ya que los picos que se observan son los de la línea de plasma de la emisión del laser en 2.80 eV (441.6 nm).

Como en las muestras anteriores, también se obtuvieron datos experimentales para la muestra C256 en la región de la banda autoactivada. En la figura 3.11 se observa la

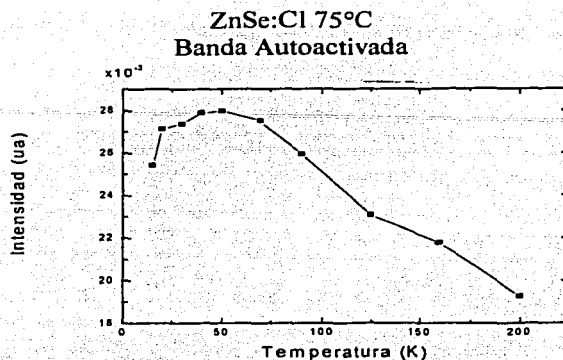


Figura 3.9: Gráfica de intensidad (ua) contra temperatura (K) para banda autoactivada en la muestra C342. Aquí se aprecia como la intensidad primero aumenta y pasando los 50K empieza a disminuir.

banda autoactivada para diferentes temperaturas. A diferencia de la banda autoactivada de la muestra C342 (ZnSe:Cl 75°C) en ésta se observa la presencia de un máximo en alrededor de 2.19 eV, un hombro en 2.06 eV que aparece desde la medición a 15K y un segundo hombro a 2.32 eV que se empieza a notar a 90K, estos hombros, han sido identificados como interferencia óptica debida al espesor de la muestra, que se sobrepone a lo largo de toda la región espectral.

Para esta muestra también se observarán efectos de interferencia como en el caso de la muestra de ZnSe intrínseco. Utilizando la ecuación 3.1. Los valores obtenidos para el espesor son: $d=1.43 \mu\text{m}$

Para observar con más detalle el comportamiento de esta muestra, en la figura 3.11 se presenta la gráfica de Intensidad en función de la temperatura tomando los valores del máximo de 2.19 eV de la tabla 3.5.

3.1.4 ZnSe:I cristal

Para obtener las mediciones del cristal ZnSe:I, fue necesario cambiar el dedo del criostato por uno ranurado, ya que, por ser transparente, al pegarlo sobre el portamuestras usual produciría mayor ruido en la señal por reflexión con este portamuestras.

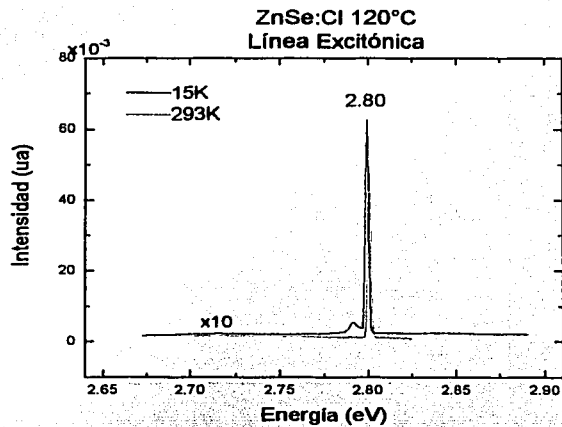


Figura 3.10: Gráfica de la Intensidad (ua) contra Energía (eV) para la región de la línea excitónica de la muestra de ZnSe:Cl 120°C.

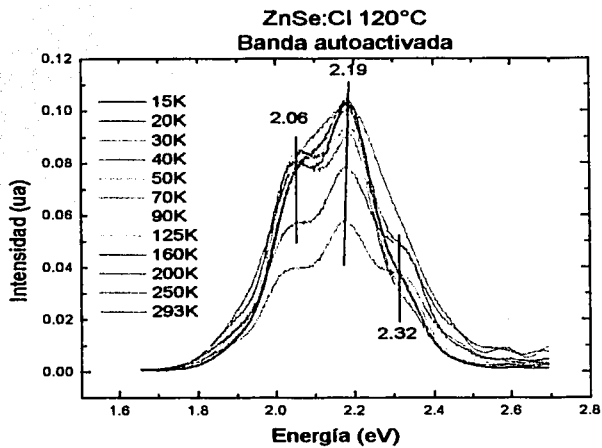


Figura 3.11: Gráfica de Intensidad (ua) contra Energía (eV) en la región de la banda autoactivada para la muestra de ZnSe:Cl 120°C para diferentes temperaturas.

Tabla 3.5: Valores de intensidad del máximo de FL en función de T

Temperatura (K)	Intensidad (ua)
15	0.10353
20	0.10082
30	0.09603
40	0.09215
50	0.09878
70	0.10449
90	0.10682
125	0.10188
160	0.10495
200	0.10278
250	0.07879
293	0.0586

Como en las muestras anteriores, primero se realizo el barrido con FLeeto de la señal a temperatura ambiente y a bajas temperaturas (3.1). Una vez localizadas las regiones para la línea excitónica y para la banda autoactivada, se procedio a medir como en las muestras anteriores.

En las figuras 3.1 se observa cómo la región de la línea excitónica para el cristal (línea verde) no se aprecia, se hicieron pruebas a baja temperatura y a temperatura ambiente, y no se observó la línea excitónica como en las otras muestras. En la figura 3.13 se observa un pico a 293K (azul) a 2.81 eV pero este corresponde a la línea de plasma del láser (441.6 nm) y no a un efecto de la muestra. Debido a esto, no se hicieron más mediciones de FL en esta región a diferentes temperaturas.

En el caso de la banda autoactivada, se aprecia un solo pico y el comportamiento de su intensidad es que a bajas temperaturas es mayor. Al ir aumentando la temperatura la intensidad empieza a disminuir; ésto se observa en la gráfica de la figura 3.14. Haciendo la comparación con las películas delgadas, se aprecia muy debil como se ve en las gráficas de la figura 3.1.

Como se hizo anteriormente, el manejo de datos nos proporciona gráficas de Intensidad contra Temperatura, y contra el inverso de la temperatura. Los resultados se muestran en las gráficas de la figura 3.15.

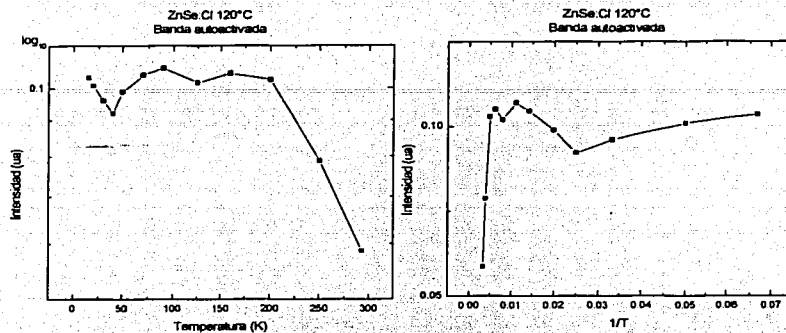


Figura 3.12: Intensidad (ua) contra Temperatura(K) e inverso de Temperatura(1/K). Aquí se observa como el comportamiento de la intensidad en función de la temperatura es diferente al encontrado en las otras muestras estudiadas en el presente trabajo.

3.2 ANÁLISIS

Una manera de conocer la calidad cristalina de la muestra, es la relación de la emisión entre la LE y la BA. En la figura 3.1 se observa como para las muestras de bajas concentraciones de impurezas (ZnSe intrínseco y ZnSe:Cl a 75 °C) la intensidad de la línea excitónica es mucho mayor que la emisión de la banda autoactivada. Mientras que en las muestras con alta concentración de impurezas (ZnSe:Cl 120 °C y ZnSe:I), la emisión más intensa es la de la BA.

