



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**“FOTOLUMINISCENCIA RESUELTA EN TIEMPO
APLICADA AL ESTUDIO DE MATERIALES
SEMICONDUCTORES BASADOS EN COMPUESTOS II-VI”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

**ELÉCTRICA – INSTRUMENTACIÓN
P R E S E N T A :**

M.I. Adriana Erika Martínez Cantón.

Directores de Tesis:

Dr. Roberto Ortega Martínez

Dr. Miguel García Rocha

UN/M
POSGRADO
Ingeniería

2007



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Isaac Hernández Calderón

Secretario: Dr. Salvador Cuevas Cardona

Vocal: Dr. Roberto Ortega Martínez

1er. Suplente Dr. Miguel García Rocha

2do. Suplente Dr. Nasser Qureshi

Lugares donde se realizó la tesis:

Laboratorio de óptica, CCADET-UNAM
Departamento de física, CINVESTAV-IPN
México, D.F.

DIRECTORES DE TESIS:

Dr. Roberto Ortega Martínez

Dr. Miguel García Rocha

FIRMA

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

- Al posgrado de Ingeniería Eléctrica.
- A mis asesores Dr. Miguel García Rocha y Dr. Roberto Ortega Martínez.
- Al M.C. Carlos Román Moreno y al grupo de óptica aplicada del CCADET.
- Al Dr. Isaac Hernández Calderón y al grupo de nanoestructuras semiconductoras del Departamento de física del CINVESTAV.
- Al. Dr. Andrés Cantarero, Dra. Nuria Garro y al grupo de materiales de la Universidad de Valencia.
- Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET).
- Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV).
- Al Instituto de Materiales de la Universidad de Valencia, España
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por los recursos aportados durante el desarrollo del presente trabajo y a lo largo del doctorado.
- Proyectos CONACYT no. 4480-A9406, 34921-E, U49846-F, 32607-U, 43637-F
- Proyectos BID-UNAM: 95-B3-L-DGP-L0009-0236 y 98-B3-C-DGP-L-0034-1077.
- Proyectos DGAPA-PAPIIT: 1N104597 y 1N108900
- A mi familia y amigos.
- Al Dr. Abel Flores Amado.

A mis padres:
Joaquín y Salustia

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

A mis sobrinos:
Alejandro y Francisco Javier

A esa persona especial:
que me acompaña en
todo momento, y me impulsa
a seguir adelante.

A todos ustedes dedico
mi esfuerzo y dedicación

Gracias por su apoyo.
Adriana Erika Martínez Cantón

Índice general

Introducción	3
Conceptos Básicos	
Generalidades	7
Técnica de crecimiento	11
Técnicas de espectroscopias ultrarrápidas	12
Desarrollo Experimental	
Material a analizar	15
Técnica de fotoluminiscencia con excitación continua	15
Técnica de fotoluminiscencia resuelta en tiempo (FLRT)	16
Proceso experimental	25
Procedimientos experimentales	
Caracterización del láser de pulsos ultracortos	27
Automatización	32
Pruebas de funcionamiento de cámaras ultrarrápidas	35
Resultados y Análisis	
Fotoluminiscencia con excitación continua	37
Fotoluminiscencia Resuelta en Tiempo (FLRT)	41
Discusión	45
Conclusiones y perspectivas	
Conclusiones	48
Perspectivas	49
Apéndices	
Generalidades	
Tabla periódica	51
Equivalencias	52
Ajustes	52
Formación de pares electrón-hueco y recombinaciones	54
Funcionamiento de equipos centrales	
Láser pulsado	56
Cámara ultrarrápida	58
Monocromador	60

Especificaciones del instrumental utilizado en el sistema FLRT

Sistema de Excitación	62
Sistema de detección y análisis de datos	63
Óptica Auxiliar	64
Sistema de baja temperatura	64

Publicaciones

Congresos	66
Publicaciones arbitradas en revistas indizadas	66

Bibliografía **68**

INTRODUCCIÓN

Los láseres son clasificados en cuatro categorías principales: láseres de gas, láseres líquidos, láseres de estado sólido y láseres semiconductores. Algunas ventajas en el uso de láseres de semiconductores o diodos-láser son: menor degradación, mayor tiempo de vida, ocupan menos volumen, menor consumo de corriente. El uso de láseres en ciertas aplicaciones depende en gran medida del color del láser, es decir, de la longitud de onda o energía que emite. Para el caso del láser con emisión dentro del azul, su longitud de onda es más corta que el láser rojo y, por tanto posee mayor energía. Dentro del área de investigación esto sirve para el estudio de materiales de banda prohibida ancha (>2.4 eV). Por otro lado, en la industria, el uso de láseres en el azul, puede tener algunas ventajas, por ejemplo, la cantidad de información que se puede almacenar en un CD será mayor si se utiliza un láser azul que la que podría guardarse con un láser rojo, ya que su longitud de onda es más corta.

Hoy en día, la búsqueda de nuevos materiales con propiedades multifuncionales juega un papel importante, tanto desde el punto de vista de la investigación básica, como del desarrollo tecnológico. En los últimos años se ha incrementado el estudio de materiales para el diseño de láseres que emitan en el azul-verde, entre estos se encuentran los compuestos II-VI. Estos materiales (II-VI) han sido de gran interés, ya que con ellos ha sido posible fabricar celdas solares de alta eficiencia y detectores de luz infrarroja para uso doméstico y militar. Dentro de los compuestos II-VI, se encuentra el semiconductor ZnSe y sus aleaciones ternarias con el Cd y S [1], que han sido considerados dentro de los mejores candidatos para el desarrollo de láseres en el azul [2,3]. En 1995, C. Boney y colaboradores, publicaron un artículo sobre el primer diodo láser azul-verde diseñado empleando substratos de ZnSe, donde introdujeron impurezas de tipo n y tipo p [4], incrementando así la potencialidad de este material para el diseño de láseres en el azul y en el azul-verde [5,8]. De hecho, aunque ya existen LEDs con emisión azul-verde (InGaN), aún se encuentran en desarrollo láseres que emitan en dicha región. Los que hay actualmente, funcionan en base a diodos láser con emisión infrarroja y duplicador de frecuencia. De igual modo, se han desarrollado materiales alternativos como el Si poroso, ZnO, nanoestructuras basadas en C y algunos polímeros (para-sexifenil) [6].

Por otro lado, la técnica de fotoluminiscencia resuelta en tiempo (FLRT o TRPL por sus siglas en inglés) es una técnica no-destruktiva de caracterización de materiales, que consiste en el análisis temporal y espectral de la señal de luz emitida por un material cuando es excitado por medio de pulsos de luz de muy corta duración. Su aplicación se inició al final de la década de los 60s [10], gracias al desarrollo de los primeros láseres pulsados, donde fue posible estudiar eventos con una resolución de nanosegundos (10^{-9} s). Actualmente, el uso de nuevos materiales para emisión láser y de técnicas de detección más sofisticadas, hacen posible alcanzar resoluciones de hasta femtosegundos (10^{-15} s). En general, mediante las espectroscopías ultrarrápidas se pueden estudiar procesos de transferencia de carga eléctrica, cambios de configuración en moléculas, cinética de reacciones químicas, reacciones nucleares, relajación y recombinación de portadores, transporte de carga en estructuras de baja dimensionalidad, etc. [11-13]. En nuestro grupo de trabajo, el interés radica en aplicar la FLRT en el estudio de los procesos de relajación y recombinación de electrones y huecos en estructuras semiconductoras basadas en compuestos II-VI (películas epitaxiales, pozos cuánticos). Estos procesos dependen de la estructura y la calidad cristalina de los materiales, del tipo y la cantidad de impurezas presentes, de la

generación de niveles de captura debido a defectos intrínsecos, etc. [14,15]. Los primeros trabajos reportados en el uso de la FLRT al estudio de materiales II-VI son de principios de la década de los 80s [16].

En el Laboratorio de Pulsos Ultracortos del CCADET-UNAM y de Espectroscopías Ultrarrápidas del Departamento de Física del CINVESTAV-IPN, se cuenta con la infraestructura para generar pulsos de luz del orden de femtosegundos y picosegundos, en varios intervalos de longitud de onda: 690-1000 nm, 345-500 nm y 230-330 nm. Se cuenta con el instrumental para hacer la caracterización espectral y temporal de láseres pulsados, lo que permite hacer el análisis teórico-experimental de los pulsos generados. Además, se tienen varios fotodetectores para detección de señales en distintas escalas de tiempo (10^{-9} a 10^{-12} s) e intervalos espectrales (300 a 1500 nm). Ha sido el interés de este proyecto, el aprovechar esta infraestructura para la instrumentación de la técnica de fotoluminiscencia resuelta en tiempo y aplicarla al estudio de semiconductores basados en compuestos II-VI. Cabe mencionar que, dada la versatilidad de esta técnica, una vez en funcionamiento, será posible emplearla en el estudio de otros materiales (como los III-V [17,18]) y desarrollar otras aplicaciones.

El desarrollo de este trabajo se realizó de la siguiente manera: primero se hizo una revisión bibliográfica para documentar los trabajos previamente realizados sobre ZnSe, del desarrollo y aplicaciones de la FLRT y de la relación de la técnica con el estudio de materiales semiconductores II-VI. Segundo: se tomaron los primeros datos experimentales mediante la técnica de fotoluminiscencia con excitación continua para determinar las regiones de la emisión a estudiar; simultáneamente, se realizaron pruebas de calibración y alineación de los equipos del sistema de FLRT. Tercero: se procedió al montaje del sistema de FLRT, así como la automatización de los equipos. Cuarto: se organizó y analizó la información proporcionada por los resultados experimentales de FLRT. Por último se discutieron los resultados y se obtuvieron conclusiones.

La presente tesis se encuentra estructurada en 5 Capítulos y Apéndices. Primero se encuentra esta Introducción, donde presentamos los objetivos y la motivación para el presente trabajo. En el Capítulo 1, denominado "Conceptos Básicos", se hace una breve definición de conceptos involucrados en el desarrollo de la tesis; adicionalmente, se describen algunas otras técnicas con resolución temporal. En el Capítulo 2, se describen detalles sobre la técnica de crecimiento de las muestras analizadas. También aquí se describe el sistema empleado para nuestros experimentos de fotoluminiscencia. En el Capítulo 3, se presenta la caracterización del láser de pulsos y el desarrollo del programa de automatización, así como algunas otras pruebas realizadas con cámaras ultrarrápidas. En el Capítulo 4 se presentan los datos experimentales y su análisis, tanto los realizados previamente con fotoluminiscencia con emisión continua, así como los obtenidos con la técnica de FLRT. En el Capítulo 5, damos las conclusiones del presente trabajo y se mencionan algunos de los proyectos futuros; además, se sugieren algunas aplicaciones de la técnica de FLRT como herramienta de monitorización y control de calidad en líneas de producción. Al final de estos capítulos presentamos una serie de apéndices, donde se dan equivalencias útiles de unidades, manejo y funcionamiento de equipos, especificaciones de los equipos utilizados y los productos obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo.

A continuación se presentan los objetivos, general y particular a cumplir durante el desarrollo del presente trabajo, así como la justificación del tema.

Objetivos

General

Instrumentar la técnica de FLRT para ser utilizada en la caracterización de estructuras basadas en compuestos semiconductores II-VI (ZnSe:Cl) empleando la infraestructura de los laboratorios de pulsos ultracortos del CCADET-UNAM y del CINVESTAV-IPN. El desarrollo de esta técnica, incluye el diseño del sistema experimental, la calibración y automatización de equipos, así como la alineación, montaje y calibración de la misma.

Particular

La introducción de impurezas en materiales semiconductores produce fuertes cambios en sus propiedades físicas. Por ello, se ha decidido hacer un estudio experimental de las propiedades ópticas del compuesto semiconductor ZnSe, crecido en películas delgadas, al que se le introdujeron impurezas de Cl (cloro), obteniendo un semiconductor tipo n. Dentro del estudio experimental de las muestras, nos enfocaremos en dos características principales: (1) el comportamiento de la línea excitónica con la presencia de impurezas y (2) la formación de bandas de impurezas, en particular, de la llamada banda autoactivada (BA). El análisis del comportamiento de estas dos características nos permitirá estudiar los efectos de la introducción de impurezas en las propiedades estructurales (calidad cristalina), ópticas y electrónicas del ZnSe. Si bien, tanto la emisión excitónica como de la BA han sido muy estudiadas, existen problemas abiertos; por ejemplo, la extinción de la emisión a través de mecanismos radiativos y transferencia de portadores. En este sentido, la FLRT resulta una herramienta importante ya que permite analizar procesos de decaimiento de FL en escalas de tiempo muy cortos. Para lograr un conocimiento más profundo, se trabajó en función de la temperatura en el intervalo de 15 K a 120 K. El incremento de la temperatura provoca variaciones en la intensidad de emisión de la muestra, proporcionando así, información sobre los procesos de extinción de la FL en ZnSe con impurezas.

Justificación

Como se mencionó anteriormente, el desarrollo, caracterización y aplicación de estructuras basadas en semiconductores II-VI ha tomado un nuevo auge, debido a sus potenciales aplicaciones tecnológicas. Una propiedad importante para diversas aplicaciones lo constituye la velocidad de relajación de portadores de carga. Por sus características, la FLRT resulta fundamental para estudiar los diversos mecanismos de relajación de portadores. Es por ello que se decidió implementar un sistema de FLRT, el cual nos permitirá conocer más a profundidad las propiedades de diversas estructuras basadas en compuestos II-VI. Adicionalmente, una vez en funcionamiento, la FLRT podrá ser aplicada al estudio de otros materiales como compuestos orgánicos, moléculas y para el análisis de reacciones químicas, reacciones nucleares, transporte de carga en sistemas nanométricos, etc.

Como resultado del presente trabajo, se obtuvieron valores de las energías de activación para las regiones de emisión excitónica y de la banda autoactivada (o de impurezas) en películas delgadas de ZnSe y ZnSe:Cl; también se logró la instrumentación de FLRT, posteriormente utilizando esta técnica, se caracterizaron las películas delgadas y se determinaron los tiempos de decaimiento de la emisión excitónica en función de la temperatura, obteniendo tiempos del orden de decenas de picosegundos.

Al inicio de este trabajo no existía en México un sistema de FLRT; de este modo, la puesta en marcha de esta técnica ha sido relevante a nivel nacional. El sistema de FLRT que fue instrumentado, cuenta con un láser de pulsos ultracortos de Ti:Za y un duplicador de frecuencia en la parte de excitación del sistema, dentro de la parte de detección se cuenta con una cámara ultrarrápida con resolución < 15 ps, y un sistema de baja temperatura con el que se puede trabajar en el intervalo de 3 K hasta temperatura ambiente. Hoy en día, la FLRT juega un papel importante en el desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología.

Capítulo 1

CONCEPTOS BÁSICOS

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

Generalidades

Materiales Semiconductores II-VI

Podemos definir a los semiconductores, como aquellos materiales que no son aisladores eléctricos pero tampoco exhiben la alta conductividad de los metales (ver Tabla 1.0); es decir, los semiconductores están comprendidos entre los conductores y los aislantes, dependiendo de las condiciones de temperatura, campo eléctrico o la presencia de impurezas en los materiales. Los electrones de valencia no se encuentran libres por completo para moverse, ni tan fuertemente ligados como en el caso de los aislantes [21]. 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. Otro factor que distingue a los materiales semiconductores es la energía de la banda prohibida (E_g , "band gap"). El valor de E_g para semiconductores está en el intervalo de $0 \text{ eV} < E_g < 3.0 \text{ eV}$ mientras que para los aislantes $E_g > 3.0 \text{ eV}$ a una temperatura de 0 K.

Tabla 1.0 Valores representativos de la resistividad a temperatura ambiente (300 K)		
Conductor	Semiconductor	Aislante
Cu: $\rho=10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$	Ge: $\rho\approx 50\Omega\cdot\text{cm}$ Si: $\rho\approx 50\times 10^3\Omega\cdot\text{cm}$	Mica $\rho=10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$

En particular, se les llama materiales semiconductores II-VI a los compuestos formados por un elemento divalente que podemos localizar en las columnas II (por ejemplo, Zinc y Cadmio) y otro hexavalente localizados en la columna VI (p. ej., Selenio y Telurio), de la Tabla Periódica (ver Apéndice A). La mayoría de los compuestos semiconductores II-VI tienen su banda prohibida por arriba de 1 eV ($\lambda < 1240 \text{ nm}$); aunque también los hay por debajo de 1 eV, que son empleados como detectores de infrarrojo ($\lambda > 1500 \text{ nm}$).

Dentro del uso de semiconductores en aplicaciones optoelectrónicas, 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 luminiscentes, conductividad eléctrica, entre otras, están directamente relacionadas a E_g .

Heteroestructuras semiconductoras

Las heteroestructuras semiconductoras son sistemas de dos o más semiconductores diferentes que crecen coherentemente sobre una estructura continua llamada sustrato. En una heteroestructura la banda prohibida varía en formas que no ocurren espontáneamente en la naturaleza [20]. Una heteroestructura puede considerarse como un cristal en el que la ocupación de posiciones atómicas cambia en la interfase [21]. Los cambios en la interfaz son importantes para determinar 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.

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.

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 del orden de nanómetros de espesor hasta unos cuantos micrómetros [23]. Las películas delgadas pueden tener efectos ópticos como la absorción pero normalmente no son interferométricas.

Niveles de impurezas

La presencia de pequeñas cantidades controladas de impurezas pueden afectar las propiedades ópticas y eléctricas de los semiconductores. Esto resulta un aspecto importante en el desarrollo y aplicación de materiales semiconductores. Cuando se introducen impurezas en un semiconductor, éstas pueden ser donadoras (ceden un electrón) o aceptadoras (reciben un electrón). Los semiconductores para los cuales se tiene una preponderancia de átomos donadores son llamados materiales tipo n (la carga que transporta la corriente es negativa), y cuando se tiene un exceso de átomos aceptadores son llamados materiales tipo p (la carga transportada es positiva). La adición de impurezas donadoras o aceptadoras es comúnmente llamada dopaje.

Si en un semiconductor tetravalente se introduce un átomo pentavalente como impureza, tendremos suficientes electrones para tomar 4 covalentes ligados en la vecindad; mientras que el quinto electrón queda 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 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 donadoras (ver figura 1.1). El nivel de energía de este quinto electrón es estrecho y usualmente esta justo debajo del fondo de la banda de conducción.

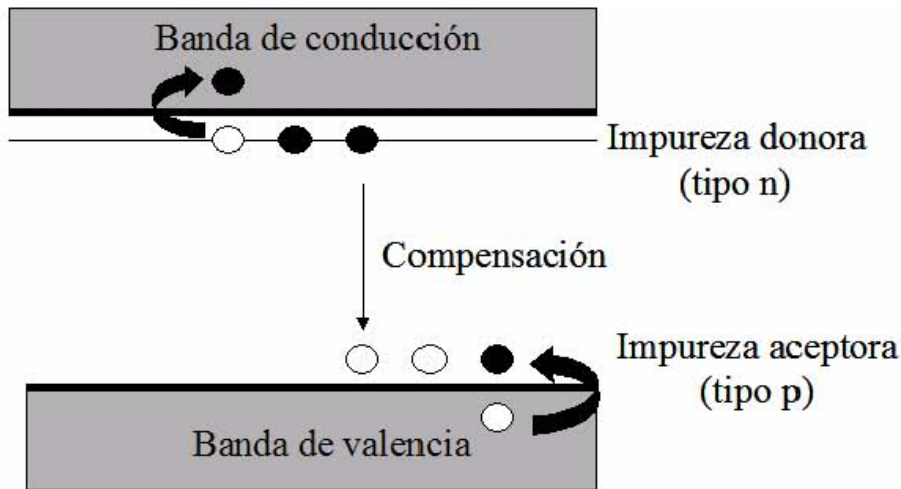


Figura 1 1 Niveles aceptadoras y donadoras en un semiconductor localizados en la banda prohibida muy cerca a las bandas de valencia y de conducción, respectivamente

Una situación análoga resulta con impurezas trivalentes. Hay un electrón 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 hueco 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 aceptadoras y el nivel de energía está ligeramente por arriba del máximo de la banda de valencia.

Este nivel de energía está asociado con impurezas tri- y pentavalentes se llama estados rasantes y/o superficiales. Otras impurezas son más difíciles de ionizar y ellas tienen estados profundos que están muy adentro de la banda prohibida [24].

Transiciones excitónicas

La determinación del ancho de la banda prohibida en la mayoría de los semiconductores se puede realizar mediante la identificación de las llamadas transiciones excitónicas (a baja temperatura) y fundamental (a temperatura ambiente). Un excitón consiste de un par ligado electrón-hueco similar a un "átomo hidrogenoide". Inicialmente, el electrón y el hueco se encuentran, respectivamente, en la banda de conducción y la de valencia, pero debido a su interacción electrostática forman una partícula hidrogenoide. Una vez que el par electrón hueco se recombina se emite un fotón si la transición es radiativa y un fonón si es no-radiativa (ver Apéndice A). Al espectro de emisión resultante de la recombinación radiativa se le llama emisión excitónica. Por otro lado, se llama transición fundamental a la que resulta de la recombinación de un electrón en la banda de conducción con un hueco en la banda de valencia.

Transiciones donador-aceptador

La introducción de impurezas en materiales semiconductores puede dar origen a transiciones entre niveles donador-aceptador (PDA). En aquellos casos en que el nivel donador es superficial y el aceptador es profundo, la transición se llama banda autoactivada (BA).

Luminiscencia

La luminiscencia [27] es, de alguna forma uno de los procesos inversos a 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.

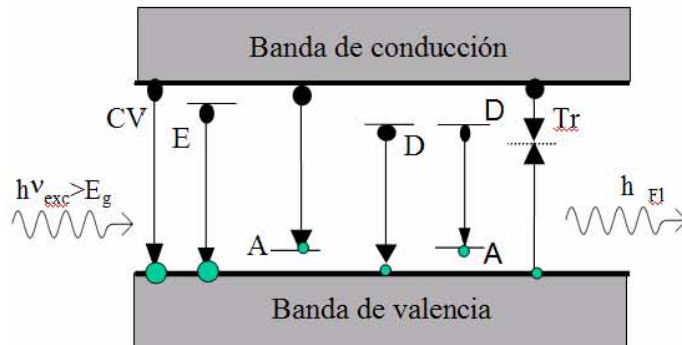


Figura 1.2 Generación de pares electrón-hueco y transiciones radiativas. Se requiere de una energía de excitación ($h\nu_{exc} > E_g$). Los procesos de desexcitación pueden ser a través de CV: Bandas conducción-valencia, E: excitón, A: aceptores, D: donores, DA: pares donador-aceptador, Tr: Trampas.

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 1.2). Si el no-equilibrio es obtenido por irradiación con luz, la recombinación radiativa es llamada fotoluminiscencia.

Fotoluminiscencia (FL)

La fotoluminiscencia es una de las técnicas no destructivas más sensitivas; con ella se pueden analizar tanto propiedades intrínsecas como extrínsecas de los semiconductores. La fotoluminiscencia está relacionada con la radiación emitida por un cristal 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 por el material bajo estudio, como función de la longitud de onda cuando es irradiado con un haz de fotones con energía por arriba de la energía de su banda prohibida [25].

Técnica de crecimiento

Una de las razones por la cual ha tenido éxito el empleo de los semiconductores en la industria electrónica son 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 sustrato monocristalino con gran control. Estas técnicas han hecho posible sintetizar estructuras de cristales artificiales antes no conocidas, como lo son superredes y pozos cuánticos. En nuestro caso, las muestras utilizadas en la prueba del sistema han sido crecidas por la técnica de MBE que se describe a continuación.

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 materiales, tiene sus orígenes a mediados de los años 60s cuando se crecieron películas epitaxiales de silicio (SiH_4), rápidamente se convirtió en un método práctico en el ámbito académico y de investigación de crecimiento de materiales de gran pureza [26].

El crecimiento por MBE 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 utilizado. 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 proporcionó la posibilidad de producir estructuras de multicapas complejas [27] y con resolución atómica en el espesor.

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. La cámara de crecimiento cuenta con siete celdas que se pueden cambiar y pueden ser de un elemento (Zn, Cd, Te, etc) o un compuesto (CdTe, CdSe, etc), Dentro de la cámara de crecimiento también se encuentra la base donde se coloca el portamuestras, donde la muestra puede ser calentada, y el cañón RHEED con el cual se puede monitorear el crecimiento in situ. En la cámara de análisis se puede realizar el análisis químico de las muestras. Cuenta con un cañón de rayos X para realizar espectroscopia de emisión de electrones secundarios por rayos X ("X-ray photoemission spectroscopy", XPS), y un cañón de electrones para realizar espectroscopia Auger. Las bombas de vacío son iónicas y de sublimación.

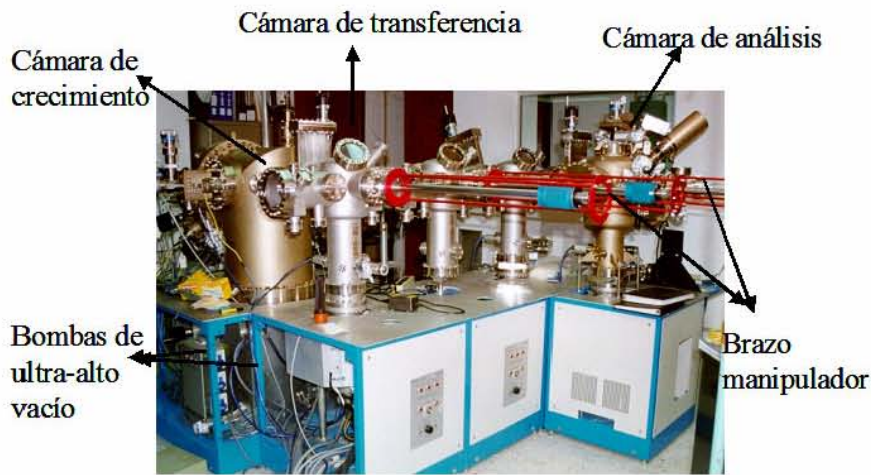


Figura 1 3 Sistema de crecimiento MBE Riber 32P. Empleado para la obtención de nuestros materiales

Técnicas de espectroscopías ultrarrápidas

Las espectroscopías ultrarrápidas, son técnicas utilizadas en el estudio de procesos dinámicos en materiales o componentes químicos [28,29]. Estos procesos son estudiados después de que ocurre una excitación sobre el material. Con la ayuda de láseres pulsados es posible estudiar procesos que ocurren en tiempos por debajo de 10^{-14} segundos.

En el presente trabajo, la técnica utilizada es la fotoluminiscencia resuelta en tiempo (FLRT), antes de pasar a esta técnica, se hace una breve descripción de otras técnicas conocidas.

Espectroscopia "Pump-Probe"

Esta es la forma más común de la espectroscopia ultrarrápida. En su forma simple, un tren de pulsos provenientes de un láser de pulsos ultracortos es dividido en dos. La muestra semiconductor bajo investigación es excitada por un pulso ("pump") y el cambio inducido en la muestra es probado por un segundo pulso ("probe"), el cual es retrasado convenientemente con respecto al "pump" a través de un sistema óptico que retrasa su trayectoria como se muestra en la figura 1.4a. Para la caracterización de muestras, el tiempo de resolución en la técnica espectroscópica de "pump-probe" es limitado solo por el ancho del pulso del láser, o por la desincronización de pulsos en caso de usar dos láseres. Algunas variantes de esta técnica son: reflectividad, absorción, barrido Raman, luminiscencia [30].

Espectroscopia "Upconversion"

La espectroscopia upconversion permite realizar mediciones de señales de baja luminiscencia con resolución temporal, pero limitado por el ancho del pulso del láser. El pulso de salida del láser es dividido en dos rayos y la muestra es excitada por uno de

ellos. La luminiscencia emitida por la muestra es colectada y enfocada a un cristal no lineal. El segundo rayo es retrasado y también enfocado sobre el cristal no lineal obteniendo una señal sobrepuesta. El ángulo entre los dos rayos y el ángulo del cristal no lineal son ajustados generando una suma de frecuencias para dar la energía de luminiscencia del fotón (ver Figura 1.4b y c). La señal de la suma de frecuencia solo es generada durante la interrupción del pulso del láser [30].

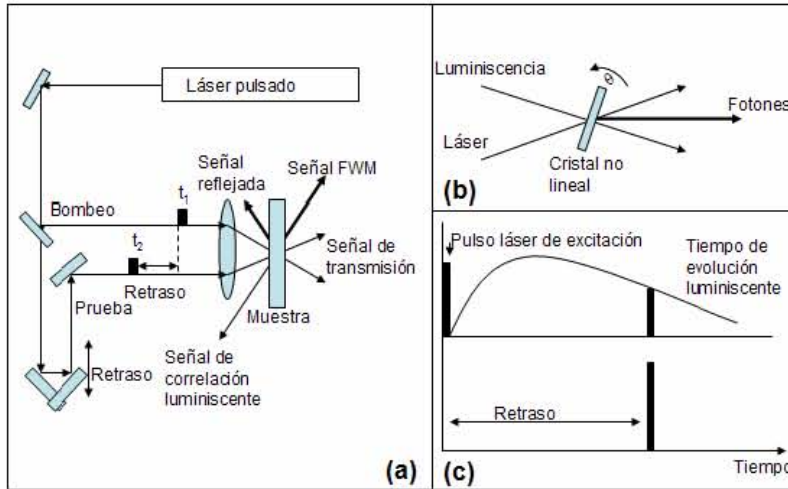


Figura 1.4 Esquemas de las técnicas (a) "Pump-probe" (bombeo-prueba) y (b-c) "Upconversion" utilizando un láser pulsado para la excitación de la muestra

Fotoluminiscencia Resuelta en Tiempo (FLRT)

Como se mencionó anteriormente, la técnica que se utilizó para el estudio del presente trabajo, es la FLRT, la cual, es una extensión de la técnica de fotoluminiscencia (antes mencionada). En FLRT, la emisión de la muestra es monitorizada en función del tiempo después de haber sido excitada por un láser pulsado (ver Figura 1.5). El tiempo de decaimiento puede ser obtenido por diversos caminos, dependiendo de los requerimientos de sensibilidad y de la respuesta temporal instrumental:

- 1.- Con detectores electrónicos rápidos (nanosegundos 10^{-9} s)
- 2.- Con una cámara ultrarrápida (picosegundos 10^{-12} s)
- 3.- Con técnicas espectroscópicas de autocorrelación óptica (FROG. "Frequency resolved optical grating) [34,59]

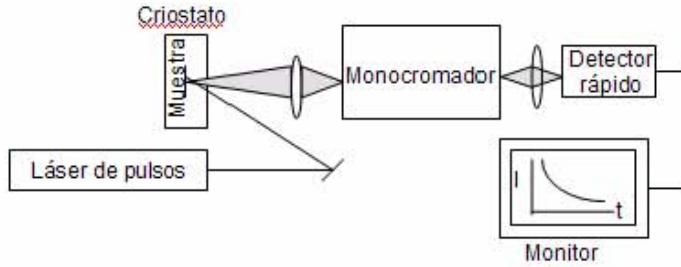


Figura 1.5 Esquema de un sistema básico de fotoluminiscencia resuelta en tiempo

Diferentes técnicas emplean la fotoluminiscencia resuelta en tiempo para medir el espectro de semiconductores con tiempos de resolución del orden de pico y femtosegundos. Estas técnicas luminiscentes no solo son usadas para investigar los procesos de relajación en portadores, sino también procesos de transporte de portadores en nanoestructuras semiconductoras [30].

(a) Detección directa.

La técnica más simple es medir la luminiscencia directamente con fotodetectores y electrónica rápidos. Este incluye el uso de fotodiodos rápidos los cuales pueden medir resolución de tiempo en el rango de picosegundos para pulsos intensos, pero no son muy buenos para la detección de señales de baja intensidad. Esta técnica ha sido mejorada utilizando cámaras ultrarrápidas que tienen resolución de picosegundos.

(b) Espectroscopia de correlación.

Esta es, en realidad, una forma de espectroscopia "pump-probe" en la cual un par de pulsos separados por un tiempo τ_d excita al semiconductor y, posteriormente, el espectro de fotoluminiscencia integrado en tiempo es medido en función de τ_d .

(c) Técnicas Interferométricas.

El período de un ciclo óptico cercano a los 800 nm es aproximadamente de 3 fs lo cual corresponde a una distancia de 900 nm en aire. Microposicionadores (micrómetros) con resolución por debajo de 100 nm son óptimos para obtener una buena separación entre dos trenes de pulsos que pueden ser controlados para obtener una pequeña fracción del periodo óptico. Esto abre la posibilidad de medir no solo la intensidad sino también la amplitud y la fase de la señal transmitida o difractada usando técnicas interferométricas. Estas técnicas pueden ser utilizadas, no solo para la caracterización de láseres de pulsos ultracortos, también son utilizadas en mediciones espectroscópicas sobre semiconductores [30].

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

En este Capítulo se presentan los parámetros de crecimiento de las muestras utilizadas en nuestro sistema, una breve descripción de la técnica de fotoluminiscencia con excitación continua, y por último se presenta a detalle la descripción del arreglo experimental del sistema de fotoluminiscencia resuelta en tiempo (FLRT).

Material a analizar

Las muestras que utilizamos en nuestras mediciones son películas delgadas de ZnSe impurificadas con cloro, crecidas sobre sustrato de GaAs (001) por Epitaxia de Haces Moleculares ("molecular beam epitaxy", MBE). Para impurificar las muestras, se empleó una celda de cloruro de zinc (ZnCl₂). Para obtener muestras con diferentes concentraciones de Cl, se fijó la temperatura de la celda de ZnCl₂ a diferentes temperaturas: 75 °C, 90 °C, 105 °C y 120 °C durante el crecimiento de las películas [32]. Como muestra de referencia se usa una película delgada de ZnSe sin cloro. Las muestras se identifican con el número de crecimiento o por la temperatura de la celda de ZnCl₂, como se muestra en la Tabla 2.0.

No. de Muestra	Compuesto	T _{s} (°C)	T ZnCl ₂ (°C)	Espesor (μm)
C418	ZnSe	300	SI ¹	1.7
C342	ZnSe:Cl	325	75	0.53
C341	ZnSe:Cl	325	90	0.5
C340	ZnSe:Cl	325	105	0.52
C339	ZnSe:Cl	325	120	0.26

¹Sin impurificar intencionalmente

Técnica de fotoluminiscencia con excitación continua

Junto con las mediciones de FLRT, se recomienda aplicar otro método experimental que proporcione información complementaria y contribuya al análisis de los resultados. En nuestro caso, realizamos mediciones de fotoluminiscencia (FL) convencional o con excitación continua, ya que con esta técnica podemos localizar las emisiones de las muestras que sean de interés.

El experimento de FL continua consiste básicamente en hacer incidir un haz continuo de un láser a una muestra y coleccionar la luminiscencia emitida por ésta a través de un monocromador y un fotodetector conectado a un amplificador Lock-in. Este amplificador nos ayuda, entre otras cosas, a eliminar el ruido causado por la luz ambiente. Finalmente, la información es guardada en una computadora. La emisión de la muestra es debida a la recombinación de pares electrón-hueco y a transiciones de portadores hacia niveles de energía dentro de la banda prohibida.