Un análisis detallado del espectro de FL puede ofrecer una vasta información acerca de la calidad espectral de la muestra, así como los niveles de impurezas entre las bandas. La E_g presenta importantes cambios con la variación de la temperatura, esta variación es útil a nivel tecnológico, ya que resulta en un cambio en la emisión de luz de un diodo emisor de luz (LED) [15] que puede ser aplicado en la fabricación de una pantalla de color.

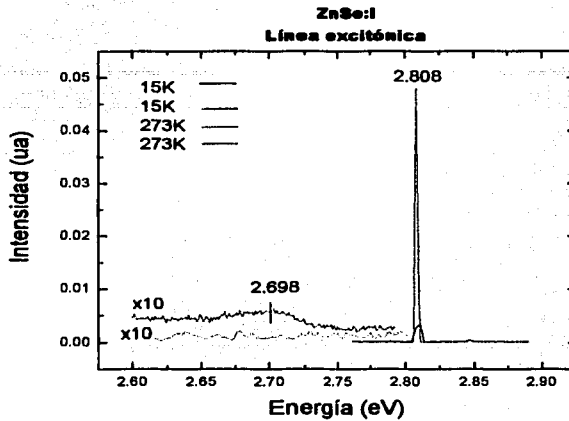


Figura 3.13: Región excitónica del cristal ZnSe:I. Para el cristal tanto a altas como a bajas temperaturas no se registro emisión excitónica. La línea a 2.808 eV corresponde a la línea del plasma de emisión del láser.

3.2.1 Línea excitónica

Varshni [25] propone una relación semiempírica para explicar el comportamiento de E_g en función de la Temperatura. Él toma la siguiente consideración: La dependencia de temperatura en la interacción electrón-fotón es proporcional a T^2 a bajas temperaturas y lineal en T a altas temperaturas.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (3.3)$$

donde la temperatura es dada en Kelvin, α y β son constantes de proporcionalidad. Esta relación es conocida como la ecuación de Varshni. A altas temperaturas se obtiene:

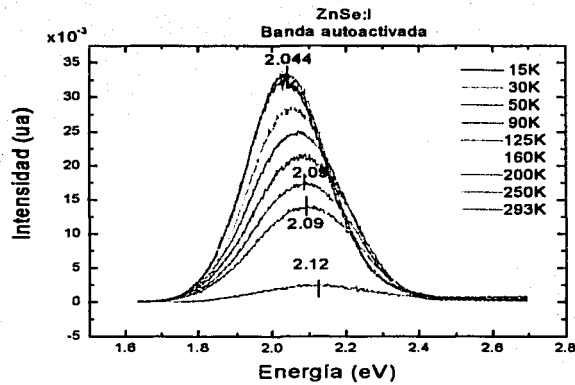


Figura 3.14: Gráfica de Intensidad (ua) contra Energía (eV) del ZnSe:I cristal para diferentes temperaturas. Donde se observa como primero aumento hasta un límite (50 K) y posteriormente empieza a disminuir.

Tabla 3.6: Valores de la intensidad del máximo de FL vs T

Temperatura (K)	Intensidad (ua)
15	27.95
20	27.85
30	28.36
40	29.10
50	28.60
70	27.56
90	25.42
125	23.47
160	20.86
180	17.44
200	14.42
250	3.09

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T \quad (3.4)$$

para

$$T \gg \beta$$

donde $E_g(0)$ representa el valor del gap a 0K y $E_g(T)$ su valor a la temperatura T. Este valor se toma a partir de nuestros experimentos de FL midiendo la energía correspondiente al máximo de la emisión excitónica y sumando a ese valor la energía de enlace del excitón ligado.

$$E_g(T) = h\nu + E_x \quad (3.5)$$

donde E_x es la energía del excitón y los valores para $h\nu$ corresponden a E_{exp} .

Haciendo uso de las ecuaciones 3.3 y 3.4, nosotros vamos a ocupar los resultados obtenidos en la región de la línea excitónica para el ZnSe impurificado no intencionalmente (muestra C418) y para el ZnSe:Cl 75°C (muestra C256) para calcular los valores de las constantes α y β y compararlos con los resultados existentes en la literatura.

ZnSe:I
Banda autoactivada

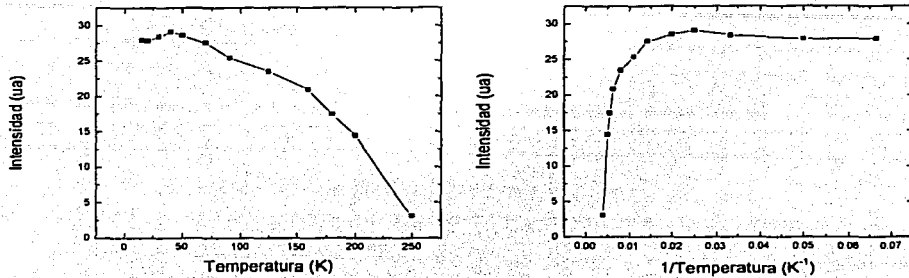


Figura 3.15: Gráficas de Intensidad vs Temperatura y vs el inverso de Temperatura. Aquí se observa como la intensidad disminuye cuando se incrementa la temperatura.

Como se mencionó en la presentación de datos obtenidos, esto no se puede aplicar a las muestras de ZnSe:Cl 120°C y ZnSe:I ya que no se registraron señales en esta región.

Calculamos α y β utilizando la ecuación 3.4 para ambas muestras. Se presentan los valores en tablas y las gráficas con la normalización para los cálculos.

ZnSe intrínseco

Tomando los valores de la Tabla 3.1, se graficó la Energía (eV) en función de la Temperatura (K) (ver figura 3.3 (b)) para la emisión de la LE, a partir de esta gráfica, se realizó el ajuste teórico usando la ecuación 3.3. Como se puede observar en la figura 3.16, los datos experimentales (cuadros) se ajustan bien a los datos proporcionados por la ecuación de Varsnhii (línea roja).

Resultados:

$$E_g(0) = 2.797 \pm 0.002 \text{ eV}$$

$$\alpha = -9.4 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5} \text{ meV/K}$$

$$\beta = 400 \pm 11 \text{ K}$$

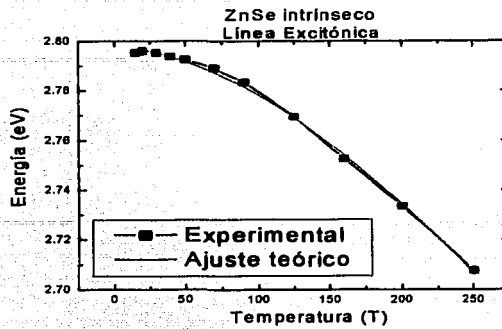


Figura 3.16: Gráfica de los resultados experimentales y del ajuste teórico para la muestra de ZnSe intrínseco.

ZnSe:Cl a 75°C

Utilizando los valores de la Tabla 3.3, se graficó la Energía en función de la Temperatura para la muestra de ZnSe:Cl a 75°C (ver figura 3.5 (b)) para la emisión de la LE, con estos valores experimentales, se hicieron ajustes utilizando la ecuación de Varsnhi, para calcular las constantes α y β . En la figura 3.17 Se observa como los datos experimentales coinciden con los datos teóricos de la ecuación 3.3.

Resultados:

$$E_g(0) = 2.790 \pm 0.003 \text{ eV}$$

$$\alpha = -8.3 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5} \text{ meV/K}$$

$$\beta = 368 \pm 19 \text{ K}$$

En la siguiente tabla se encuentran algunos de los valores existentes en la literatura para los parametros de la ecuación de Varshni [25].

3.2.2 Banda autoactivada

Como se comentó anteriormente, existe emisión de la banda autoactivada en todas las muestras. pero el comportamiento de la BA en función de la temperatura varía para cada muestra. En la figura 3.18 podemos observar el comportamiento de cada muestra con el incremento de la temperatura.