La Figura 2.1 muestra el arreglo experimental utilizado. Este sistema cuenta con un láser de HeCd con dos líneas de emisión (325 nm y 441.6 nm) como fuente de

excitación. También cuenta con un sistema óptico (6 espejos planos) para dirigir el haz del láser a las muestras. Se utiliza un chopper que tiene como objetivo pulsar el haz de 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. Las muestras son colocadas en un dedo frío dentro del criostato, con el cual se logra bajar la temperatura a ~ 15 K; se utiliza una lente fotográfica (distancia focal = 0.05 m) para coleccionar la emisión de la muestra y dirigirla hacia un monocromador de distancia focal de 0.5 m. La señal se detecta utilizando un fotomultiplicador (intervalo de respuesta espectral 185 a 930 nm) conectado al amplificador Lock-in, este amplificador usa 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 a las mediciones. El amplificador Lock-in está conectado a su vez, a una PC donde se guarda la información. Todo el sistema es controlado por la misma PC a través de las interfaces RS232 y GPIB (con un programa desarrollado en el laboratorio). Esta técnica ha sido explicada detalladamente en trabajos previos [11,33].

Dentro del programa desarrollado para la adquisición de datos, se puede seleccionar el intervalo de longitud de onda de la emisión de la muestra que quiere ser captado, lo cual permite tener una buena resolución por región del espectro, este programa también cuenta con la opción de repetir varias veces la adquisición de un mismo espectro, donde va sumando y promediando los datos, con lo cual, se va eliminando el ruido y esto permite controlar la calidad de los espectros así como facilitar el análisis de datos.

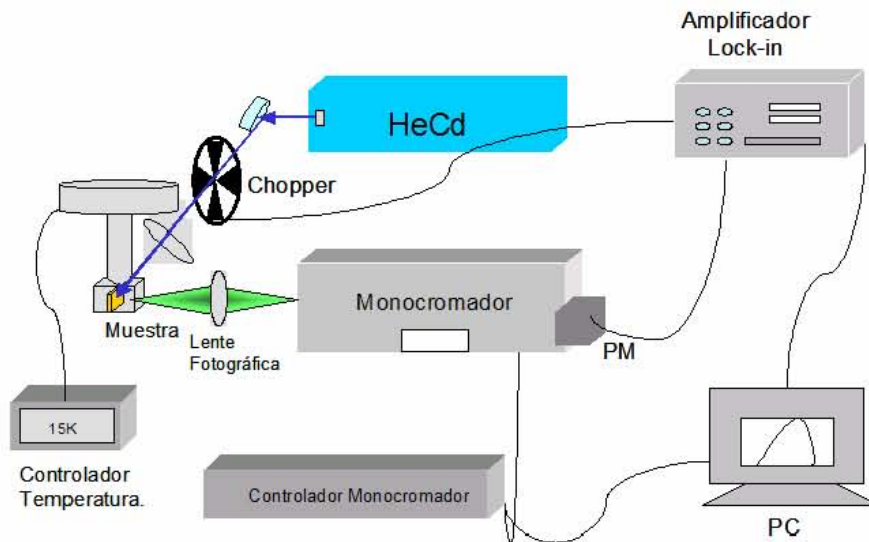


Figura 2 1 Sistema de FL con excitación continua. HeCd ($\lambda_{\text{emisión}}=325$ y 441.6 nm), monocromador (distancia focal = 0.5 m), criostato ($T_{\text{mínima}} \sim 15$ K).]

Técnica de fotoluminiscencia resuelta en tiempo (FLRT)

Como se menciona en el Capítulo 1, la fotoluminiscencia es uno de los métodos más sensibles no destructivos utilizados para medir propiedades de semiconductores. Esta técnica nos proporciona información sobre las propiedades ópticas, estructurales y electrónicas de los materiales. Por otro lado, existen procesos de recombinación de

portadores que ocurren en tiempos que pueden ser de hasta los picosegundos (ps), por lo que es necesario diseñar experimentos capaces de registrar estos procesos. Uno de estos es la fotoluminiscencia resuelta en tiempo (FLRT) que nos permite estudiar el decaimiento de la señal de fotoluminiscencia cuando el material es excitado por pulsos láser de muy corta duración. El montaje de este tipo de técnicas requiere de fuentes de luz (láseres) de luz especiales, sistemas de detección con tiempos de respuesta adecuados a la escala de tiempo en que se trabajará, e instrumentos electrónicos especiales que permitan la sincronización de las señales de excitación con los dispositivos de detección de luminiscencia.

A continuación describiremos el arreglo experimental de FLRT que empleamos a lo largo del presente trabajo.

Descripción de nuestro sistema:

La Figura 2.2 y la fotografía de la Figura 2.3 muestran nuestro sistema de fotoluminiscencia resuelta en tiempo (FLRT). El sistema cuenta con un láser de estado sólido con emisión continua a 532 nm, con el cual se bombea el láser de Ti:Zaf que emite pulsos de luz infra-roja que se puede sintonizar en el intervalo de 690 a 1080 nm. Para conocer la longitud de onda del haz que sale del láser de Ti:Zaf, se coloca un divisor de haz (R1) con el que se dirige un pequeño porcentaje de la señal hacia un analizador de láser (AEL) para monitorearlo (ver R1). La longitud de onda a utilizar se define tomando en cuenta el ancho de banda ("band gap") de la muestra. Con este fin, nuestro sistema de FLRT se adaptó para poder utilizar como fuente de excitación la emisión del láser de Ti:Zaf (R2) o bien la obtenida a la salida del doblador de frecuencia (R3); esto se logra a través del espejo abatible (Ea) y del espejo fijo (Ef). También se cuenta un interferómetro móvil (I) que puede ser incorporado fácilmente al arreglo manteniendo la alineación. Con este interferómetro se produce un par de pulsos con separación temporal variable que permite aplicar la técnica de "pump-probe". Otro experimento que se puede realizar usando el arreglo experimental, es el de absorción de dos fotones. Durante los experimentos de FLRT se pueden variar algunos parámetros de medición, como por ejemplo la temperatura, para lo cual, el sistema cuenta con un sistema de enfriamiento. Otros parámetros que pueden variarse son la potencia y/o la polarización del rayo de excitación. Esto se puede lograr colocando filtros y/o polarizadores antes de la ventana del criostato.

A continuación se describe el sistema de FLRT a detalle. En general, lo podemos dividir en cuatro partes: i) Excitación, ii) Detección y adquisición de datos iii) Óptica auxiliar y iv) Enfriamiento, las características de los aparatos se presentan en el Apéndice C.

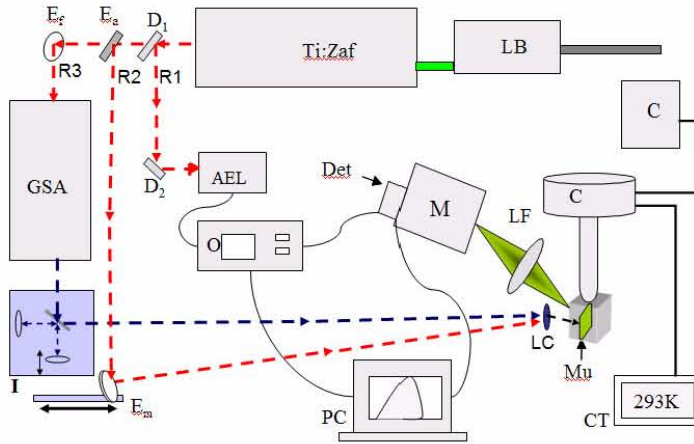


Figura 2 2 Sistema de FLRT. LB=Láser de Bombeo, Ea = Espejo Abatible, Ef= Espejo Fijo, GSA = Generador del Segundo Armónico, I = Interferómetro, Em=Espejo móvil, AEL= Analizador de Espectros, O=Osciloscopio, Det=Detector ó Cámara ultrarrápida, M = Monocromador, LF= Lente Fotográfica, LC=Lente cóncava, C=Crisotato, CT=Controlador de Temperatura, Mu=Muestra y PC.

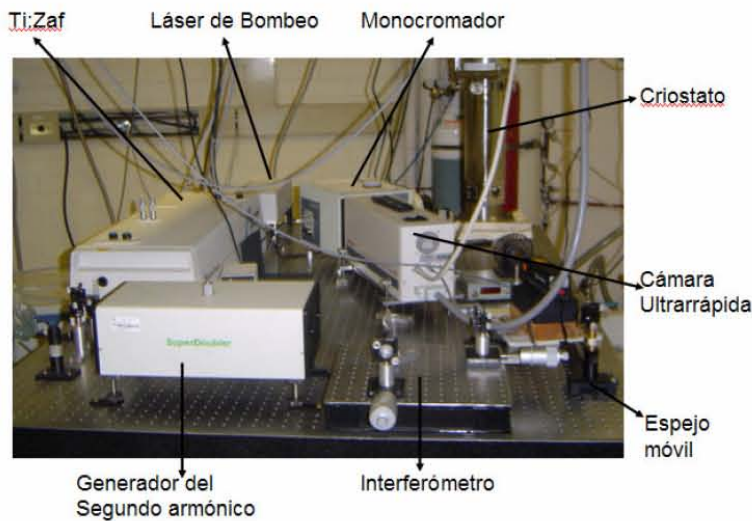


Figura 2 3 Sistema de fotoluminiscencia resuelta en tiempo. La óptica del láser de Ti:Za está adaptada para entregar pulsos en los fs con mayor eficiencia en la región de 690 a 800 nm (conocido como "blue optics").

I. Sistema de excitación

1.- Láser de bombeo: Es un láser de estado sólido de diodos con un doblador de frecuencia, que tiene Vanadato de Itrio con Neodimio (Nd:YVO₄) como medio activo, con una potencia de salida de 5 Watts, con emisión continua en el verde ($\lambda= 532$ nm), el cual se utiliza para excitar el láser de Titanio-zafiro. El láser de bombeo cuenta de tres partes: cabeza del láser, Módulo de control (controlador) y la fuente de potencia T40. La figura 2.4 muestra la cabeza del láser y su controlador.

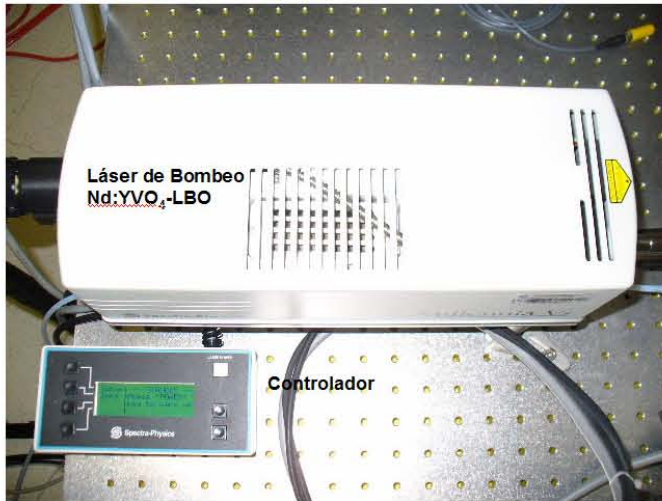


Figura 2 4 Láser de bombeo Nd:YVO4 y módulo de control

2.- Láser pulsado de Titanio-Zafiro (Ti:Zaf): Este láser entrega luz pulsada con ancho temporal en los femtosegundos (Figura 2.5). Este láser de estado sólido tiene como medio activo un cristal de titanio dopado zafiro (señalado en Figura 2.5) con emisión sintonizable en longitudes de onda en el infrarrojo y una potencia de salida de ~1 W. Cuando el láser se encuentra en su estado óptimo, el intervalo de longitud de onda es de 690 a 1080 nm, y el intervalo de los pulsos va de 80 ps a < 50 fs. El láser de titanio zafiro de Spectra-Physics (Tsunami) está formado por cinco elementos: cabeza del láser, módulo de electrónica, unidad para purga (filtro con nitrógeno), Chiller (compartido con el láser de bombeo) y óptica y monturas (ver Apéndice B). La selección de la longitud de onda de salida del láser de Ti:Zaf se hace a través de un prisma y una rendija que son regulados por micrómetros (ver Figura 2.5).

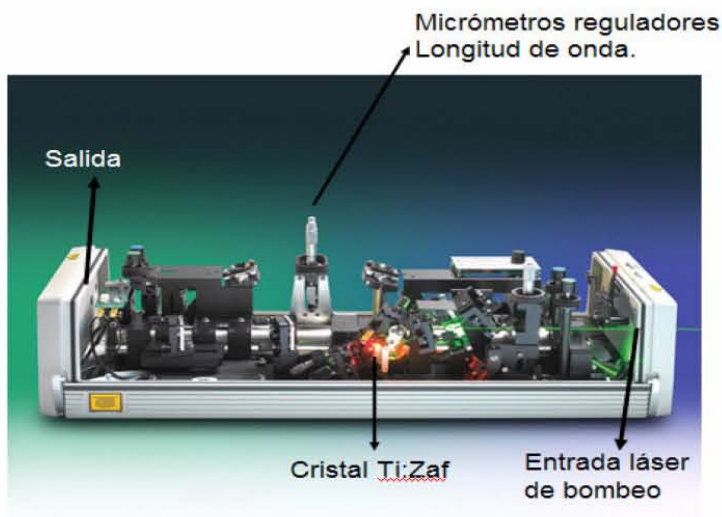


Figura 2 5 Vista interna del láser de Titanio Zafiro

3.- Generador de segundo armónico (GSA): Para el tipo de muestras que se desean estudiar, necesitamos que la energía de los pulsos sea de alrededor de 400 nm (3.1 eV), por esta razón es necesario trabajar con un cristal no lineal que al ser excitado doble la

frecuencia del haz de entrada, con lo cual logramos obtener la energía deseada, el GSA se muestra en la Figura 2.6.

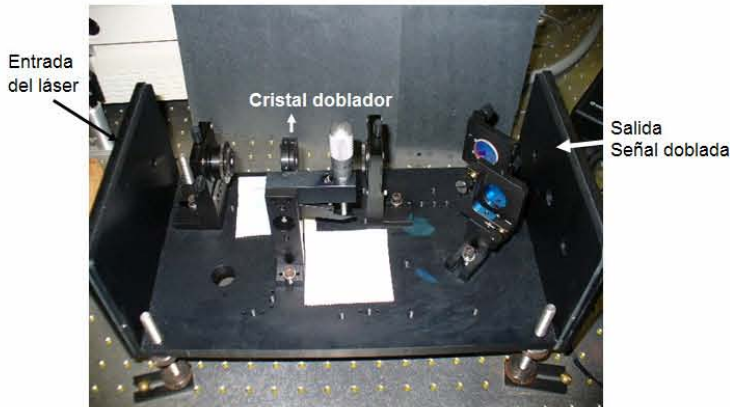


Figura 2 6 Vista interior del generador del segundo armónico

II. Sistema de detección y adquisición de datos.

1.-Analizador espectros láser (AEL): El analizador de luz láser esta diseñado para ser utilizado en el diagnóstico, en tiempo real, de la señal de salida de sistemas de láseres pulsados. Al analizador entra una señal que es monitoreada a través de un osciloscopio que muestra el espectro del láser a una longitud de onda específica. El sistema está formado por una cabeza óptica y una unidad de control, que va conectada al osciloscopio. La cabeza óptica está formada por un pequeño monocromador con un fotodetector que genera una señal eléctrica cuando el monocromador se sintoniza a la longitud de onda de la emisión del láser de Ti:Zaf. La unidad de control, además de controlar el movimiento del monocromador, entrega una señal de referencia con la que es posible determinar la longitud de onda de la emisión del láser de Ti:Zaf. El laboratorio cuenta con un analizador IST modelo E202, que opera en un intervalo de 750 a 1650 nm con una resolución óptica de 0.4 nm y es sintonizable para láseres de pulsos ultracortos.

La Figura <ref>F216</ref> muestra la pantalla del osciloscopio que está conectado a la cabeza óptica del AEL. En la escala horizontal el tiempo está en ms. El osciloscopio también se encuentra conectado a la unidad de control (unidades de nm); ésta nos proporciona el espectro de color azul que se observa en la imagen y es la señal de referencia en longitud de onda. Lo que nos permite relacionar la señal del láser (amarillo) con la longitud de onda donde esta sintonizado.

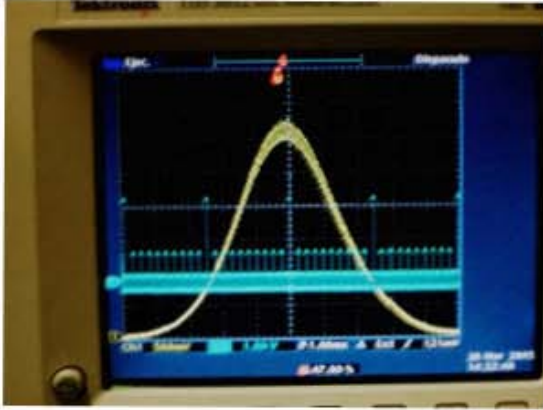


Figura 2 7 Pantalla de un osciloscopio donde se muestra la señal adquirida con el analizador de espectros, la escala del eje X está en una escala de t de ms

2.- Monocromador: Para poder analizar la longitud de onda de la emisión de las muestras se cuenta con un monocromador de 180 mm de distancia focal. Este viene con tres redes de difracción de 1200, 800 y 600 g/mm (ver Apéndice B).

3.- Cámara ultrarrápida con una resolución temporal <15 pseg. (ver Apéndice B para funcionamiento de la cámara). La cámara puede ser sustituida por un fotodetector ultrarrápido. El sistema de la cámara esta formado, por la cámara en sí, una unidad de control, un generador de retardos y el software HPD-TA ("High performance digital temporal analyzer"). El software nos permite manejar la cámara y el generador de retardos, así como adquirir, guardar y analizar los datos obtenidos. Una de las ventajas del uso de la cámara ultrarrápida y su software es que permite realizar adquisición de imágenes en forma acumulada, proporcionándole el número de imágenes integradas que se desean, también permite hacer la resta del ruido del fondo, lo cual nos da mayor precisión en el análisis de datos.

4.- Osciloscopio de dos canales con un ancho de banda 500 MHz. Este se conecta al AEL, y nos ayuda a monitorear la longitud de onda en la que estamos trabajando. También lo utilizamos para conectar el generador de retardos y monitorear la señal.

III. Óptica auxiliar.

Se tienen varios divisores de haz, espejos y lentes que se adquirieron especialmente para las longitudes de onda con las que se va a trabajar. Se utiliza un espejo cóncavo para enfocar el láser sobre la muestra. Se decidió utilizar este espejo, ya que las ventanas del criostato tienen un radio relativamente pequeño, el espejo tiene una distancia focal de 10 cm y está sobre una base que permite deslizarlo sin perder la alineación. También se utilizó una lente fotográfica a la entrada del monocromador que nos permite coleccionar la mayor emisión posible de la muestra y enfocarla a la entrada del monocromador. La figura 2.8 muestra esta parte del arreglo.

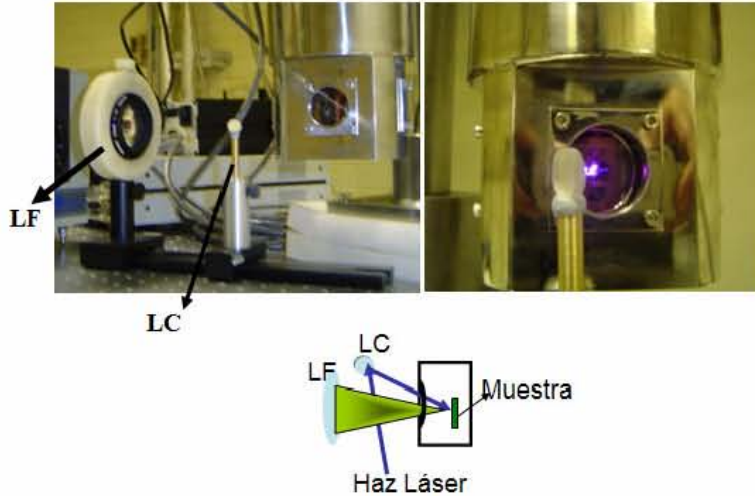


Figura 2 8 Fotografías y esquema de la óptica utilizada para la incidencia del haz sobre la muestra y la colecta de su emisión. LF=Lente fotográfica, LC = Lente cóncava

Interferómetro de Michelson Basándonos en el modelo más simple del interferómetro de Michelson se implemento uno en nuestro sistema, con la óptica adecuada para láseres ultrarrápidos y en la región del visible, ya que se usará principalmente a la salida del GSA. El interferómetro se montó sobre una pequeña mesa óptica, lo cual, nos permite incorporarlo o retirarlo del sistema sin afectar considerablemente la alineación como se muestra en la Figura 2.9. También en la Figura 2.9 se muestra un patrón de interferencia obtenido con este interferómetro. Cabe mencionar que a diferencia de la interferencia con una fuente continua que puedes mover libremente el espejo móvil y la interferencia se mantiene, con un láser pulsado la interferencia solo se mantendrá cuando los dos pulsos se sobreponen, y cuando el espejo móvil se mueve lo suficiente, esta interferencia se pierde ya que los pulsos dejan de coincidir, debido a esto, el interferómetro cuenta con micrómetros de alta precisión lo cual nos permite controlar la diferencia de camino óptico. Este interferómetro da la posibilidad de utilizar la técnica "pump-probe".

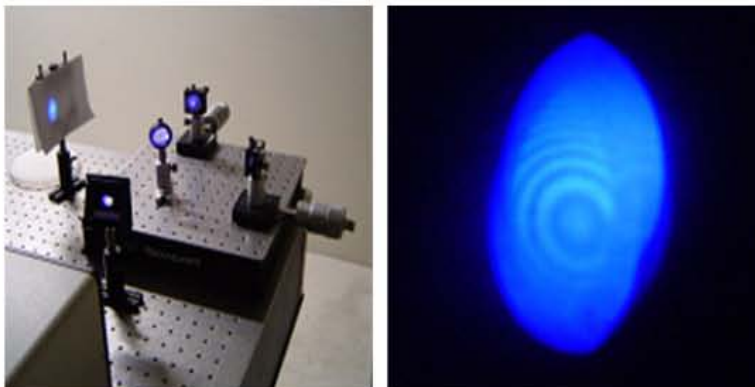


Figura 2 9. A la izquierda interferómetro de Michelson y a la derecha imagen del patrón de interferencia obtenido. Para interferencia de pulsos son necesarios tanto la coincidencia espacial como temporal del haz

Espejo móvil. El sistema tiene la opción de trabajar con la línea de emisión del láser de Ti:Zaf o bien usando la emisión proporcionada por el GSA, para hacer fácil y funcional estos cambios, se ha colocado un espejo un móvil como se muestra en la Figura 2.10, aquí observamos como al retirar el interferómetro, la señal llega al espejo desde el GSA y si lo corremos sobre su base queda listo para usarse con el rayo proveniente del Ti:Zaf.

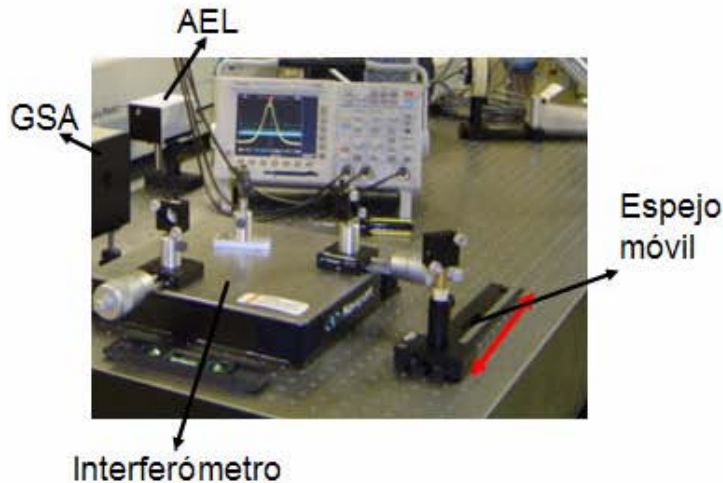


Figura 2 10 Fotografía a la salida del GSA donde se tiene la opción de utilizar el interferómetro o el espejo móvil para dirigir los pulsos hacia la muestra.

IV. Sistema de baja temperatura.

En algunos casos se necesita enfriar las muestras utilizadas para obtener una mejor señal de la emisión, en este caso, el sistema de baja temperatura esta formado por refrigerador de ciclo cerrado de Helio, con el que podemos mantener la temperatura de medición desde 3 K hasta temperatura ambiente; un controlador de temperatura y una cámara de enfriamiento donde se encuentra el dedo portamuestras. La Figura 2.11 muestra la cámara de enfriamiento y el controlador de temperatura. La cámara de enfriamiento esta conectado a una bomba de vacío.

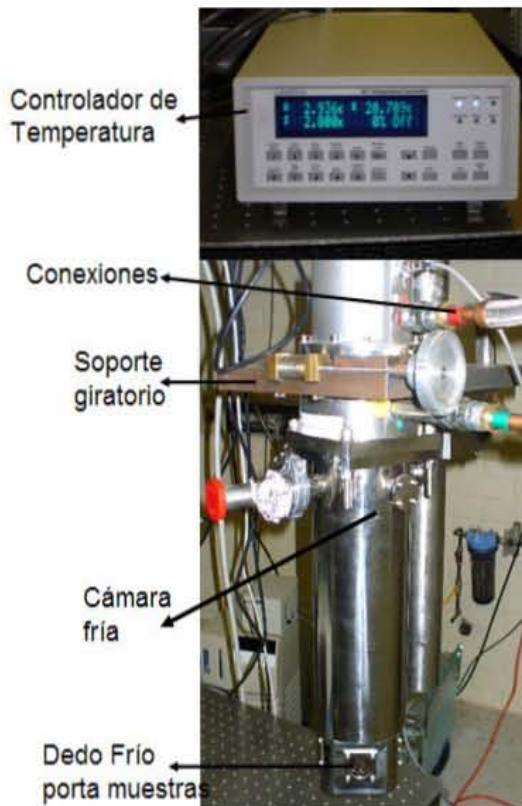


Figura 2 11. Sistema de baja temperatura. El intervalo de operación de nuestro sistema va de 3 a 300 K.

Uno de los problemas que se tuvo que enfrentar, fue lograr meter el rayo del láser de excitación a la muestra colocada en el dedo del criostato, y como la ventana de la camisa interna del criostato tiene un diámetro mucho más pequeño que el de la camisa exterior, se diseñó una nueva camisa interna como se muestra en la Figura 2.12, con dos cambios significativos, la ranura de ajuste a la cabeza del criostato se cambió de lineal a una "L" y el diámetro de las ventanas de entrada se hizo más grande (~1 cm). La camisa del criostato es de cobre cromado por electrodeposición.

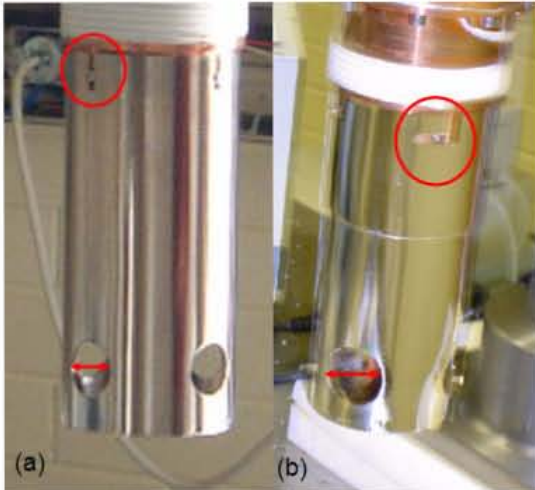


Figura 2 12 Fotografías de la camisa interna del criostato (a) Original y (b) Diseñada para optimizar el sistema. Se cambio la ranura de ajuste de la camisa (circulo) y el diámetro de las ventanas (flecha).

Proceso 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 (BA) y de impurezas y el decremento de la emisión excitónica. Al mismo tiempo, la incorporación de estas impurezas puede provocar cambios en los tiempos de decaimiento de la emisión de las muestras, tanto en la región excitónica como en la de la BA. En este trabajo, se aplica la técnica de fotoluminiscencia resuelta en tiempo, con el fin de estudiar más a fondo las llamadas transiciones excitónicas y su alteración en función de la temperatura.

Procedimiento:

Se obtuvieron espectros de la emisión del material en función de la temperatura utilizando FL con excitación continua. Los espectros resultantes nos proporcionan intensidad (u. arbitrarias) en función de la longitud de onda (nm) y/o energía (eV) a una temperatura y energía de excitación determinadas. Para estos experimentos se utilizo un láser de He-Cd ($\lambda_{\text{ext}}=325$ nm) y se trabajó en un intervalo de temperatura de 15 a 293 K.

Una vez que tenemos la información proporcionada por los experimentos de FL con excitación continua, se procede a realizar los experimentos de FLRT. En nuestro caso, el ZnSe tiene una banda prohibida de alrededor de 2.7 eV a temperatura ambiente, de las tres opciones de rayos con las que cuenta el sistema, se trabajó con la emisión de salida del GSA, para obtener una longitud de onda de excitación de 400 nm (3.1 eV), si el láser de Ti:zafiro se encuentra sintonizado en 800 nm.

Ya que FL nos muestra la región donde se encuentran las emisiones que nos interesan, se escogen los parámetros adecuados (λ , tiempo de resolución, etc) en la adquisición de imágenes de la cámara ultrarrápida. Se realizan las primeras pruebas sobre las regiones de emisión identificadas por FL. A diferencia de la FL convencional, en estos experimentos el monocromador se centra en la longitud de onda de la región de interés. Se recomienda realizar estas primeras pruebas a baja temperatura (15 K) ya que es donde mejor se puede observar tanto la evolución temporal como la espectral. La

cámara ultrarrápida cuenta con dos formas de adquisición de imágenes la de enfoque ("Focus") y la de operación ("Operate"), la forma de enfoque, sirve para localizar la emisión que se desea medir y podemos monitorear tanto señales continuas como pulsadas; y la de operación es la utilizada para la adquisición de imágenes donde se puede medir tanto la evolución temporal como espectral (ver Apéndice B). Cuando se trabaja con este equipo, se usa primero la forma de enfoque para ajustar la alineación y localizar la emisión de la muestra a medir, y posteriormente se pasa a trabajar en forma de operación. Una vez que se tiene una aproximación de los tiempos de decaimiento en la muestra para determinada posición espectral, se puede variar alguno de los parámetros de medición como la temperatura, la potencia de excitación ó la polarización del haz de incidencia. El presente trabajo, se enfoca en experimentos realizados de TRPL sobre películas delgadas de ZnSe y ZnSe dopado con Cl en función de la temperatura (15 a 115 K).

Capítulo 3

Procedimientos Experimentales

En este Capítulo se describen los procedimientos de caracterización del láser de pulsos ultracortos (femtosegundos) utilizado en el sistema de FLRT. La caracterización del láser se realizó utilizando tres métodos: autocorrelación, análisis espectral e interferencia óptica. La automatización de los equipos, esta automatización se hizo empleando tarjetas de comunicación GPIB y RS232 con interfase de LabView. Las primeras pruebas realizadas utilizando diferentes cámaras ultrarrápidas.

Caracterización del láser de pulsos ultracortos

Las especificaciones de compra de los láseres de pulsos, dicen que emiten un pulso casi-perfecto, pero con el uso cotidiano, nos damos cuenta que esto no es del todo cierto. Un pulso perfecto presentaría una forma Gaussiana cumpliendo la condición $\Delta\tau\Delta\omega\approx 1/2$ donde $\Delta\tau$ es la duración del pulso y $\Delta\omega$ es el ancho espectral. Debido a esto, antes de comenzar a trabajar con un láser, es importante conocer sus características reales. Un pulso óptico puede ser caracterizado conociendo su ancho espectral ($\Delta\omega$) y su tiempo de duración ($\Delta\tau$). El producto de estos dos parámetros puede considerarse como una medida de la perfección del pulso. Nosotros suponemos que un pulso perfecto no tiene estructura interna y por lo tanto se cumple que $\Delta\tau\Delta\omega\approx 1/2$. La caracterización de un pulso óptico usando la intensidad de su espectro es interesante debido a que es análogo a la reconstrucción de una estructura transversal de un rayo monocromático [34-37].

Como parte de este trabajo se realizó la caracterización de los pulsos emitidos por el láser de titanio-zafiro que es bombeado por un láser de diodo de Nd:YVO₄, con el fin de determinar los anchos temporales para pulsos a diferentes longitudes de onda. Para ello, se utilizaron tres métodos de medición: Autocorrelación, Analizador de espectros (láser), Interferometría.

A continuación se muestran los arreglos experimentales para la caracterización de pulsos del láser de Titanio-zafiro. Para obtener mejor resultados en la caracterización de pulsos, se trabajaron los arreglos por pares: a) autocorrelador con analizador, y b) interferómetro con analizador. El analizador, además de proporcionarnos el ancho del pulso, nos ayudó a precisar la longitud de onda del láser, en la Figura 3.1 se muestran los instrumentos utilizados en cada una de las técnicas implementadas.

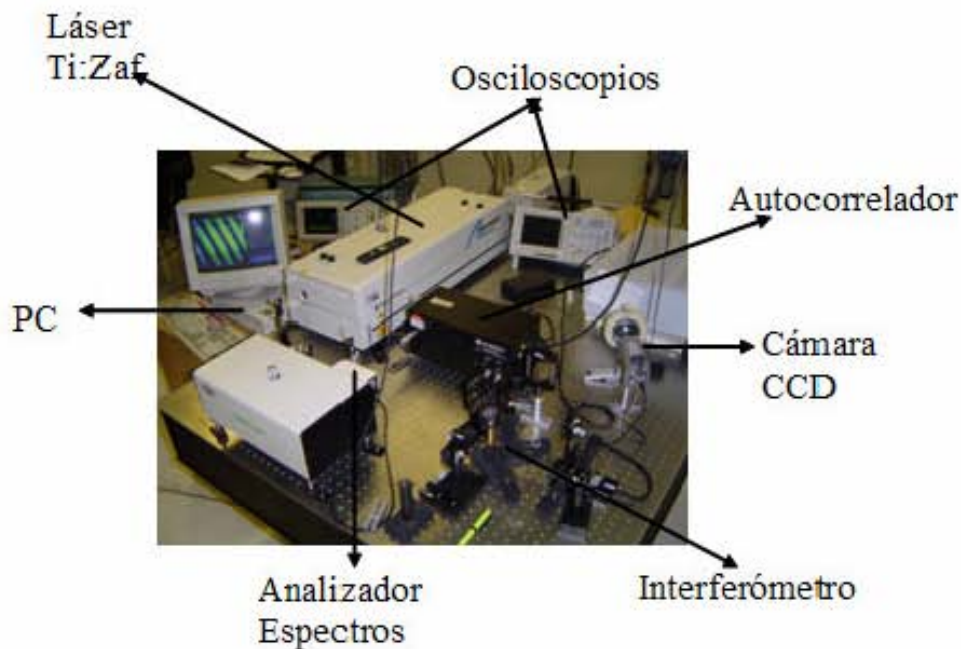


Figura 3 1 Sistemas de caracterización del láser de Pulsos

3.1.1 Sistema de caracterización de pulsos.

Antes de presentar los arreglos de estos experimentos, se describe brevemente en qué consiste el sistema de cada una de las técnicas utilizadas.

Autocorrelador: El haz del láser que entra al autocorrelador es dividido por un divisor de haz en dos replicas; uno de ellos recorre una trayectoria de longitud variable, lo que produce un retraso variable con respecto al otro, que recorre una trayectoria de longitud fija. Un espejo cóncavo enfoca ambas replicas en un cristal no lineal que emite una señal en segundo armónico del pulso inicial. Esta señal es capturada por un fotomultiplicador y enviada a un osciloscopio, la señal desplegada es la traza de autocorrelación del pulso original.

En el caso del autocorrelador se utilizó la expresión del fabricante Ecuación 3.1 [38] para obtener los valores de τ_p . La derivación τ_p del pulso se estima como el producto

Ecuación 3 1

$$\tau_p \approx f_c * f_f * \tau_a$$

donde f_c es el "factor de calibración", que es una característica del autocorrelador utilizado "Femtochrome" FR-130XK ($f_c=32.5$ fs/ μ s), f_f es un "factor de forma" el cual es una propiedad que depende de la forma de la envolvente del pulso (ver Tabla 3.0) y τ_a es el ancho de la traza de la autocorrelación que se mide en el osciloscopio.