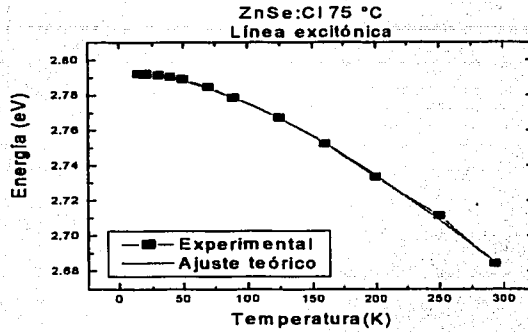


Figura 3.17: Gráfica de los resultados experimentales y del ajuste teórico para la muestra de ZnSe:Cl 75 °C.

Tabla 3.7: Parámetros de Varshni para el modelado de $E_g(T)$.

Componente	$E_g(0)$ eV	α (meV/K)	β (K)	Referencia
ZnSe	2.8271	0.55	187	[16]
ZnSe	2.825 ± 0.002	0.67 ± 0.03	270 ± 90	[16]
ZnSe	2.820 ± 0.005	0.73 ± 0.01	295 ± 35	[16]
ZnSe:Cl	2.804	-8.59×10^{-4}	350	[26]
ZnSe:Ga	2.733	-8.59×10^{-4}	350	[27]
ZnSe:Cl 75 °C	2.820 ± 0.002	$-8.3 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$	368 ± 19	
ZnSe intrínseco	2.802 ± 0.001	$-9.4 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$	400 ± 11	

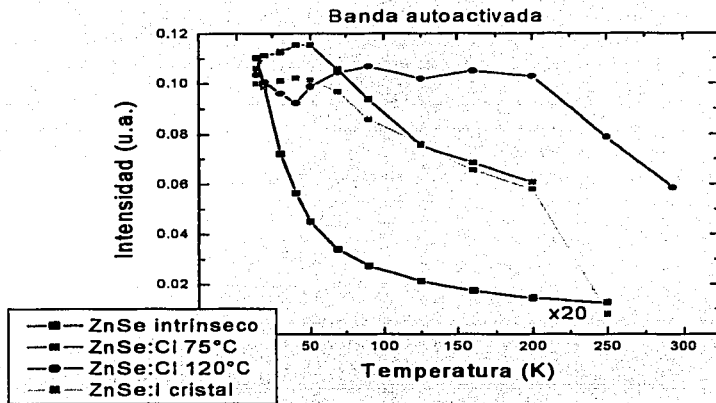


Figura 3.18: Gráfica de intensidad (u.a.) contra temperatura (K) para la banda autoactivada, para todas las muestras. Aquí se observa como el comportamiento de la emisión en función de la temperatura para cada muestra es diferente.

En la figura 3.18 observamos el comportamiento de la BA en función de la temperatura para cada muestra. En la muestra de ZnSe intrínseco, la intensidad siempre disminuye cuando aumentamos la temperatura. El comportamiento de la banda en las muestras de ZnSe:Cl a 75 °C y del cristal ZnSe:I parece ser el comportamiento típico, esto es, primero aumenta con la temperatura, llega a un máximo y empieza a disminuir. Esto haría pensar que el origen de la BA es el mismo, pero como ya se comentó anteriormente cada una tiene una naturaleza propia ya que una es película delgada crecida por MBE con Cl como dopante y la otra un cristal crecido por CVD con I como dopante. Según reportes anteriores [20]-[24] la conductividad en ambos materiales es buena, quizá ahí radique que el comportamiento de la banda sea el mismo. Y por último, la muestra de ZnSe:Cl 120 °C tiene un comportamiento aleatorio, lo cual puede indicar que tiene un alto nivel de concentración de impurezas.

Para la región de la banda autoactivada, calcularemos la energía de activación. Utilizando las gráficas de Intensidad (ua) contra el inverso de la Temperatura (K⁻¹) Al igual que en la línea excitónica, se partirá de ecuaciones aplicadas previamente en el estudio de materiales semiconductores II-VI. Partimos de la ecuación [16]

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \exp(-E_a/k_B T)} \quad (3.6)$$

donde C es una constante de normalización, k_B es la constante de Boltzman, E_a la energía de activación y T la temperatura. La ecuación 3.6 puede presentar algunas variaciones según el modelo a utilizar, en la literatura se presentan más comunmente las siguientes [28]-[29]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + CT^2 \exp(-E_a/k_B T)} \quad (3.7)$$

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + CT^{3/2} \exp(-E_a/k_B T)} \quad (3.8)$$

para nuestros espectros, se realizaron pruebas con las tres ecuaciones anteriores, tomando los valores de la que mejor se ajusta a nuestra gráfica.

ZnSe intrínseco

Comenzamos por analizar la muestra C418, ZnSe intrínseco (impurificado no intencionalmente). En la figura 3.19 se aprecia la gráfica de I vs $1/T$ para ésta muestra y su ajuste, en este caso la ecuación que mejor se ajusto a nuestra gráfica es la 3.6. Los parámetros que quedan libres son: I_0 , C y E_a .

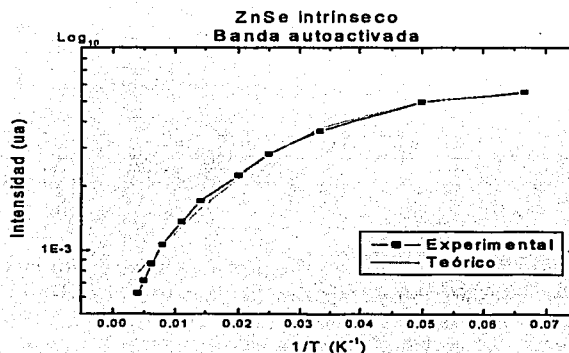


Figura 3.19: Gráfica de intensidad en función del inverso de la temperatura de los datos experimentales y su ajuste teórico

Resultados:

$$I_0 = 0.00561(\text{ua}) \pm 0.00012$$

$$C = 8.70 \pm 0.60$$

$$E_a = 7.00 \pm 0.73 \text{ meV}$$

ZnSe:Cl 75°C

Para la muestra C342 también se hicieron ajustes con las tres ecuaciones; estos ajuste se presentan en la figura 3.20. Vemos como las tres líneas se ajustan muy parecido a nuestra gráfica, pero analizando con cuidado los puntos a alta temperatura, podemos observar que el mejor parámetro corresponde a la ecuación 3.7.

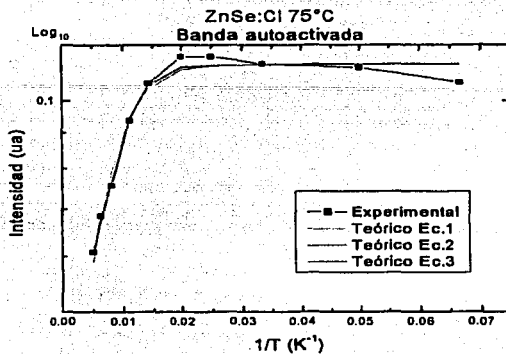


Figura 3.20: Gráfica de la intensidad en función del inverso de la temperatura de los datos experimentales, también se presentan los cálculos teóricos para las tres ecuaciones.

Presentamos en la Tabla 8 los datos obtenidos con los tres ajustes, lo cual nos permite comparar los resultados; para la muestra de ZnSe:Cl a 75°C se considera el mejor ajuste que son los valores obtenidos con la ecuación 3.7.

ZnSe:Cl 120°C

En el caso de la muestra C256, ninguna de las ecuaciones se ajustan exactamente sobre la gráfica de nuestros resultados experimentales. Está muestra no presenta

Tabla 3.8: Valores de I_0 , C y E_a

Ajuste	$I_0(ua)$	C	$E_a(meV)$
Ec. 4.6	0.1127 ± 0.0018	3.31 ± 0.88	22 ± 3
Ec.4.7	0.1123 ± 0.0014	$4 \times 10^5 \pm 9 \times 10^4$	43 ± 3
Ec. 4.8	0.1124 ± 0.0014	$2.1 \times 10^4 \pm 5 \times 10^3$	39 ± 3

el comportamiento común de la banda autoactivada, esto debido a la cantidad de impurezas que contiene. En la figura 3.21 se presenta el ajuste utilizando la ecuación 3.7. Podemos observar cómo la intensidad en función del inverso de la temperatura no presenta el mismo comportamiento que las demás muestras.

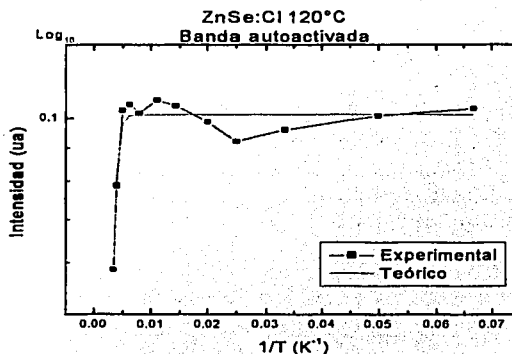


Figura 3.21: Gráfica de la intensidad en función de la temperatura para los datos experimentales de la muestra C256 y su ajuste a los cálculos teóricos.

Resultados:

$$I_0 = 0.1014 \pm 0.0017 (ua)$$

$$C = 5.7 \times 10^6 \pm 1 \times 10^6$$

$$E_a = 174 \pm 43 (meV)$$

ZnSe:I

En el cristal, la banda autoactivada presenta un comportamiento parecido al de la muestra C342, que es el comportamiento típico de esta banda. En la figura 3.22 vemos los datos obtenidos experimentalmente y su ajuste teórico.

Resultados:

$$I_0 = 0.00954 \pm 0.00024 (ua)$$

$$C=2.5 \times 10^7 \pm 3.3 \times 10^6$$

$$E_a = 107 \pm 23 \text{ (meV)}$$

De los datos óptenidos de la E_a para las 4 muestras, podemos concluir que para las muestras C418 y C342 tenemos niveles rasantes a la banda de conducción mientras que para las muestras C256 y cristal son niveles profundos a la banda de conducción.

La naturaleza de la banda autoactivada es diferente para cada una de las muestras. En el caso de la muestra C418 (ZnSe no impurificado intencionalmente) se puede deber a impurezas nativas durante el crecimiento de Se. Para el ZnSe:Cl a 75°C la banda autoactivada se debe a impurezas donoras, lo mismo que en la muestra de ZnSe:Cl a 120°C , pero en este caso están actuando como niveles profundos y probablemente ya pasen a actuar como aceptores, esto sustentado por Hernández y colaboradores quenes publicaron los estudios realizados de conductividad y resistividad realizados para estos materiales [20]. En el caso del cristal, el yodo utilizado durante el crecimiento CVD sustituye al Se provocando niveles donores en el ZnSe lo cual puede activar los procesos de conducción y de fotoluminiscencia [24].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

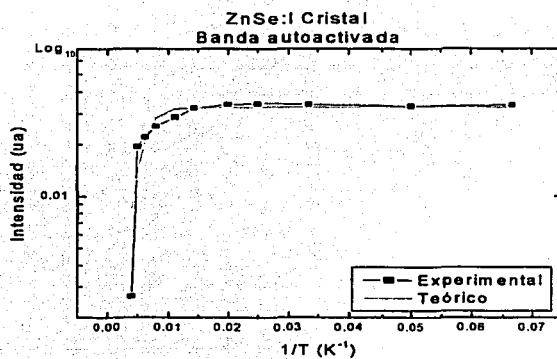


Figura 3.22: gráfica de la intensidad en función del inverso de la temperatura para los datos experimentales del cristal y su ajuste teórico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 4

Conclusiones y perspectivas

4.1 CONCLUSIONES

La reciente importancia que ha adquirido el estudio de compuestos II-VI, debido a sus aplicaciones principalmente en optoelectrónica, y el hecho de que compuestos semiconductores con base de ZnSe sean los más óptimos en el diseño y elaboración de láseres que emitan en la región del azul, han originado el presente trabajo. En este Capítulo, se hace una recopilación de los resultados obtenidos, se presentan las conclusiones de dicha investigación y, por último, se plantean algunos de los trabajos a futuro relacionados con el trabajo aquí presentado.

Se estudiaron dos tipos de muestras: películas delgadas y un monocristal de ZnSe. Las muestras fueron: tres películas delgadas de ZnSe una sin impurezas intencionales y dos impurificadas con Cl durante su crecimiento por epitaxia de haces moleculares. La cuarta muestra fue un monocristal de ZnSe impurificado con yodo creado por deposición química de vapor. Aunque existen estudios previos de estas muestras, este es el primer trabajo de FL realizado en función de la temperatura para el estudio de sus propiedades ópticas. Dentro del estudio de materiales II-VI impurificados, existen realmente pocos trabajos en los que la base sea el compuesto semiconductor ZnSe y el compuesto impurificador sea Cl o I.

Durante el presente trabajo se ha hecho énfasis en las ventajas del uso de la técnica de fotoluminiscencia en el estudio de las propiedades ópticas y estructurales de materiales semiconductores. De nuestros resultados, podemos concluir, que mediante FL es posible estimar la calidad cristalina del material tanto en volumen ("bulk") como en películas delgadas.

También se comprobó, que para hacer más eficiente el uso de la técnica de FL es

importante trabajar con líneas del láser cuya energía esté por arriba de la energía de la brecha prohibida del material. Para el ZnSe utilizamos la línea 325nm de HeCd. Mediante una energía de excitación por arriba de la brecha prohibida es posible estudiar los diferentes procesos de recombinación, desde transiciones excitónicas hasta aquellas debidas a niveles profundos de impurezas y defectos.

De nuestros experimentos, fue posible observar la emisión debida a la llamada Banda de Impurezas o Autoactivada y la región excitónica. Se observó que para materiales altamente impurificados como el ZnSe:Cl (120°C) y el ZnSe:I no se registra la presencia de línea excitónica, mientras que para materiales con bajas concentraciones de impurezas como lo son el ZnSe intrínseco y el ZnSe:Cl (75°C) sí se observó la emisión excitónica y, de hecho, su intensidad es mayor que la debida a la banda autoactivada. En la práctica, se suele tomar la relación entre la intensidad de la banda autoactivada y la línea excitónica como un parámetro para determinar la calidad cristalina de un material: entre mayor sea la intensidad de la Banda Autoactivada sobre la línea excitónica, menor será la calidad estructural del material.

Además de estudiar la calidad cristalina a partir de nuestros resultados y de modelos teóricos fue posible determinar diversos parámetros en nuestros materiales. Así, el análisis de nuestros resultados se dividió en dos partes: a) la emisión alrededor de la línea excitónica y b) la emisión en la región de la banda autoactivada.

a) Como se mencionó anteriormente, la línea excitónica sólo se detectó en dos materiales: ZnSe intrínseco y ZnSe:Cl crecida a 75 °C . Las gráficas presentadas en el Capítulo 3, permiten apreciar cómo la intensidad de la línea decrece cuando incrementamos la temperatura; esto debido a la disociación térmica del excitón. Este es un comportamiento típico de los materiales semiconductores. A bajas temperaturas, la emisión excitónica principal está en 2.797 eV que corresponde a un excitón ligado a una impureza donora (D^0V_{Se}) para la muestra de ZnSe intrínseco y 2.790 eV que ahora corresponde a un excitón ligado a una impureza donora de cloro (D^0Cl).

Para la línea excitónica se hizo uso de la ecuación de Varshni

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

donde se calcularon los valores para las constantes α y β , y el valor de la brecha prohibida a 0 K. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.1.