Tabla 3.0 Relación entre el ancho de autocorrelación y el ancho del pulso para varias formas del pulso	
Forma del pulso	$\Delta t/\Delta T$
Secante hiperbólica	0.648
Gaussiano	0.707
Exponencial simple	0.5

Analizador de luz láser (AEL): El analizador opera en un intervalo de 350 a 1100 nm. Este sistema toma en tiempo real el espectro del pulso, de donde se mide su ancho medio. Tomando este ancho espectral para una determinada longitud de onda y considerando un modelo que toma en cuenta la forma del pulso, se calcula el ancho temporal del pulso correspondiente.

Para el analizador de espectros, la duración del pulso fue calculado usando la ecuación 3.2:

$$\text{Ecuación 3 2} \quad \Delta \tau_p = \frac{2\sqrt{2} \ln 2}{\Delta \omega_{es}}$$

donde $\Delta \omega_{es} = (c/(\lambda_0^2))\Delta \lambda$ es el ancho espectral, considerado como Gaussiano.

Interferómetro: El interferómetro está basado en el ya conocido interferómetro de Michelson. Pero, a diferencia del láser continuo, en el cual siempre que coincidan espacialmente ambos haces de luz, se aprecia interferencia, para láseres pulsados la distancia entre el divisor de haz y ambos espejos (el móvil y el fijo) sea tal que ambos pulsos coincidan espacial y temporalmente, sólo así se podrá observar interferencia. La posición del espejo móvil fue controlada por una platina mecánica. Para medir el ancho del pulso, lo que se hace, es barrer la posición del espejo móvil y medir su desplazamiento desde que el patrón de interferencia aparece hasta que desaparece, y la distancia recorrida por la platina (Δd) esta relacionada con la duración del pulso en donde existe una relación de fase constante y por lo tanto con la coherencia temporal [23]. Con esto, calculamos el ancho espacial y temporal de la envolvente del pulso.

Para el interferómetro se utilizó la ecuación 3.3:

$$\text{Ecuación 3 3} \quad \Delta \tau_p = \frac{\Delta d}{c}$$

donde $\Delta \tau_p$ corresponde a la duración del pulso envolvente, d es el viaje de la platina y c es la velocidad de la luz.

Autocorrelador y AEL:

La Figura 3.2 muestra el arreglo para la caracterización de pulsos mediante el autocorrelador y analizador de espectros. La salida del láser de Ti:Zaf es de 1 watt de potencia, el haz lo hicimos incidir en un divisor de haz para realizar las dos técnicas al mismo tiempo. El autocorrelador recibe una parte del haz del láser y produce una señal que registramos en un osciloscopio, que a su vez está conectado a una PC. Al mismo tiempo, otra parte del haz es captada por el analizador de espectros, que produce una señal que se envía a otro osciloscopio, también conectado a la PC. El analizador de

espectros está conectado también a un controlador que nos permite monitorear y controlar la longitud de onda de emisión del láser.

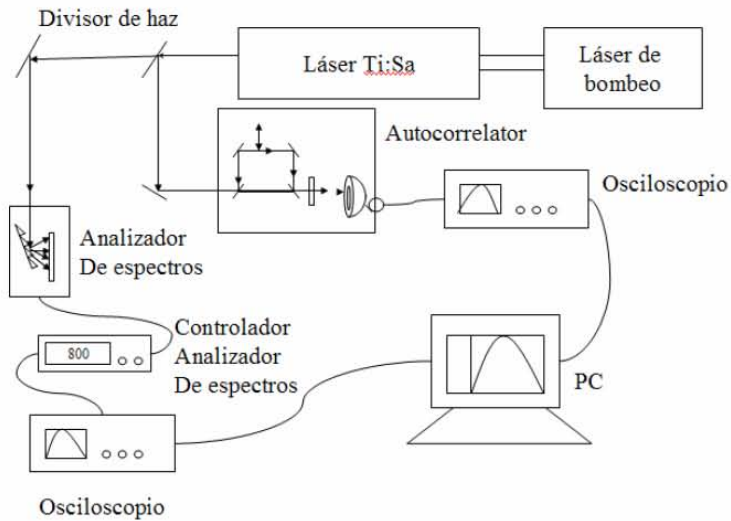


Figura 3 2 Arreglo esquemático en donde se usa el AEL y el autocorrelador

Interferómetro y AEL:

La Figura 3.3, muestra el montaje alternativo para caracterización de pulsos, en el cual se trabaja con un interferómetro, desarrollado en el laboratorio, y el analizador de espectros. De nuevo se utilizó un divisor de haz para trabajar con ambas técnicas al mismo tiempo. Al igual que en el montaje anterior, el analizador de espectros además de proporcionarnos el ancho del pulso en el osciloscopio, nos ayuda a determinar la longitud de onda del pulso. Con el interferómetro se mide la envolvente del patrón de interferencia, es decir, utilizando una platina se mueve el espejo móvil y se registra del comienzo al final de la interferencia (vea Figura 3.4). Para este montaje, se utilizaron dos PCs, una conectada al osciloscopio que recibe la señal del analizador de espectros, y la otra conectada a una cámara CCD, la cual capta el patrón de interferencia resultante.

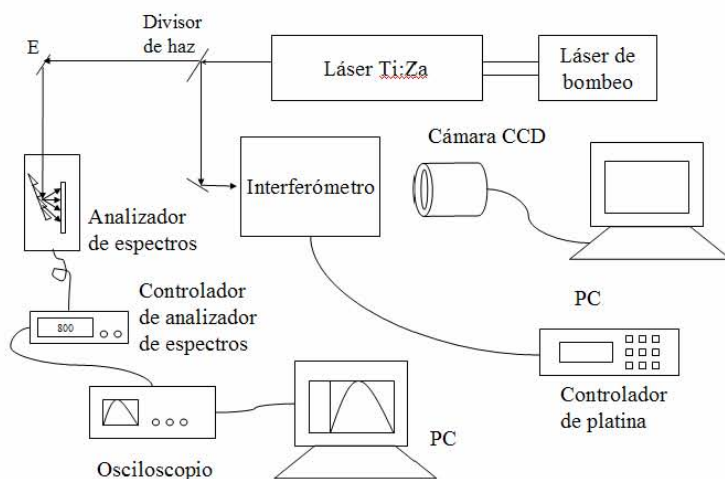


Figura 3 3 Esquema del arreglo para caracterización mediante el interferómetro y AEL

Resultados

La Figura 3.4 muestra las pantallas de los osciloscopios que se encuentran conectados a (a) autocorrelador (b) analizador, y de la computadora conectada a la cámara CCD (interferómetro), para emisión del láser a 810 nm. Estas mediciones se repitieron a diferentes longitudes de onda en el intervalo de 730 - 820 nm del láser de Ti:Zaf.

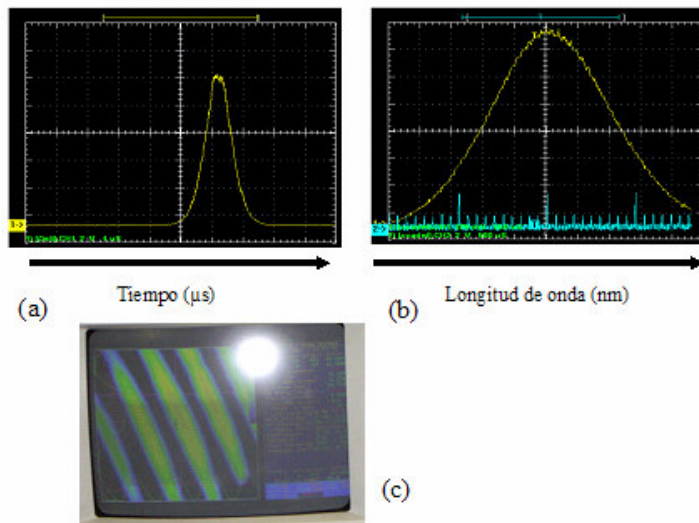


Figura 3 4 Señales obtenidas utilizando (a) el autocorrelador, (b) el analizador y (c) el interferómetro. El eje X corresponde a (a) tiempo y (b) longitud de onda

La caracterización de pulsos se realizó tomando los datos experimentales y usando las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3 para el autocorrelador, analizador e interferómetro respectivamente.

En la Tabla 3.1 se muestran los valores obtenidos para τ_p calculados utilizando las expresiones mencionadas anteriormente. Los valores para τ_p obtenidos por interferometría (119 a 163 fs) son mayores que los obtenidos por los otros dos métodos. Esto se debe al método utilizado, donde se presenta la interferencia siempre que se cumpla la condición de superposición espacial y temporal de dos pulsos para producir el patrón de interferencia, entonces, se toma en cuenta toda la envolvente del pulso no solo el ancho espectral como en los dos métodos anteriores [39].

	Autocorrelador		Analizador		Interferómetro	
	$\tau_{\{a\}}$ (μseg)	$\tau(\text{fs})$ Exp	$\Delta\lambda$ (nm)	τ (f) Exp	d μm	τ (fs) Exp
$\lambda(\text{nm})$						
730	3.86	88.62	8.45	131.47	42.1	140.36
740	4.09	93.97	10.35	110.21	48.96	163.22
750	5.35	122.88	12.6	97.77	38.84	129.49
760	3.88	89.17	12.17	98.72	40.25	134.18
770	3.94	90.55	14.75	83.66	45.19	150.64
780	3.90	89.56	15.92	79.48	38.28	127.63

790	5.55	127.57	15.8	82.21	47.53	158.43
800	4.19	96.27	16.05	83.04	47.19	157.31
810	4.10	94.20	15.22	89.58	39.11	130.38
820	2.24	51.42	16.25	86.05	35.71	119.03

Los resultados obtenidos para τ_p nos permiten conocer en forma precisa los anchos temporales del pulso en función de la longitud de onda seleccionada. Típicamente, el fabricante sólo da un valor de τ_p para una longitud de onda fija. En nuestro caso, dado que la longitud de onda será sintonizada de acuerdo con el material que se pretenda estudiar, es importante conocer el valor de τ_p a cada longitud de onda. Adicionalmente, podríamos utilizar sólo uno de los tres métodos para conocer el valor aproximado de τ_p que arrojaría cualquiera de los dos restantes. Los errores de medición que podrían afectar nuestros resultados, en el caso del autocorrelador y del analizador de espectros son debidos al mismo instrumento y a las lecturas de los osciloscopios, mientras que en la técnica de interferometría los errores de medición son debidas al error en los micrómetros ($\pm 0.5\mu\text{m}$), y además al error de apreciación, ya que como se mencionó en la sección 3.1.1, se midió el recorrido de la platina desde que inicia hasta que termina la interferencia y esta se realizó solo observando la pantalla de la CCD.

En la Tabla 3.1 marcamos la fila a 780 nm, ya que en los tres casos, obtuvimos los tiempos más cortos de τ_p (fs). En el caso de 820 nm, aunque tanto el autocorrelador como el interferómetro nos dan tiempos mucho más cortos, el analizador de espectros no, y como ha esta longitud de onda el espectro proporcionado por el autocorrelador es una señal relativamente más débil que las obtenidas para otras longitudes de onda, se puede concluir que la medida no es confiable.

Automatización

Una de las metas de este proyecto fue lograr la automatización y control de los experimentos a través de una computadora. Como se muestra en el diagrama de la Figura 3.5, se tiene un programa de inicio, desde el cual se pueden controlar independientemente cada uno de los aparatos, o bien integrarlos en un experimento. Los experimentos requieren de la comunicación con dos o más aparatos en sincronía, según el tipo de medición a realizar. La plataforma de programación para la automatización y control de los experimentos es LabView.

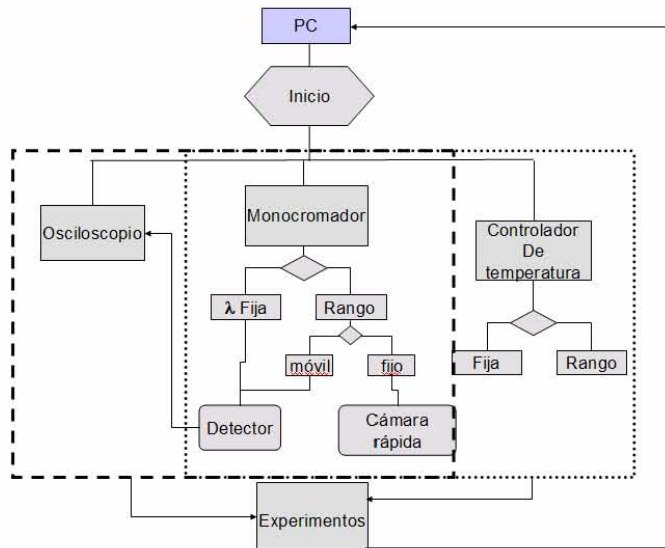


Figura 3 5 Diagrama de flujo del programa de automatización del equipo. Las líneas punteadas enmarcan los aparatos que pueden trabajar combinados en un mismo experimento

Los datos son enviados a la PC, tanto para almacenarlos como para analizarlos con otros programas. Enseguida se presentarán las pantallas principales del programa de cada aparato.

La Figura <ref>F35</ref> muestra la pantalla del programa inicial, que como se dijo anteriormente, nos ayuda a seleccionar el experimento o por aparato. En esta misma figura se muestra el diagrama de Labview del programa inicial. Este programa constituye el programa fuente, ya que al elegir una de las opciones (monocromador, controlador de T, etc), LabView ejecuta una orden relacionanda con el número asignado a ese aparató y lo abre mostrando al usuario la pantalla desde donde puede ejecutar el programa diferentes funciones. Esto se muestra a continuación.

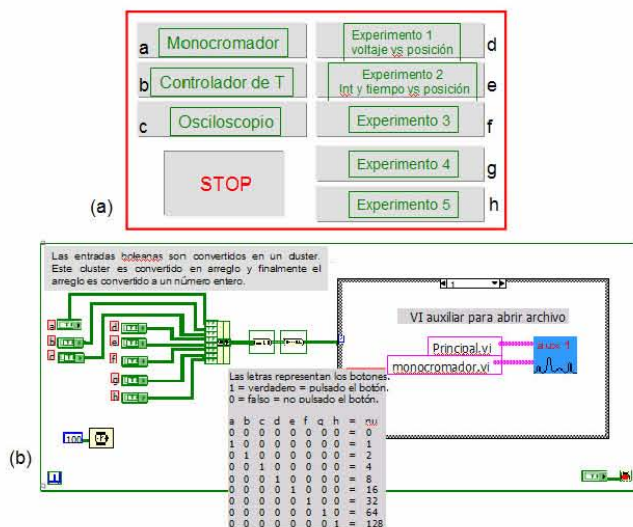


Figura 3 6 [(a) Pantalla del programa inicial de automatización y (b) su diagrama de Labview; a cada aparato o experimento se le asignó una entrada al programa que lo ejecuta relacionados con las letras de la a a la h. De la pantalla del programa se selecciona el aparato o experimento a realizar, se presiona y el programa manda un comando que lo ejecute

Osciloscopio:

La Figura 3.7 muestra la pantalla principal del programa del osciloscopio, desde la cual, podemos cambiar escalas (de tiempo y de voltaje), canales, adquirir datos y graficar en tiempo real. Se muestra un ejemplo de la adquisición de ondas, la curva (o señal) en rojo de referencia proporcionada por el analizador de espectros conectado al canal 2, mientras que la señal blanca que se observa en ceros es la proporcionada por el canal 1, estas señales fueron tomadas en tiempo real. El usuario puede escoger que canal ver en la pantalla o los dos simultáneamente.

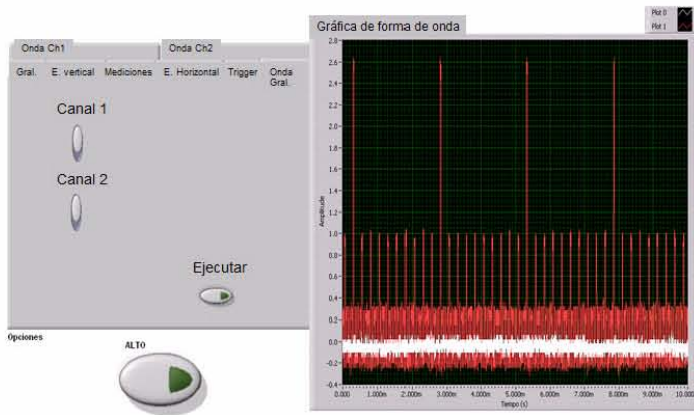


Figura 3 7 Pantalla principal del programa de control del Osciloscopio. A la izquierda se observa el panel de control, se puede escoger que canal queremos monitorear en la pantalla de la derecha en tiempo real.]

Controlador de Temperatura

Como se mencionó en el Capítulo anterior, en algunas ocasiones es necesario bajar la temperatura para realizar mediciones. En este caso se utiliza un sistema cerrado de Helio comprimido que podemos controlar y monitorear usando un modulo de control de temperatura, este modulo se comunica a la PC a través de puertos GPIB y RS232. La Figura 3.8 muestra la pantalla del programa, donde podemos monitorear la temperatura de los dos sensores (A y B) colocados en el interior de la cámara de enfriamiento, estas temperaturas las podemos observa tanto en grados Celsius como Kelvin, y también podemos controlar el cambio de temperatura que necesitamos para cada tipo de experimento.

Figura 3 8 Pantalla del programa principal del Controlador de Temperatura, donde A y B son los sensores colocados en el interior de la cámara del criostato

3.2.3 Monocromador:

El monocromador con que contamos tiene una distancia focal de 190 mm; posee una torre con tres redes de difracción que nos permiten hacer barridos en 8 intervalos diferentes de longitudes de onda con resolución espectral diferente: 1800, 1200 ó 600 g/mm. El programa de LabView que diseñamos nos permite elegir la red de difracción, dependiendo de los requerimientos del experimento. También podemos controlar la

apertura de las rendijas de entrada y de salida y el intervalo de barrido o mantener una longitud de onda fija. La Figura 3.9 muestra la pantalla principal del programa del monocromador.