Vemos que nuestros resultados concuerdan muy bien con los encontrados previamente [16], lo cual nos indica nuevamente que la técnica utilizada es la adecuada y que nuestras muestras son de buena calidad cristalina; por lo tanto, pueden ser utilizadas para aplicaciones tecnológicas.

Tabla 4.1: parametros de Varshni

Muestra	$E_g(0)$	$\alpha(meV)$	$\beta(K)$
ZnSe intrínseco	2.797 ± 0.001	$-9.4 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$	400 ± 12
ZnSe:Cl a 75°C	2.790 ± 0.002	$-8.3 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-5}$	368 ± 19

b) En las cuatro muestras que se trabajarón, se detectó la presencia de la banda autoactivada. Para las muestras de ZnSe:Cl 75°C y ZnSe:I la emisión de la banda autoactivada siguió el comportamiento típico.

Para la muestra intrínseca, se localiza en la región de 1.6 a 2.6 eV lo que puede identificarse como banda autoactivada, sigue un comportamiento en función de la temperatura diferente al conocido, ya que en todo el rango de temperatura la intensidad siempre disminuye, por lo que podemos concluir que el origen de la emisión en esta muestra no es debida a las impurezas introducidas intencionalmente. Es probable que esta emisión se deba a defectos ya presentes en el material (conocidos como defectos nativos); por ejemplo, vacancias de Se.

Finalmente, para la muestra con mayor cantidad de impurezas, ZnSe:Cl a 120°C, el comportamiento de la intensidad de la banda autoactivada con la temperatura fue aparentemente aleatorio, ya que en algunas regiones disminuyó, mientras que en otras aumentó. Este resultado no fue debido a errores experimentales, sino más bien a la naturaleza misma de la muestra: de acuerdo con experimentos previos sobre propiedades eléctricas, la resistividad de la película de ZnSe:Cl a 120 °C aumenta, en lugar de disminuir [20]. Esto quiere decir que la incorporación de impurezas ya no contribuye al aumento de la conductividad sino que más bien estas impurezas han comenzado a producir defectos que atrapan a los portadores cedidos por ellas mismas. Este fenómeno es conocido como Autocompensación y constituye el principal problema para la producción de compuestos II-VI de alta conductividad eléctrica.

Se graficó la intensidad (unidades arbitrarias) en función del inverso de la temperatura (K^{-1}) y se hicieron ajustes con la ecuación

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \exp(-E_a/k_B T)}$$

que permite calcular la energía de activación (E_a) asociada con la emisión de esta banda.

Tabla 4.2: valores para la BA

Material	$I_0(ua)$	C	$E_a(meV)$
ZnSe intrínseco	0.0056 ± 0.0001	8.70 ± 0.609	7 ± 0.7
ZnSe:Cl a $75^\circ C$	0.1123 ± 0.0014	$4 \times 10^5 \pm 9.6 \times 10^4$	22 ± 3.0
ZnSe:Cl a $120^\circ C$	0.1014 ± 0.0017	$5.7 \times 10^6 \pm 1 \times 10^6$	174 ± 43
ZnSe:I	0.0095 ± 0.0002	$2.5 \times 10^7 \pm 3.3 \times 10^6$	107 ± 23

A partir del ajuste de la intensidad de la emisión de la BA en función de la temperatura calculamos la energía de activación para cada muestra. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2.

Los valores de E_a para las 4 muestras corresponden a: i) para ZnSe intrínseco a niveles rasantes asociados a vacancias de Se; ii) para ZnSe:Cl a $75^\circ C$ a niveles donores rasantes de Cl; iii) para ZnSe:Cl a $120^\circ C$ y ZnSe:I a niveles profundos a la banda de conducción, ocasionados por la presencia de impurezas de cloro y de yodo [23], respectivamente. Estos resultados soportan nuestra hipótesis, de que a diferentes concentraciones de impurezas la emisión de la banda autoactivada tiene un origen diferente.

4.2 TRABAJOS A FUTURO

A continuación se presentan algunos de los trabajos planeados a futuro:

- 1.- Trabajar con fotoluminiscencia con las muestras utilizadas en el presente trabajo, pero ahora empleando láseres con emisión de energía por debajo de la brecha prohibida.
- 2.- Realizar experimentos de decaimiento de fotoluminiscencia utilizando láseres pulsados (pulsos ultracortos aproximadamente 50 fseg y otros experimentos que permitan estudiar los mecanismos de recombinación de portadores en ZnSe.
- 3.- Aplicación de la técnica de fotoluminiscencia en la industria, como por ejemplo, en control de calidad de circuitos, empaquetado óptimo de medicamentos, captura y reconocimiento de imágenes. etc.

Apéndices

Apéndice A

ZnSe, Tabla periódica y Equivalencias

A.1 Ecuación de interferencia

A partir de las ecuaciones de interferencia óptica [14]:

$$d_M = \left(M + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda_N}{2n_M} \quad (\text{A.1})$$

y

$$d_{M+N} = \left[\left(M + N\right) + \frac{1}{2} \right] \frac{\lambda_{M+N}}{2n_{M+N}} \quad (\text{A.2})$$

Se puede deducir la ecuación para comprobar la presencia de interferencia debida al espesor de la película de ZnSe.

Primero despejamos M de la ecuación A.1

$$M = d_M \frac{2n_M}{\lambda_N} - \frac{1}{2}$$

y la sustituimos en la ecuación A.2

$$d_{M+N} = \left[\left(d_M \frac{2n_M}{\lambda_N} - \frac{1}{2} + N + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda_{M+N}}{2n_{M+N}} \right]$$

Tabla A.1: Relación entre el índice de refracción y la longitud de onda

$\lambda(\mu m)$	n
0.54	2.6754
0.58	2.6312
0.62	2.5994
0.66	2.5755
0.7	2.5568
0.74	2.5418
0.78	2.5295
0.82	2.5193
0.86	2.5107
0.90	2.5034
0.94	0.4971
0.98	2.4916
1.0	2.4892

multiplicando

$$d_{M+N} = d_M \frac{\lambda_M}{2n_N} + N \frac{\lambda_{M+N}}{2n_{M+N}}$$

reacomodando terminos obtenemos la ecuación:

$$\frac{1}{d} = \frac{2}{N} \left(\frac{n_2}{\lambda_2} - \frac{n_1}{\lambda_1} \right) \quad (\text{A.3})$$

donde d es el espesor de la muestra M y N son los números de los máximos, n índice de refracción y λ la longitud de onda correspondiente al índice de refracción.

En la tabla A.1 se presenta la relación del índice de refracción y de longitud de onda.

A.2 Tabla periódica

En la tabla periódica se resaltan el grupo IIB, donde se encuentra el Zn, y el grupo VIA, donde se localiza el Se. Los elementos que se utilizaron para impurificar intencionalmente al ZnSe fueron Cl y I, localizados en el grupo VIIA. Por su configuración

Tabla A.2: Relación de temperatura C y K

$T_k(K)$	$T_c(^{\circ}C)$
15	-258.15
50	-223.15
90	-183.15
125	-148.15
200	-73.15
273	0
293	+20.15

electrónica, estas impurezas contribuyen con un electrón más al ZnSe, por lo que su conductividad es mayoritariamente de tipo n.

A.3 Equivalencias:

A.3.1 Temperatura

Se trabajan en temperaturas con escala Kelvin

$$T_k = T_c + 273.15$$

$$T_c = T_k - 273.15$$

Donde T_c es la temperatura en grados Celsius y T_k es la temperatura en grados Kelvin.

A.3.2 Energía

Los valores registrados se pueden presentar como Intensidad (ua) en función de la Energía (eV) o en función de la longitud de onda (nm) aquí prentetamos su relación.

$$E = h\nu$$

Donde h es la constante de Planck

$$h=4.1356692 \times 10^{-15} eV * seg$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Grupos
IA

TABLA PERIODICA

Gases
inertes

1 H Hidrogeno	IIA																2 He Helio	
3 Li Litio	4 Be Berilio	IIIA IVA VA VIA VIIA										5 B Boro	6 C Carbono	7 N Nitrógeno	8 O Oxígeno	9 F Fluor	10 Ne Neón	
11 Na Sodio	12 Mg Magnesio	IIIB		IVB	VB	VIB		VIIIB	VIII		IB	IIIB	13 Al Aluminio	14 Si Silicio	15 P Fósforo	16 S Azufre	17 Cl Cloro	18 Ar Argón
19 K Potasio	20 Ca Calcio	21 Sc Escandio	22 Ti Titanio	23 V Vanadio	24 Cr Cromo	25 Mn Manganeso	26 Fe Hierro	27 Co Cobalto	28 Ni Níquel	29 Cu Cobre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallio	32 Ge Germanio	33 As Arsénico	34 Se Selenio	35 Br Bromo	36 Kr Cripton	
37 Rb Rubidio	38 Sr Estroncio	39 Y Ytrio	40 Zr Zirconio	41 Nb Níobio	42 Mo Molibdeno	43 Tc Tecnecio	44 Ru Rutenio	45 Rh Rodanio	46 Pd Paladio	47 Ag Plata	48 Cd Cadmio	49 In Indio	50 Sn Estaño	51 Sb Antimonio	52 Te Telurio	53 I Yodo	54 Xe Xenón	
55 Cs Cesio	56 Ba Bario	57 La Lantano	72 Hf Hafnio	73 Ta Tungsteno	74 W Wolframio	75 Re Renio	76 Os Osmio	77 Ir Iridio	78 Pt Platino	79 Au Oro	80 Hg Mercurio	81 Tl Talio	82 Pb Plomo	83 Bi Bismuto	84 Po Polonio	85 At Astatina	86 Rn Radón	
87 Fr Francio	88 Ra RADIO	89 Ac Actinio	104 Rf Rutherfordio	105 Db Dubnio	106 Sg Seaborgio	107 Bh Bohrio	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerio	110 Uun Ununilidio	111 Uuu Ununnilidio	112 Uub Ununbicio	114 Uuq Ununquadio	116 Uuh Ununhexadio	118 Uuo Ununoctadio				

Lantánicos

58 Ce Cerio	59 Pr Praseodimio	60 Nd Neodimio	61 Pm Promecio	62 Sm Samario	63 Eu Europio	64 Gd Gadolinio	65 Tb Terbio	66 Dy Dysprosio	67 Ho Holmio	68 Er Erbio	69 Tm Terbio	70 Yb Yterbio	71 Lu Lutecio
--------------------------	--------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------	----------------------------	------------------------------	---------------------------	------------------------------	---------------------------	--------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------

Actínidos

88 Th Torio	89 Pa Protactinio	90 U Uranio	91 Np Neptunio	92 Pu Plutonio	93 Am Americio	94 Cm Curio	95 Bk Berkelio	96 Cf Californio	97 Es Einsteinio	98 Fm Fermio	99 Md Mendelevio	100 No Nobelio	101 Lr Lawrencio
--------------------------	--------------------------------	--------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	--------------------------	-----------------------------	-------------------------------	-------------------------------	---------------------------	-------------------------------	-----------------------------	-------------------------------

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

73

Tabla A.3: Longitudes de onda y energía más usados

$\lambda(\text{Å})$	Energía(eV)
3250	3.81
4416	2.80
4480	2.76
4600	2.69
6000	2.06
7000	1.77

La frecuencia (ν) la podemos expresar en terminos de la longitud de onda como:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

c velocidad de la luz

$$c=2.998 \times 10^8 \text{ m/seg}$$

Sustituyendo tenemos:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

En la tabla A.3 presentamos algunas conversiones utilizadas. Las primeras tres se refieren a los láseres utilizados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice B

Especificaciones

Características de los elementos del montaje experimental:

B.1 FUENTE DE EXCITACIÓN

Láser de He-Cd [30]

Potencia de salida	Longitud de onda
17 mW	Ultravioleta 325 nm
33mW	Azul 441.6 nm

La alimentación del láser es de 110 Volts su unidad de alimentación es modelo 100-A

B.2 ELEMENTOS ÓPTICOS

El sistema óptico de espejos esta compuesto por 6 espejos planos de aluminio de 1" de diámetro, los cuales sirven para dirigir el haz del láser a la muestra.

Entre el chopper y la muestra se encuentra una lente convexa de cuarzo de 1" de diámetro.

De la muestra al monocromador se utiliza una lente fotografica Nikker con las siguientes características:

Distancia focal	50mm
Número f	1.2
Campo angular	46
Díametro de la lente	52mm

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

B.3 CHOPPER

Especificaciones [32]:

Frecuencia:	4 Hz a 400 Hz con 6 huecos-cuchilla
	400 Hz a 4 kHz con 30 huecos-cuchilla
Estabilidad de frecuencia:	250 ppm/°C típico
Fase Jitter	0.2° rms para 50 Hz a 400 Hz
	0.5° rms para 400 Hz a 4 kHz
Frecuencia del display:	4 dígitos, 1 Hz de resolución, 1 Hz de exactitud
Frecuencia del control:	0 turnos fuente con 3 rangos:
	4 Hz a 40 Hz
	40 Hz a 400 Hz
	400 Hz a 4 kHz
VCO	de 0 a 10 VDC
Modos de referencia	Switch Medio
	BNC derecho

Dimensiones:

Controlador 7.7"x5.1"x1.8"

Cabeza chopper 2.8"x2.1"x1.0"

Diámetro cuchilla 4.00"

Potencia 12 watts

El controlador del Chopper es modelo SR540, con una frecuencia de 40 Hz a 4 kHz. Trabajamos con un disco de 6 hojas a una frecuencia de modulación de 400 Hz

B.4 SISTEMA DE ENFRIAMIENTO

El sistema de enfriamiento funciona básicamente como cualquier equipo de enfriamiento (frigorífico). Se tiene cierta cantidad (masa) constante de refrigerante (Helio) circula desde el depósito de líquido, donde se encuentra a la temperatura y presión del condensador, hasta el compresor pasando por la válvula de estrangulación y el evaporador, y volviendo finalmente al condensador.

En el condensador, el refrigerante se halla a una presión elevada y a una temperatura tan baja como sea posible obteniendo enfriando con agua. La sustancia refrigerante (Helio) se elige siempre de tal naturaleza que, a estas presión y temperatura, sea líquido saturado.

B.4.1 Sistema de vacio.

Bomba mecánica.

Bomba turbomolecular

Controles y medidores de presión

Turbopack Voltaje 115 Volts

Frecuencia 60 Hz

B.4.2 Sistema de enfriamiento

El sistema de enfriamiento esta formado por los siguientes componentes:

Compresor de Helio modelo HC-2D (trabaja con Helio comprimido) [33].

Cabeza del criostato (con el dedo frío que funciona como portamuestra) modelo DE-202.

Controlador de temperatura modelo 330 [31].

Fase	3 AG
Corriente	2.0 A
Alimentación	de 90 a 125 volts
Rango de temperatura	1.4 a 475K

B.5 MONOCROMADOR 500M

El monocromador es el responsable de la calidad de separación de las líneas espectrales y de la cantidad de luz que estará llegando al detector, aumentando el color de la señal. Algunas características del monocromador son:

1.- La cantidad de energía que sale de un monocromador es proporcional al área de la red de difracción.

2.- La cantidad de líneas talladas en la red determina la separación de las líneas espectrales.

3.- La cantidad de energía que sale de un monocromador es inversamente proporcional a la dispersión lineal recíproca y nos da una idea de cuánto debe estar abierta la ranura de salida para obtener una determinada resolución.

4.- Las redes deben estar optimizadas con un ángulo de destello a una determinada longitud de onda y a medida que nos alejamos de la misma se pierde eficiencia.