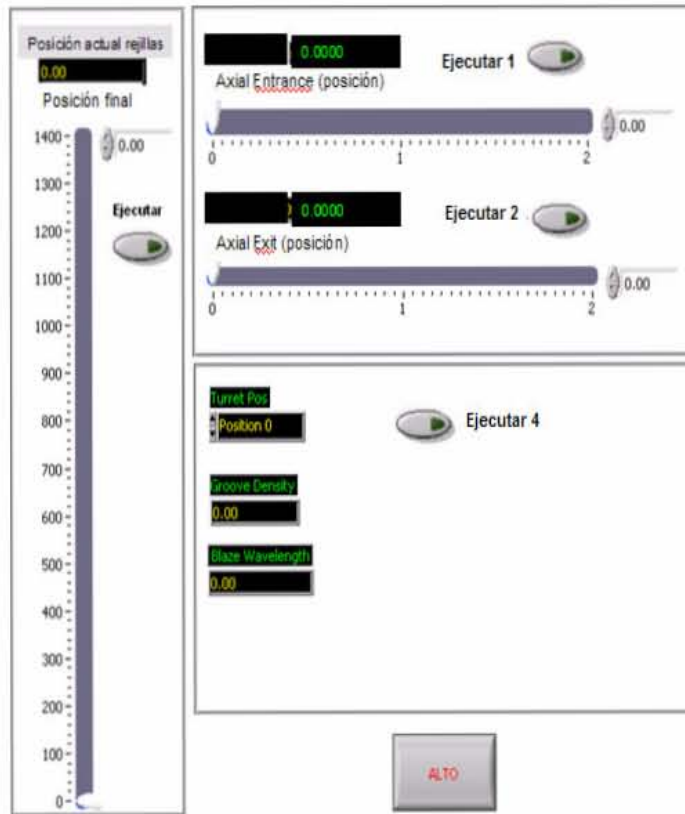


Figura 3.9 Pantalla principal del programa del monocromador

Pruebas de funcionamiento de cámaras ultrarrápidas

Durante la implementación de la técnica se ha tenido la oportunidad de desarrollar pruebas con diferentes cámaras ultrarrápidas. Inicialmente, trabajamos con una cámara ultrarrápida (streak camera "Hamamatsu C5680"), facilitada por el Dr. Arturo Robledo de la UAM-Azcapotzalco).

La Figura 3.10 (a) muestra la fotografía de la señal emitida por una película de $\text{Eu:Y}_2\text{O}_3$ en polvo bajo la excitación de un tren de pulsos láser de 396.5 nm a una frecuencia de 80 MHz. El tiempo de barrido de la streak camera fue de 10 ns, con disparo se sincroniza a 80 ns de retraso. La Figura 3.10 (b) muestra el perfil de desintometría de este tren de pulsos donde, se puede apreciar como los pulsos no caen en la misma posición de la pantalla, esto debido a la variación de la separación entre pulsos.

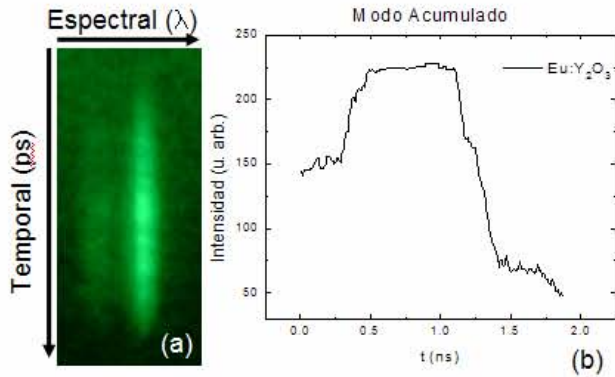


Figura 3 10 (a) Fotografía de un tren de pulsos tomada de la emisión de una muestra de Eu:Y₂O₃ con una cámara ultrarrápida y (b) Perfil de desintometría de este tren de pulsos

La cámara ultrarrápida de nuestro proyecto es una Hamamatsu modelo C4334, con resolución temporal máxima < 15 ps, rango de detección espectral de 200 a 850 nm y frecuencia de repetición máxima de 2 MHz.

En la Figura 3.11, se observan imágenes tomadas esta cámara, para (a) luz blanca (policromática) y (b) la emisión de la línea 632.8 nm de un láser de He-Ne en modo de enfoque ("Focus"). Sobre el eje X se tiene resolución espectral (λ nm) y sobre el eje Y resolución temporal (τ ps). Estas imágenes fueron tomadas en modo "Focus" para monitorear la señal de emisión continua: de este modo no vemos tiempo de decaimiento de señal (esto se explica mejor en el apéndice B), Este modo es útil cuando queremos localizar la posición del máximo de la señal. El software de la cámara (llamado HPD-TA de Hamamatsu), permite el registro y análisis de datos, que son compatibles con programas como Origin y Excel. Este programa, por ser del fabricante de la cámara se maneja en forma independiente al nuestro en LabView.

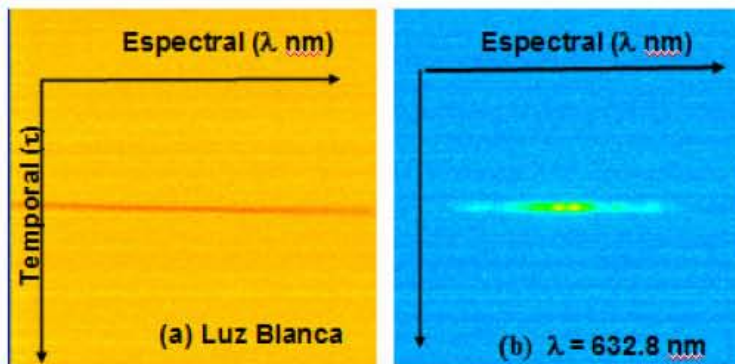


Figura 3 11 Fotografías tomadas con la cámara ultrarrápida, de la emisión de (a) Luz blanca y (b) Línea del láser de He-Ne

Capítulo 4

Resultados y Análisis

El uso de una sola técnica espectroscópica no siempre proporciona la información suficiente para comprender el comportamiento de las transiciones ocurridas en un material, por lo que se recomienda combinar mínimo dos de estas técnicas.

En este trabajo, primero se utilizó la técnica de fotoluminiscencia (FL) convencional (o con excitación continua) para determinar la posición espectral (en energía o λ) de las emisiones de las muestras, así como su comportamiento en función de la temperatura en un rango de 15 a 200 K. Una vez obtenidas las mediciones experimentales por FL, se procedió a aplicar la técnica de fotoluminiscencia resuelta en tiempo (FLRT descrita en el Capítulo 2, también en función de la temperatura.

En este Capítulo, se presentan los resultados obtenidos al aplicar ambas técnicas FL y FLRT en las películas delgadas de ZnSe y ZnSe:Cl. Así como un breve análisis de estos resultados. El interés en el estudio de este material, como ya se mencionó en el Capítulo 2, se debe a su potencial aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, como diodos láser o dispositivos de almacenamiento de datos.

Fotoluminiscencia con excitación continúa

En la Tabla 2.0 se dan los parámetros de las muestras analizadas. La Figura 4.1 muestra los espectros de las películas a baja temperatura (15 K) y a temperatura ambiente (273 K), apreciándose dos emisiones importantes, una alrededor de 2.07 eV llamada banda de impurezas o autoactivada (BA) y un pico alrededor de 2.79 eV debido a la emisión excitónica a baja temperatura. La relación de intensidades de la emisión excitónica y de la BA se ha empleado a menudo para determinar cualitativamente la calidad cristalina, por lo que observando los espectros de la Figura 4.1 se aprecia que la muestra ZnSe:Cl 75 °C tiene buena calidad cristalina.

A partir de estos primeros resultados, se trabajaron las muestras en función de la temperatura. Se tomó cada región por separado para poder tener una mejor resolución de los espectros. A continuación se presentan algunos de estos resultados.

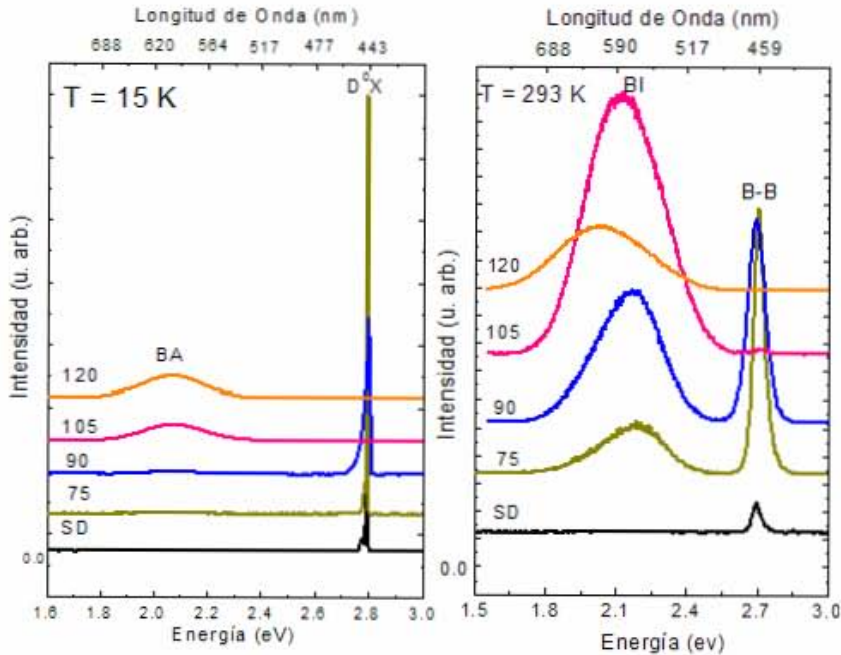


Figura 4.1 Espectros de fotoluminiscencia a 15 K y 293 K de la emisión de las películas de ZnSe y ZnSe:Cl. A baja temperatura (15 K) se observan las emisiones del excitón ligado a un donador (DX) y la emisión de la banda autoactivada (BA). A temperatura ambiente (293 K) las transiciones de las emisiones son banda-banda (B-B) y la emisión de la banda de impurezas (BI). La barra de error en estos espectros es del orden del ancho línea

Emisión Excitónica

Como se observa en la Figura 4.1 la emisión alrededor de 2.79 eV solo se presenta en las muestras de ZnSe sin impurificar, y ZnSe:Cl 75 y 90 °C que son las que tienen menor concentración de impurezas, esta emisión es asociada a un excitón ligado a un donador (D°X) [41]. Las muestras de ZnSe:Cl 105 y 120 °C no presentan esta emisión debido al alto contenido de Cl que se le introdujo durante el crecimiento (Ver Capítulo 2). La Figura 4.2 muestra cómo la intensidad y la energía disminuyen al aumentar la temperatura para la muestra 75. Este mismo comportamiento se presenta en las otras dos muestras (SD y 90) como se aprecia en la Figura 4.3

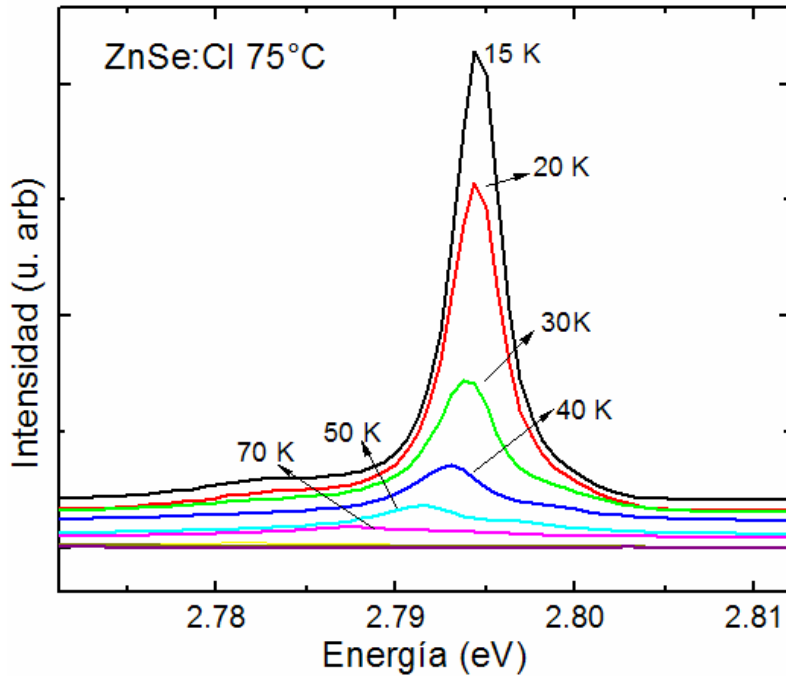


Figura 4.2 Comportamiento de la emisión excitónica en función de la temperatura. Con el incremento de la temperatura, la emisión asociada a un excitón ligado a un donador tiene un corrimiento a menor energía

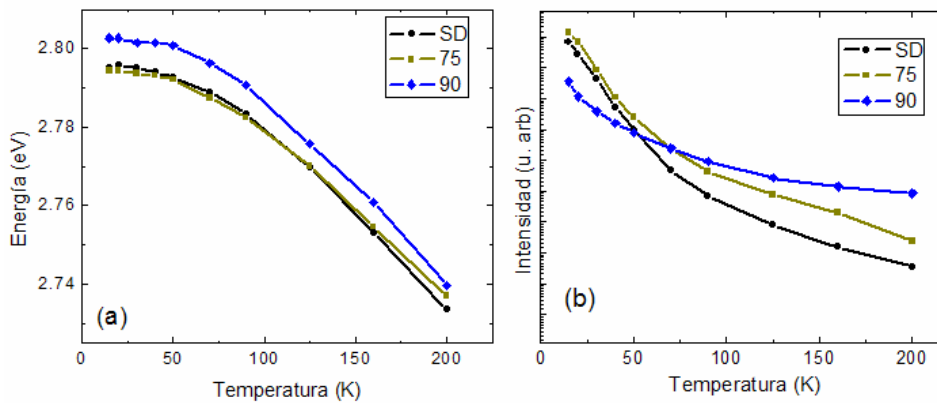


Figura 4.3 Comportamiento de la emisión excitónica en función de la temperatura para: (a) Energía, (b) Intensidad.

A partir de estos resultados en la región excitónica, se calcularon las energías de activación de los centros de activación no-radiativos para cada muestra, utilizando la ecuación 4.1 para ajustar los datos experimentales (I vs T)

$$\text{Ecuación 4.1} \quad I(T) = \frac{I_0}{1 + C \exp(-E_a / k_B T)}$$

donde $I(T)$ es la intensidad en función de la temperatura, E_a es la energía de activación, k_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura. Los valores calculados se muestran en la Tabla 4.0.

Tabla 4.0 E_a de la región excitónica	
Muestra	E_a (meV)
ZnSe SI	9.4 ± 0.7
ZnSe:Cl 75 °C	10.1 ± 0.5
ZnSe:Cl 90 °C	5.8 ± 0.7

El valor de E_a para la muestra ZnSe:Cl 90 °C es más pequeño, esto se relaciona a la alta concentración de impurezas de Cl, lo que contribuye a la recombinación de procesos no-radiativos.

Banda Autoactivada (BA)

En el caso de la banda autoactivada (o de impurezas), ésta se observa en todas las muestras impurificadas con Cl, y su intensidad a baja temperatura es proporcional a la concentración de impurezas de cloro en las películas de ZnSe. La Figura 4.4 muestra el cambio de la emisión en función de la temperatura para la muestra de ZnSe:Cl 90°C.

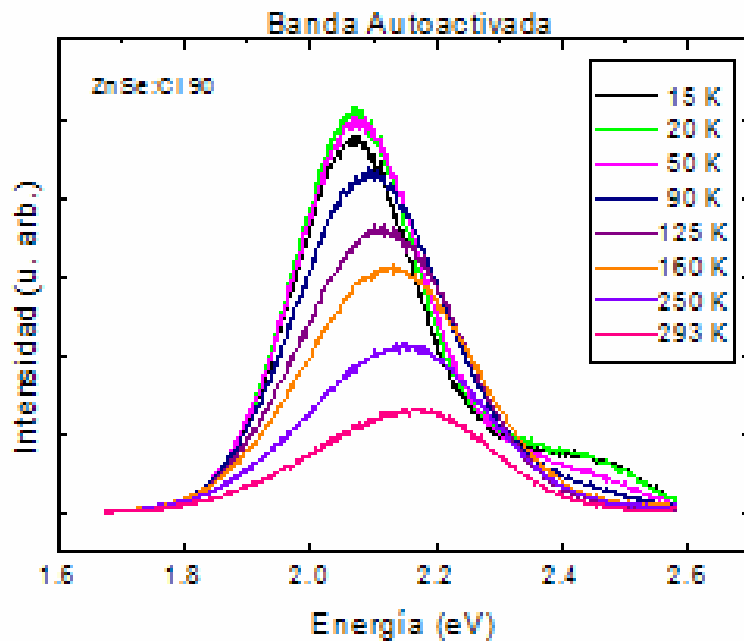


Figura 4 4 Emisión de la región de la banda autoactivada en función de la temperatura para la muestra de ZnSe:Cl 90°C

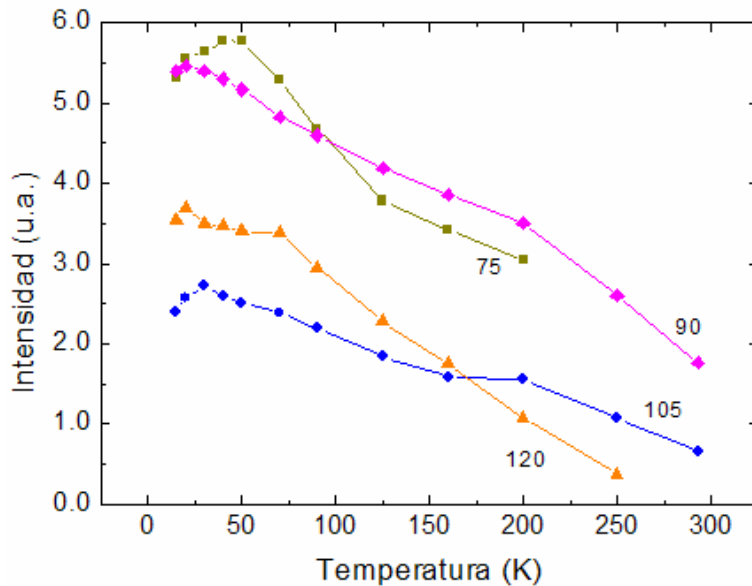


Figura 4.5 Comportamiento de la región de la banda autoactivada en función de la temperatura para (a) Energía y (b) Intensidad en las películas delgadas impurificadas con Cl

En la Figura 4.5 podemos observar como varía en energía la posición del máximo del pico. El comportamiento típico de esta emisión es su corrimiento hacia mayor energía cuando se incrementa la temperatura, esto es debido a la contribución de las transiciones de PDA causadas por la disociación termal del excitón a bajas temperaturas por los defectos introducidos por las impurezas de Cl. Por otro lado, la muestra con mayor concentración de Cl (120 °C) presenta un comportamiento distinto, lo que nos indica que en esa región compiten más de una transición [40].