Especificaciones [34]:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Longitud focal	0.5 m
Apertura	f/4 con rendijas 110 x 100 mm
	f/6.9 con rendijas 64 x 64 mm
Rango espectral:	0-1500 nm
Dispersión:	1.6 nm/mm
Resolución:	0.02 nm
Cobertura multicanal:	40 nm sobre 25 nm
Exactitud	± 0.05 nm
Repetibilidad:	± 0.005 nm
Paso:	0.00025 nm
Dimensiones	ancho in (cm) long. in (cm) altura in(cm)
	12 (30.5) 23 (58.4) 13 (33.0)
Peso lbs. (kg)	82 (37.3)
Contador de longitud de onda	Indica posición en Angstroms
Líneas/mm	1200

B.6 DETECTOR

Foto multiplicador modelo R636-10

Diámetro:	1 -1/8"
Longitud máxima	94 mm
Respuesta espectral: Rango	185 a 930 nm
Longitud de onda λ_p	300 a 800 nm
Sensitividad del cátodo	Luminosidad 550 $\mu\text{A}/\text{lm}$
Radiancia a λ_p	62 mA/W
Sensitividad del ánodo:	Luminosidad 250 A/lm
Radiancia a λ_p	2.8 x 10 ⁴ A/W
Amplificación de corriente típica	4.5 x 10 ⁵ nA

Fuente de voltaje del fotomultiplicador.

Modelo Keithleg 247

Voltaje de salida 0-2000 V

Se trabaja a 0V, polarizado negativamente y el voltaje de alimentación del fotomultiplicador es de alrededor de 900 Volts.

B.7 AMPLIFICADOR LOCK-IN SR530

Los amplificadores Lock-in son utilizados para detectar y medir señales AC muy pequeñas. Estos amplificadores usan una técnica conocida como detección sensible a la fase que tiene una señal específica de referencia de frecuencia y fase. Las señales de ruido con frecuencias diferentes a la frecuencia de referencia son eliminadas y por lo tanto no afectan las mediciones.

El amplificador Lock-in digital como el SR850 multiplica la señal digitalmente. La señal amplificada es convertida a digital usando un convertidor 16 bit A/D a 256 kHz. El convertidor A/D es precedido por un filtro que evita altas frecuencias de entrada.

Debido a que un amplificador Lock-in multiplica la señal con una onda senoidal pura, éste mide la componente simple de Fourier de la señal de la frecuencia de referencia. Esto lo hace de la siguiente manera:

El teorema de Fourier establece básicamente que cualquier señal de salida puede representarse como la suma de muchas ondas senoidales de diferentes amplitudes, frecuencias o fases. Este es considerado generalmente como la señal representante. Un Lock-in multiplica la señal por una onda seno pura a la frecuencia de referencia. Todos los componentes de la señal de salida son multiplicados por la referencia simultáneamente. Matemáticamente hablando, las ondas senoidales de diferentes frecuencias son ortogonales, esto es, el promedio del producto de dos ondas seno es cero excepto si las frecuencias son exactamente las mismas. El producto de esta multiplicación da una señal de salida proporcional al componente de la señal cuya frecuencia está exactamente dentro de la señal de referencia.

En general, la entrada consiste de la señal más ruido. El ruido representa una variación en la señal de todas las frecuencias. Un Lock-in ideal solo responde al ruido a la frecuencia de referencia. El ruido de otras frecuencias es removido utilizando un filtro, en nuestro caso un filtro ventana. Por lo tanto, solo entrada con frecuencias igual a la frecuencia de referencia se presenta en la salida.

El amplificador lock-in análogo puede medir señales AC. El SR530 de doble fase, presenta bajo ruido del voltaje y la corriente de salida, alta reserva dinámica, dos estaciones de tiempo constante y un oscilador interno.

Este amplificador cuenta con dos canales (A y B) y el canal de referencia.

Normalmente se trabaja solo con el canal A midiendo la señal en voltaje y trabajando en el modo R, θ (magnitud y fase de la señal).

Especificaciones [35]:

Canal A:

Sensitividad:

Voltaje 500mV a 1nV

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Corriente 500 μA a 1pA
Canal de referencia:
Rango de frecuencia: 0.5 Hz a 100 kHz
Impedancia de salida: 1 M, ac acoplado
Modo: Fundamental (f) o segundo armónico (2f)
Tiempo de adquisición: 25 seg. A 1 Hz
6 seg. A 10 Hz
2 seg. A 10 kHz

General:

Potencia: 100, 120, 220, 240 Vac (50/60 Hz); 35 W
Dimensiones: 17" x 17" x 5.25", peso 16 lbs.

B.8 CAPTURA DE DATOS

Se utiliza un programa creado en el laboratorio de fotoluminiscencia por el Dr. Issac Hernández C. llamado SPEC6 el cual controla:

Monocromador

Lock-in

Frecuencia de chopper

Intensidad del detector.

Este programa funciona de la siguiente manera:

Al inicio te pide que le asignes nombre al archivo, en este caso se le pone el nombre que identifica a la muestra y las iniciales del usuario; esto genera un archivo que va asignando un número al final del nombre cada vez que se haga mediciones con esa muestra.

Una vez que se inicia con el experimento, solicita la longitud de onda del láser por seguridad del equipo, después te pide la posición del monocromador para asegurarse que este en la posición correcta cuando se inicien los barridos.

En la pantalla principal se encuentran las siguientes opciones:

O: Nuevo Espectro. Cambia parámetros

U: Nuevo Espectro. Usa los Últimos parámetros

R: Recupera y/o Continua Espectro Interrumpido

A: Lista de Archivos *.DT

G: Grafica un Archivo *.DT

I: Cambia Identificación de Archivos

M: Controla Monocromador SPEX

L: Long. de Onda Fija (para optimizar)

4: Cambia Dispositivo IIEEE488

D: Pasa temporalmente a DOS

F: Fin

Selección?

Primero se selecciona L (long. de onda) para calibrar

L: Long. Onda 4416?

Una vez que se hace la calibración, se escoge la siguiente opción, usualmente O (nuevo espectro) y aparece la pantalla 2, donde se capturan los parámetros del espectro.

PARAMETROS DEL ESPECTRO

DESCRIBA LA MUESTRA (20 caracteres max): ZnSe:Cl120?

TIPO DE EXPERIMENTO (10 caracteres max): PL?

RANGO DEL ESPECTRO:

Inicio: ? 4000

Final: ? 9000

Intervalo: ? 5

MANTIENE LOS PARAMETROS RESTANTES ?

Num. MEDIDAS POR PASO: ? 50

Temperatura medición: ? 293 K

Tipo de Láser: ?HeCd

¡Necesario!:

Long. Onda Láser (ang) ? 3520

SlitIn: ? 10

SlitOut: ? 10

SlitV: ? 0.2

En otra pantalla, pregunta si quieres definir otros parámetros además de los pre-definidos.

Define nuevos parametros: N?

De valores para los parametros adicionales:

Pot: ? 17mW

Filtro: ? N

Antes de empezar a medir te pregunta si los datos están correcto, desplegando la siguiente pantalla:

PARAMETROS DEL ESPECTRO

Archivos: 256le

Muestra: ZnSe:Cl120

Experimento:PL

Dispositivo IEEE: SR530

Temperatura	=293K	No. Corridas	=	99
Pos. Inicial	= 4000.00	Medidas p/punto	=	50
Pos. Final	= 9000.00	Total medidas	=	4950
NumPuntos	= 121			
Frec.Chopper	= 138.9	Tipo de Láser	= HeCd	Slit In =10
Cte.Tiempo	= 30ms 0.1s	Long onda Láser	= 3250	Slit Out =10
Param-LockIn	= 500mV R-Teta	DynResLow		Slit Vert.=0.2
Pot	=17mW			
Filtro	=N			

Acepta todos los valores anteriores: ?S

Oprima cualquier tecla para comenzar!

I: regresar

K: inspección mismos ptos. y autoescala

R: inspección Rápida y autoescala

Se utiliza la opción R para asegurarse que la señal buscada este dentro del rango que se le indica al programa o, que este bien calibrado el sistema, una vez que todo esta correcto, se inicia el registro del espectro.

Apéndice C

Publicaciones

"Temperature dependence of the excitonic and self-activated band in ZnSe and ZnSe:Cl thin films"

A.E.Martínez-Cantón, M.García-Rocha, R.Ortega-Martínez, I.Hernández-Calderón.
Enviado al *J. Vac.Sci.Technol.A*

"Temperature dependence of the excitonic and self-activated band in ZnSe and ZnSe:Cl thin films"

A. E. Martínez-Cantón¹; M. García-Rocha²; R. Ortega-Martínez¹ and I. Hernández-Calderón².

¹Laboratory of Applied Optics, CCADET-UNAM, Cd. Universitaria, D. F. 04510, México.

²Physics Department, CINVESTAV-IPN, A.P. 14-740, D.F. 07000, México.

We present here our results on the optical properties of ZnSe and ZnSe:Cl thin films through temperature dependent photoluminescence (PL) experiments. ZnSe and ZnSe:Cl thin films were grown by molecular beam epitaxy (MBE) on GaAs (001) substrates at 285-300 °C. In particular, we analyze the excitonic emission and the so-called self-activated (or impurity) band as a function of the impurity concentration. The samples were investigated in a temperature range from 15 K to 293 K, under excitation by a 325 nm line of He-Cd laser. At low temperatures, the emission of the self-activated band was observed in all the samples. On the other hand, the excitonic emission was observed only in those samples with low impurity concentration. The temperature dependence of the self-activated (SA) band was different in each sample, indicating that a different origin of this emission must be associated to each sample, depending on the doping concentration. Finally, values for the Varshni parameters and the activation

energy (E_a), were obtained. The E_a values calculated for the self-activated band vary from shallow to deep levels, depending on the impurity concentration. This confirms the change in the origin of the self-activated emission.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Bibliografía

- [1] Martínez, A.E. Tesis de licenciatura "Revisión de las propiedades excitónicas en los sistemas III-V y II-VI", Escuela de Física, Universidad Autónoma de Zacatecas (2001)
- [2] Mosca D.H., Schreiner W.H., Kakuno E.M., Mazzano I., Silveira E., Etgens V.H., Eddrief M., Zanelatto G., Galzerani J.C., *Journal of Applied Physics*, **92**(7), 3569 (2002).
- [3] Nickolaus H., Wünsche H.J., Henneberg F.; *Physical Review Letters*, **81**(12), 2586 (1998).
- [4] Lee J, Giles N.C., Rajavel D., Summers C.J., *J. Appl. Phys.* **78**(9) 5669 (1995).
- [5] Dhese, K.A., Ashenford D.E., Nicholls J.E., Devine P., Lunn B., Scott C.G., Jaroszynski, *Journal of Crystal Growth* **138**, 443 (1994).
- [6] Yang Y., VanMii B., Muratov L., V. Cooper B.R., Myers T.H. *Physical Review B* **66**, 165222 (2002).
- [7] Kuskovsky I.L., Neumark G.F., Tischler J.G., Weinstein B.A., *Physical Review B* **63**, 161201 (2001).
- [8] Neu G., Tournié E., N. Morhain C., Teissere M., Faurie J.P., *Physical Review B* **61** (23), 15789 (2000).
- [9] Prior K.A., Meredith W., Brownlie G.D., Zhu Z., Thompson P.J., Milnes J.S., Hauksson I.S., Horsburg G., Steele T.A., Wang S.Y., Cavenett B.C., *Materials Science and Engineering* **B43**, 9 (1997).
- [10] Nurmikko A., Gunshor R.L., *Semicond Sci. Technol*, **12**, 1337 (1997).



- [11] Moody M.L., a Literature Seminar "Blue Semiconductor Lasers", Department of Chemistry, The University of Alabama, 2002.
- [12] Boney C., Yu Z., Rowland H., Hughes E.C., Cook J.W., Schetzina J.F., *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**(3), 2259 (1996).
- [13] Kittel C, Introduction to Solid State Physics, 7th. edition, Ed. Wiley, cap. 8 y 9 (1996)
- [14] Hecht E, óptica, 3ra. edición, Ed. Addison Wesley, 400 (2000).
- [15] H.M. Rosenberg, The Solid State, 2da. edición, Ed. Oxford University Press, cap. 9 (1985)
- [16] Manasreh M.O., Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices Vol. 12 "II-VI semiconductor materials and their applications" Cap.4
- [17] Herman M.A., Sitter H, Molecular Beam Epitaxy, Fundamentals and Current States, Ed. Springer-Verlag (1989).
- [18] Triboulet R., Rábago F., Legros R., Lozykowski H., Didier G., *Journal of Crystal Growth* **59**, 172 (1982).
- [19] Hernández R.L.M., tesis doctoral "Caracterización óptica de las propiedades y estructuras de pozos cuanticos de materiales II-VI", Cinvestav IPN, 2000, Cap. 1.
- [20] Hernández L, de Melo O, Meléndez-Lira M., Rivera-Alvarez Z., Hernández-Calderón I.; *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** (4), 2269 (1996).
- [21] Conde-Gallardo A, Hernández-Calderón I, Rábago F. *Superficies y vacio* **1**, 48 (1989).
- [22] Vidal, M.A., Hernández-Calderón I, Rábago F., Farias M.H., *Superficies y vacio* **1**, 124 (1989).
- [23] Poindessault R. *Journal of Electronic Materials*, **8** 619 (1979).
- [24] Conde-Gallardo, A. Hernández-Calderón, I. Rábago, F. *Revista Mexicana de Física*, **38**, 929. (1992).
- [25] Y.P. Varshni, *Physica*, **34**, (1967) 149

- [26] Wang S.Z., Yoon S.F., He. L., Shen X.C.; *Journal of Applied Physics*, **90** (5) 2314 (2001).
- [27] Wang S.Z., Yoon S.F.; *Journal of Applied Physics*, **93** (9) 5091 (2003).
- [28] Nick Holonyak editor., Solid State Physical Electronics Series, cap.6 Ed. Prentice-Hall (1971).
- [29] Kuskovsky I.L., Tian C., Neumark G.F., Spanier J.E., Herman I.P., Lin W.C., Guo S.P., Tamargo M.C., *Physical Review B*, **63**, 155205 (2001).
- [30] Melles Griot, Helium Cadmium Laser Systems, Instruction manual, Laser Group July 1997.
- [31] User 's Manual Temperature Controller Model 330, Lake Shore, 1992.
- [32] Stanford Research Systems Inc. Optical Chopper Model SR540, 1988.
- [33] APD cryogenics inc. Helium Compressor Model HC-2D, a subsidiary of intermag-netics general corporation, January 1992.
- [34] Operation and Maintenance Instruuccions, Monocromador 500M, Spex Indus-tries, January 1993
- [35] Operating Manual and Program reference, SR850 DSP Lock-In Amplifier, Stan-ford Research Systems 1992.

Congresos

- 1.- Pan-American Advanced Studies Institute (June 2003)
Physics and Technology at the Nanometer Scale
Bariloche, Argentina.
"Optical properties of ZnSe and ZnSe:Cl thin films grown by Molecular Beam Epitaxy"
- 2.-XII Internacional Materials Research Congress (Agosto 2003)
Academia Mexicana de Ciencia de Materiales, A.C.
"Emission related to the Self-activated band in ZnSe:Cl thin films"

Publicaciones

- "Temperature dependence of the excitonic and self-activated band in ZnSe and ZnSe:Cl thin films"
A.E.Martínez-Cantón, M.García-Rocha, R.Ortega-Martínez, I.Hernández-Calderón.
Enviado a *J. Vac.Sci. Technol.A*.