Para esta región también se utilizó la ecuación 4.1 para calcular las energías de activación, para la banda autoactivada la E_a calculada es asociada a mecanismos de disociación termal [42], estos valores se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 E_a de la Banda Autoactivada	
Muestra	E_a (meV)
ZnSe:Cl 75 °C	22.5 ± 6.9
ZnSe:Cl 90 °C	42.0 ± 1.8
ZnSe:Cl 105 °C	92.6 ± 2.3
ZnSe:Cl 120 °C	97.3 ± 7.3

Fotoluminiscencia Resuelta en Tiempo (FLRT)

Una vez que se tienen localizados los picos de emisión que son de interés, se procede a aplicar la técnica de FLRT. El primer paso es realizar pruebas a baja temperatura en las muestras para conocer una estimación del tiempo de decaimiento fotoluminiscente (τ_{FL}). Se observó que el tiempo de decaimiento en la región del excitón en las muestras de ZnSe no clorado y las de ZnSe:Cl 75 y 90 °C están en el orden de picosegundos (10^{-12}); mientras que el tiempo de decaimiento de la emisión en la región de la BA es relativamente grande comparado con el de otras emisiones, ya que es del orden de los milisegundos como lo han reportado algunos autores [43].

La Figura 4.6 muestra las imágenes adquiridas a baja temperatura para las muestras de ZnSe SD, ZnSe:Cl 75 y 90°C que fueron las que presentaron emisión, en la región excitónica. También se muestra una imagen del pulso de excitación como referencia. En estas fotografías se pueden observar sobre el eje X el ancho espectral de la emisión del pico, mientras que en el eje Y se aprecia el tiempo de decaimiento de la emisión de luminiscencia a baja temperatura (15 K). A simple vista, se puede apreciar cómo el ancho del pulso del láser tanto espectral como temporalmente es más angosto que la emisión de las muestras.

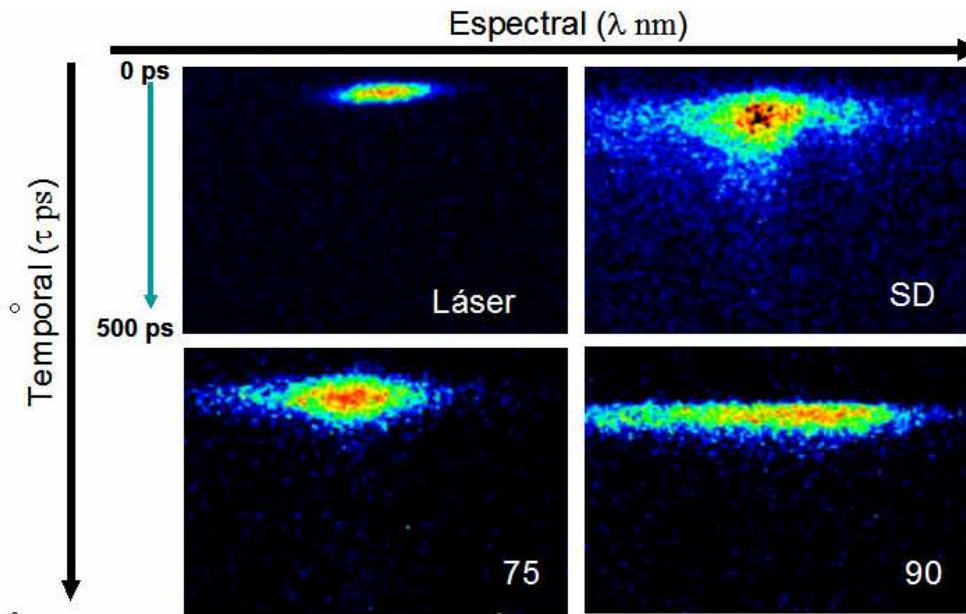


Figura 4.6 Espectros tomados con la cámara ultrarrápida a 15 K. Con el monocromador centrado en ~445 nm. [Imágenes tomadas con el sistema FLRT de la Universidad de Valencia.]

Para el análisis de estos primeros resultados, se selecciono un área del espectro como se muestra en la Figura 4.7, posteriormente, se realizó un ajuste sobre la señal adquirida, utilizando un modelo exponencial simple ecuación 4.2 (ver Apéndice A):

$$\text{Ecuación 4.2} \quad I(t) = Ae^{-t/\tau_{FL}}$$

donde A es una constante de proporcionalidad, t el tiempo y τ_{FL} el tiempo de decaimiento de la emisión de la muestra.

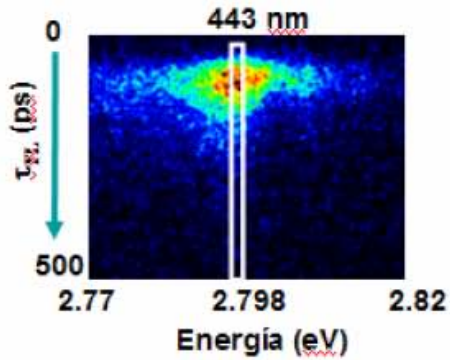


Figura 4.7 Fotografía de la emisión excitónica de la película de ZnSe a 15 K, el recuadro blanco muestra la región seleccionada para el análisis.

Se presentan a continuación los resultados en FLRT obtenidos a baja temperatura (15 K) en la región de la línea excitónica (~442 nm). La Figura 4.8 muestra los resultados experimentales y sus ajustes para las películas analizadas a 15 K.

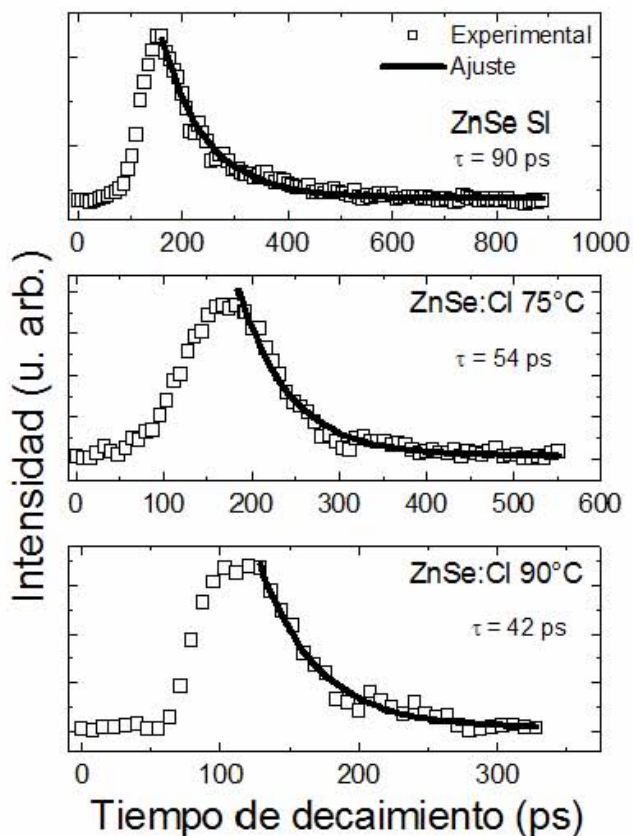


Figura 4.8 Decaimiento de emisión de la línea excitónica para las películas delgadas de ZnSe y Zn Se:Cl (cuadrados) con sus ajustes (línea continúa).

Los tiempos de decaimiento calculados para la emisión luminiscente para las muestras se muestran en la Tabla 4.2, estos son congruentes con lo que se observa en las fotografías de la Figura 4.6.

Tabla 4.2 τ_{FL} para la emisión excitónica	
Muestra	τ_{FL} (ps)
ZnSe SI	90 ± 3
ZnSe:Cl 75 °C	54 ± 2
ZnSe:Cl 90 °C	42 ± 3

Para conocer el comportamiento del tiempo de decaimiento en función de la temperatura se realizaron experimentos de FLRT a diferentes temperaturas hasta ~115 K. La Figura 4.9 muestra las imágenes tomadas con la cámara ultrarrápida en la región excitónica a tres diferentes temperaturas (15, 65 y 115 K), en el eje horizontal se tiene la evolución espectral (eV o nm) y en el eje vertical la evolución temporal (ps). También se muestra la intensidad de la emisión, presentamos el recuadro con la escala de intensidades donde cero es la zona más oscura y aumenta hasta un pico más brillante (u. arb). Estas imágenes muestran claramente como al aumentar la temperatura la señal es más débil, y también cómo la señal es más estrecha en la muestra de 75.

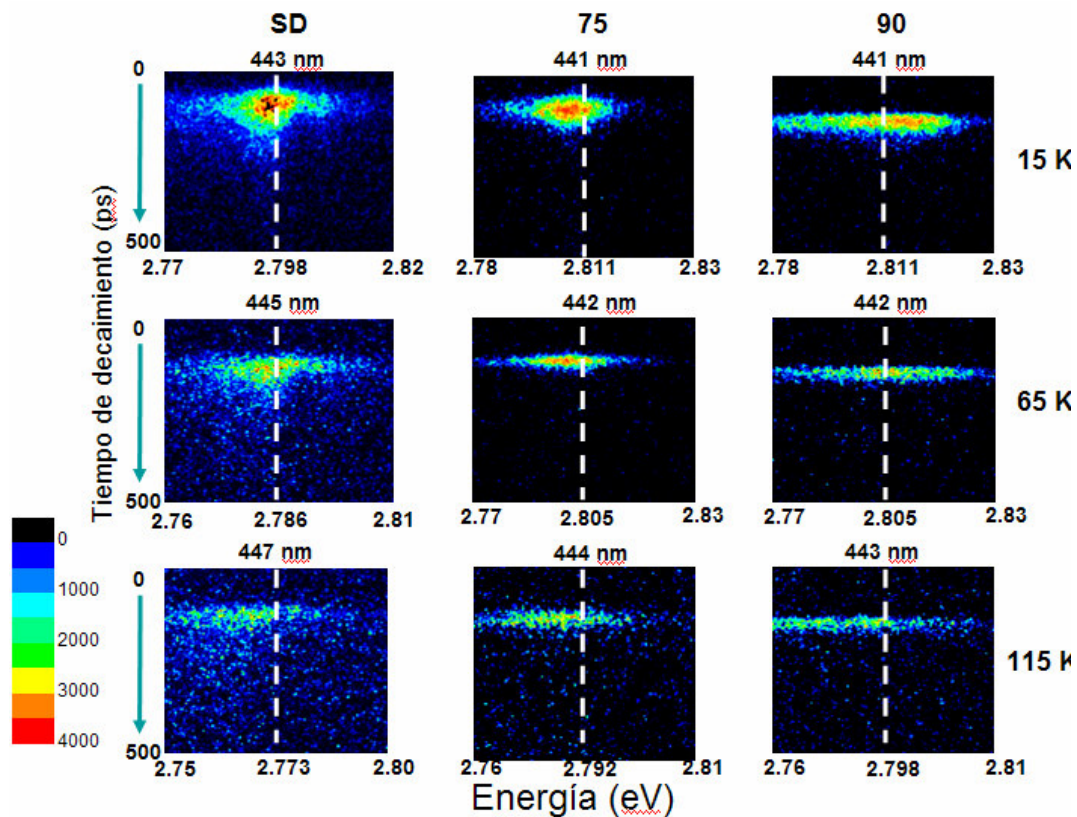


Figura 4.9 Imágenes tomadas con la cámara para la región excitónica de las muestras a 3 diferentes temperaturas

Una vez obtenidas las imágenes a diferentes temperaturas, se seleccionó la región del pico para realizar los ajustes y obtener el comportamiento de la emisión excitónica en función de la temperatura. Los resultados del cálculo de los tiempos de decaimiento usando la ecuación 4.2, en función de la temperatura se muestran en la Figura 4.10. En esta gráfica se puede observar como los tiempos de decaimiento son más largos en la muestra de ZnSe sin dopar (SD), mientras que las muestras impurificadas con cloro muestran siempre tiempos más cortos.

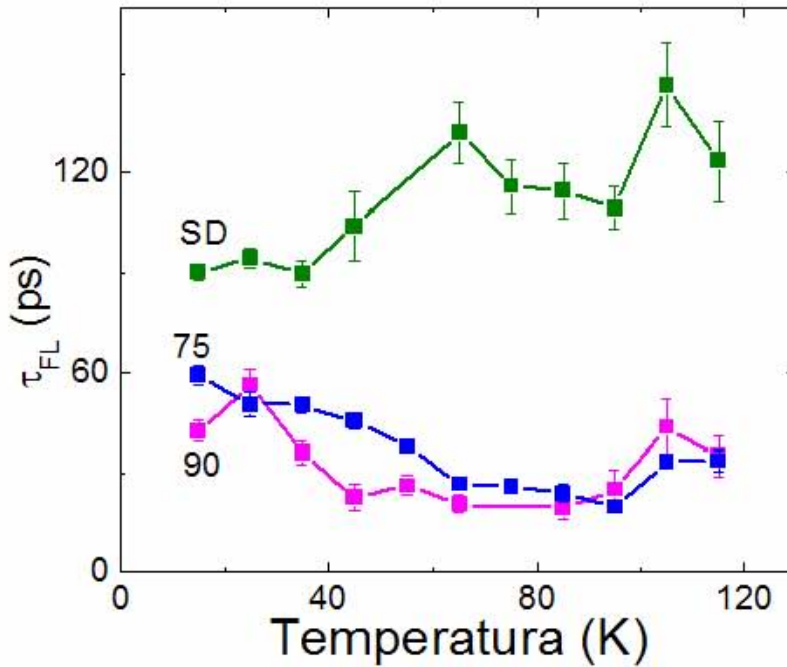


Figura 4 10 Variación del tiempo de decaimiento fotoluminiscente en función de la temperatura

En la muestra SI el tiempo de decaimiento FL primero se incrementa con la temperatura indicando que los procesos de recombinación radiativos son predominantes, posteriormente llega a una temperatura límite y los tiempos de decaimiento son más rápidos indicando que ahora los procesos de recombinación no-radiativos tienen más influencia (ver Apéndice A). Mientras que en las muestras con Cl el τ_{FL} siempre decrece cuando se incrementa la temperatura, lo cual indica que los procesos de recombinación no radiativa siempre son predominantes [44].

Discusión

Los experimentos con FL convencional muestran que la emisión D°X (2.797 eV) se presenta en las películas de ZnSe SD y ZnSe:Cl 75 °C. La emisión es más intensa y estrecha en la muestra 75 que en la SI, este comportamiento es asociado a los donadores introducidos por las impurezas de cloro, la emisión estrecha puede considerarse como un indicador de la calidad cristalina de la película. En el caso de la muestra ZnSe:Cl 90 °C presenta una emisión alrededor de 2.801 eV identificada como transición banda-banda, pero también presenta contribución de excitón libre. Esta emisión es menos intensa y más ancha que las de las muestras anteriores lo que indica una menor calidad cristalina. La Figura 4.3 muestra el comportamiento de la emisión excitónica en función de la temperatura. La disminución de la intensidad de emisión puede deberse a la activación térmica de los centros de recombinación no-radiativos y a la transferencia de los portadores a niveles profundos asociados a transiciones por donador-aceptador (PDA). Para las muestras de ZnSe SI y 75 los procesos no-radiativos compiten con la recombinación radiativa de los excitones ligados a donadores neutros, mientras que para la película ZnSe 90 las transiciones de recombinación no-radiativa inducida por las impurezas de cloro compiten con los excitones libres y los procesos de recombinación

banda-banda. Los valores de E_a de los centros no-radiativos calculados usando la ecuación 4.1 son muy similares para las muestras ZnSe SI y 75, lo que sugiere que tienen los mismos mecanismos de emisión, y para la muestra de ZnSe 90 E_a es mas pequeña, esto es asociado a la alta densidad de niveles de defectos generados por el mismo Cl.

Por otro lado, se calcularon los tiempos de decaimiento FL (τ_{FL}) utilizando los espectros obtenidos de los experimentos de TRPL, la Figura 4.10 muestra los tiempos obtenidos. En ella, se puede observar como la señal FL de las muestras dopadas decaen más rápido que en aquellas sin impurificar, demostrando que, aún a bajas concentraciones de Cl, los mecanismos de recombinación no-radiativa dominan, mientras que en la película de ZnSe SI domina la transición de recombinación radiativa.

Por lo tanto, al comparar los resultados de la emisión FL alrededor de la emisión excitónica proporcionados por ambas técnicas, se puede apreciar que la emisión FL en las muestras impurificadas con cloro se ve fuertemente afectadas por los mecanismos de transición no-radiativa. Mientras que en la película sin impurificar, utilizada como referencia, los mecanismos de recombinación radiativa son predominantes.

También se realizaron estudios de la llamada Banda Autoactivada, generada por la introducción de impurezas en las películas, la Figura 4.5 muestra su evolución en función de la temperatura, aquí se observa como la emisión disminuye con el incremento de la temperatura y se aprecia que en la película ZnSe:Cl 120 °C el decaimiento es más importante. También podemos ver como para las muestras de ZnSe 75, 90 y 105 °C existe un corrimiento hacia mayor energía, mientras que para la de 120 hay un corrimiento hacia menor energía. Estos resultados sugieren que la emisión a bajas energías puede ser asociada a niveles de defectos relacionados a impurezas de Cl en sitios que no son eléctricamente activos. Los tiempos de decaimiento de estas emisiones a baja temperatura son de orden de milisegundos, pero no se realizaron experimentos de FLRT para esta emisión.

La Tabla 4.3 muestra los valores calculados para las películas delgadas de ZnSe y de ZnSe impurificado con cloro, obtenidos a partir de los resultados experimentales adquiridos por las técnicas de fotoluminiscencia continua y resuelta en tiempo.

Muestra	Línea Excitónica			Banda Autoactivada
	E_a (meV)	FWHM (meV)	τ_{FL} (ps) a 15 K	E_a (meV)
ZnSe SD	9.4±0.7	5.4 ±0.3	90 ±3	-
ZnSe:Cl 75°C	10.1±0.5	3.5 ±0.1	54 ±2	22.5 ±6.9
ZnSe:Cl 90°C	5.8±0.7	23 ±1.0	42 ±3	42.0 ±1.8
ZnSe:Cl 105°C	-	-	-	92.6 ±2.3
ZnSe:Cl 120°C	-	-	-	97.3 ±7.3

Observando los resultados obtenidos por ambas técnicas, se aprecia que la emisión de película delgada de ZnSe:Cl 75 °C medida por FL alrededor de 2.79 eV (15K) asociada a un excitón ligado a un donador, es más delgada que en el caso de la muestra ZnSe sin impurificar, lo que podría inferir que al introducir impurezas se está obteniendo una

mejora en la cristalinidad de la muestra, pero al estudiarla por medio de la técnica de FLRT, los resultados muestran que los procesos de recombinación no-radiativa se "activaron" con la introducción de impurezas de Cl, ya que su tiempo de decaimiento es menor que el de la muestra de ZnSe sin impurificar. Por otro lado, los resultados obtenidos para la muestra de ZnSe:Cl 90 °C por ambas técnicas, son congruentes, ya que en ambas se puede apreciar que el pico de la emisión excitónica es más ancho que en las otras dos muestras con esta emisión y que su tiempo de decaimiento es más corto, por lo que los procesos de recombinación no-radiativa son predominantes en esta muestra.

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

En este Capítulo se presenta una recopilación de los resultados obtenidos a lo largo del trabajo de doctorado, así como las perspectivas a futuro para dar continuidad a los trabajos de instrumentación y de caracterización de materiales.

Este trabajo fue desarrollado en los laboratorios del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM y el Departamento de Física del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, siendo de vital importancia la relación de trabajo entre ambas instituciones. Se aprovecharon tanto los recursos de infraestructura como la experiencia de los colaboradores de ambos grupos de trabajo.

La implementación de la técnica de fotoluminiscencia resuelta en tiempo (FLRT) es importante en nuestro ámbito de trabajo e investigación, ya que puede ser ampliamente utilizada en el estudio de diferentes sistemas (materiales semiconductores, orgánicos, etc.). Aunque el presente trabajo está centrado a semiconductores II-VI, el sistema de FLRT instrumentado durante el desarrollo del trabajo de doctorado, ha sido adaptado para cumplir con los requerimientos del tipo de muestra o investigación que se desee realizar. Además de ser uno de los primeros sistemas de este tipo en Latinoamérica.

Como parte de este trabajo, el sistema de FLRT se empleó en la caracterización de películas delgadas de ZnSe y ZnSe impurificada con diferentes concentraciones de cloro, observando su comportamiento en función de la temperatura.

Los resultados obtenidos a lo largo del desarrollo de investigación, han sido presentados en diversos congresos nacionales e internacionales, así como publicados en revistas de reconocido nivel internacional.

Conclusiones

Instrumentación

Se obtuvieron resultados para la caracterización del láser de titanio-zafiro por tres técnicas diferentes: Autocorrelador, interferómetro y analizador de espectros. Usando el autocorrelador y el analizador de espectros se midieron pulsos dentro del intervalo de 50 a 130 fs. Estas dos técnicas nos proporcionan resultados parecidos ya que ambas se basan en la medida del ancho medio (FWHM) de la señal. Por otro lado, los valores usando el interferómetro están en el rango de 119 a 163 fs.

Se instrumentó la técnica de fotoluminiscencia resuelta en tiempo (FLRT). Está técnica cuenta con un sistema de excitación con un láser de pulsos ultracortos, óptica auxiliar, sistema de detección y adquisición de datos y un sistema de baja temperatura. La óptica es óptima de acuerdo al tipo del experimento a realizar, así como a la fuente de excitación que se utilice.

Se realizó la automatización de los equipos utilizando el ambiente de LabView. Con dichos programas, se puede mandar comandos al monocromador, que nos envía una señal para indicar que la orden ha sido ejecutada. En cuanto al osciloscopio y controlador de temperatura, se puede tanto enviar órdenes, como obtener información en tiempo real; los datos obtenidos pueden ser almacenados en la computadora, y posteriormente ser analizados utilizando diversos paquetes de software como Origin, Mathematica, Excel, etc.

El sistema de FLRT instrumentado esta optimizado para la caracterización de materiales II-VI pero tiene la opción de ser fácilmente adaptado para el estudio de otros sistemas por ejemplo, materiales semiconductores III-V o biológicos, ya que el diseño del sistema de esta técnica se realizó planeando tener esta ventaja, sobre algunas otros sistemas de caracterización de materiales.

Caracterización de materiales

Se utilizaron películas delgadas de ZnSe y ZnSe impurificadas con cloro, crecidas sobre sustrato de GaAs (001) por la técnica de epitaxia de haces moleculares para la realización de experimentos. A través de FL y FLRT se estudiaron las propiedades ópticas de estas muestras en función de la temperatura.

Cuando se trabaja en la caracterización de materiales semiconductores, es recomendable utilizar más de una técnica con el fin de poder analizar más detalladamente la información proporcionada por las mediciones. En este caso, se utilizó primero la técnica de FL con excitación continua.

Las muestras se caracterizaron por la técnica de FL continua a baja temperatura (15 K), apreciándose principalmente dos señales, una alrededor de 2.79 eV asociada a la emisión excitónica, solamente en las muestras de ZnSe sin impurificar y en las de ZnSe:Cl a 75 y 90 °C y otro pico centrado en 2.07 eV en todas las muestras, que se identificó como banda de impurezas. Se repitieron estas mediciones a diferentes temperaturas, y posteriormente se calcularon las energías de activación, tanto para la región excitónica como para la banda de impurezas (Tabla 4.3). Exceptuando la muestra con mayor contenido de Cl (120), el comportamiento de la banda de impurezas en función de la temperatura indica que esta emisión es la conocida como banda autoactivada (BA).

Una vez identificados los picos de la región excitónica, y de la banda autoactivada, se procedió a obtener los valores de los tiempos de decaimiento para ambas señales, primero se obtuvieron experimentos a 15 K (Tabla 4.1), observando que para la región del excitón se tienen tiempos de decaimiento del orden de picosegundos (10^{-12} s), mientras que la banda autoactivada tiene tiempos de repuesta muy lento, del orden de milisegundos (10^{-3} s). Se centraron las mediciones en la región del pico excitónico, y se realizaron experimentos de FLRT en función de la temperatura.

A partir de lo anterior, podemos concluir que las técnicas de FL y FLRT son complementarias. La FLRT nos permite analizar simultáneamente la evolución temporal y espectral de las muestras, así como la intensidad de la emisión luminiscente. Por otro lado, es sensitiva a las especies químicas de las impurezas las cuales pueden ser detectadas aún a muy bajas densidades.

Perspectivas

Del presente trabajo, aún quedan resultados que no han sido publicados, por lo que, se espera lograr un par de publicaciones más.

Las muestras aquí utilizadas y los resultados obtenidos de ellas, sirven como pauta para la caracterización de otras muestras semiconductoras II-VI, que tienen aplicaciones en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

Como se mencionó anteriormente, el sistema de FLRT instrumentado en este trabajo puede ser utilizado en el estudio de diferentes materiales, lo cual abre las posibilidades a la colaboración con diferentes grupos de trabajo. Esta técnica también puede ser

aplicada en la industria, por ejemplo, en el estudio de polímeros que sirven para la elaboración de recubrimientos o pinturas [45].

Equivalencias:

Temperatura

Se trabaja 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.

Energía

Los valores registrados se pueden presentar como Intensidad (u. arb.) en función de la Energía (eV), longitud de onda (nm) o la frecuencia (Hz) aquí presentamos su relación.

$$\text{Ecuación A 1} \quad E = h\nu$$

Donde h es la constante de Planck

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

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

$$\text{Ecuación A 2} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

c velocidad de la luz

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

Sustituyendo tenemos:

$$\text{Ecuación A 3} \quad E = \frac{hc}{\lambda}$$

Ajustes

En esta Sección se presenta brevemente algunos de los ajustes que se pueden utilizar para el análisis de tiempos de vida, obtenidos por la técnica de fotoluminiscencia resuelta en tiempo [46].

Decaimiento exponencial.

En el caso más simple, la curva de decaimiento fluorescente es una curva mono-exponencial. Explicaremos de una forma muy sencilla el origen de la ley del decaimiento exponencial. Suponiendo un sistema físico sencillo con dos niveles de energía (E_1, E_2), con $E_1 < E_2$ donde el sistema está originalmente en su estado base (E_1) y es excitado a un tiempo t_0 al estado E_2 por un pulso de luz ultracorto. Al tiempo t el sistema por un instante pase del estado E_1 al estado E_2 . Una vez en E_2 se tendrá una probabilidad constante por unidad de tiempo de decaimiento al estado base. Este decaimiento puede ocurrir con una relación constante llamada relación de transición r. Podemos asumir que el número total de elementos (átomos, moléculas, etc.) en el estado de energía E_2 es N, entonces la ley de relación dice que por cada unidad de intervalo de

tiempo dt corresponde una fracción constante de N que regresará a su estado base. Si denotamos a esta fracción por dN , la ley la podemos simplificar de la siguiente manera:

$$\text{Ecuación A 4} \quad dN = \begin{cases} -r * N * dt; t > t_0 \\ 0; t \leq t_0 \end{cases}$$

integrando

$$\text{Ecuación A 5} \quad N(t) = \begin{cases} N_0 * \exp(-rt); t > t_0 \\ 0; t \leq t_0 \end{cases}$$

A esta fórmula, se le conoce como ley del decaimiento exponencial. Este decaimiento es asociado a la emisión fluorescente de un solo fotón, la intensidad de la luz fluorescente esta igualmente dada por:

$$\text{Ecuación A 6} \quad I(t) = \begin{cases} a * \exp(-t / \tau); t > t_0 \\ 0; t \leq t_0 \end{cases}$$

aquí, se introduce el término de tiempo de vida fluorescente τ con el cual se define como el inverso de la constante de decaimiento ($\tau=1/r$).

Múltiples componentes.

Anteriormente, se consideró el caso de una sola transición posible. Pero en la práctica, generalmente se tienen transiciones adicionales involucradas. Estos niveles adicionales y sus procesos de transición en la muestra, pueden ser provocados por la misma muestra o por radicación generada por otros materiales como solventes, impurezas, etc. En algunos casos, los procesos adicionales que afectan al tiempo de vida, pueden ser tan pequeños que podrían ser ignorados; aun así, es importante entenderlos, por lo cual, en el caso de la existencia de componentes adicionales en el decaimiento, estos se pueden encontrar durante el proceso de ajuste, si los tiempos de vida han sido obtenidos de la manera correcta.

Por ejemplo, considerando el caso de dos componentes (ambos excitados simultáneamente a un tiempo t_0)

$$\text{Ecuación A 7} \quad I(t) = a_1 * \exp(-t / \tau_1) + a_2 * \exp(-t / \tau_2)$$

La versión generalizada de esta ecuación esta dada por:

$$\text{Ecuación A 8} \quad I(t) = \sum_{i=1}^k a_i * \exp(-t / \tau_i); t > t_0 \\ 0; t \leq t_0$$

Esta es una función que sirve para realizar ajustes utilizando un modelo teórico de los procesos físicos, esta función es llamada función de teoría de ajuste. Los parámetros a_i son llamados las amplitudes de las componentes. y K son los tiempos de vida encontrados $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_K$

Formación de pares electrón-hueco y recombinaciones

La operación de muchos de los dispositivos optoelectrónicos está basado en la creación o aniquilación de pares electrón-hueco (EH). El camino más simple para crear pares electrón-hueco es irradiar al semiconductor con una fuente de excitación con energía mayor que de la energía de la banda prohibida del material ($h\nu > E_g$), aunque también se pueden generar por métodos térmicos o eléctricos. Por otro lado, la recombinación entre el electrón y el hueco puede ser radiativas (si hay emisión de luz) o no-radiativas (si no hay emisión de luz) [47].

Recombinaciones Radiativas y No-Radiativas

Para la generación de portadores libres por excitación óptica, un cuasi-equilibrio o estado estacionario se produce. Los electrones y huecos son creados y aniquilados en pares y, dependiendo de la excitación, una densidad constante de exceso de portadores es establecido en el cristal manteniendo $\Delta n = \Delta p$. Esta igualdad es necesaria para mantener la neutralidad de carga. Cuando la fuente de excitación se retira (apaga), la densidad de exceso de portadores regresa a los valores de equilibrio, n_0 y p_0 . El decaimiento del exceso de portadores generalmente sigue la ley exponencial con respecto al tiempo $\sim \exp(-t/\tau)$, donde τ es definido como el tiempo de vida del exceso de portadores.

El tiempo de vida es determinado por una combinación de parámetros intrínsecos y extrínsecos, y las características de funcionamiento de la mayoría de los dispositivos optoelectrónicos dependen de él. Es importante recordar que, dependiendo de la superficie y del semiconductor de la muestra, puede haber una componente fuerte de recombinación superficial que depende de la densidad de estados superficiales. Esta recombinación es de tipo no-radiativo.

En general, el exceso de portadores decae por recombinaciones radiativas y/o no-radiativas, es decir, el exceso de energía es disipado por medio de fotones y/o fonones. Esto es de suma importancia para el funcionamiento de dispositivos luminiscentes. La recombinación no-radiativa usualmente toma lugar vía trampas o defectos tanto en la superficie como en el volumen del cristal (Figura A.2).

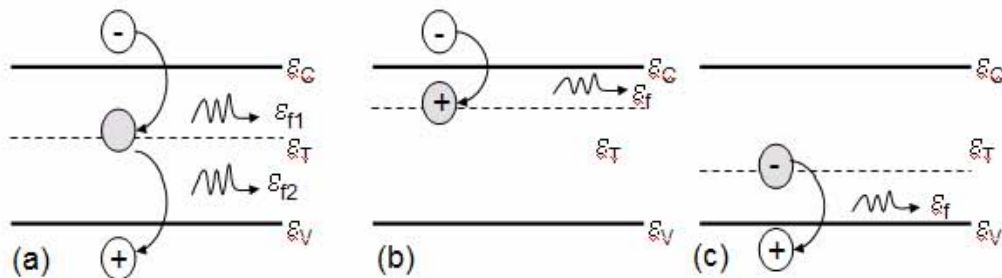


Figura A 2 Recombinación no radiativa (a) recombinación centrada, (b) trampa electrón y (c) trampa hueco. El exceso de energía de los portadores en todos los casos es disipado por uno o múltiples fonones.

El tiempo de vida total τ puede ser expresado como

Apéndice B

Funcionamiento de Equipos centrales

En esta sección se presenta una breve descripción del funcionamiento de dos de los equipos fundamentales en nuestro sistema de fotoluminiscencia resuelta en tiempo (FLRT): el láser de Titanio Zafiro que utilizamos como fuente de excitación sobre las muestras, la cámara ultrarrápida que forma parte del sistema de adquisición de datos, y que nos permite medir simultáneamente la evolución temporal y espectral, así de como la intensidad de la señal de la emisión de la muestra y del monocromador que junto con la cámara ultrarrápida es parte del sistema de adquisición de datos y nos permite seleccionar entre una sola longitud de onda o bien un intervalo de λ .

Láser pulsado

La generación de pulsos láser se puede lograr mediante diferentes métodos. Entre ellos están, los mecánicos (obturador óptico), electrónicos (obturadores, moduladores acusto-ópticos), químicos (tintas), no-lineales ("q-switching") y ópticos (amarre de modos). El láser de Ti:Zaf de nuestro sistema funciona en base a este último principio. A continuación se explica en qué consiste este método.

El término "amarre de modos" se origina en la descripción del funcionamiento del láser. En un láser continuo, las fases de varios modos longitudinales con la misma separación entre ellos (frecuencia espacial Δ) pueden variar aleatoriamente; la frecuencia espacial Δ representa la separación de frecuencia del modo (angular) $2\pi(c/2L)=\pi c/L$. Si consideramos las fases de N modos longitudinales de un láser, entonces la luz de salida del láser consiste en un tren de pulsos separados en un tiempo $T=2\pi/\Delta = 2L/c$. La duración temporal de cada pulso puede estar dado por $\tau_N = T/N = 2\pi/\Delta N = 2L/cN$ [49]. Si se logra que todos los modos tengan una misma fase (amarre de modos) se lograría que todas las ondas de diferente frecuencia se sumen constructivamente en un punto, resultando un pico de luz muy intenso y corto. Si el láser genera N modos longitudinales separados por un intervalo de frecuencias, se pueden esperar un pulso de duración de alrededor de $\tau \sim (N \cdot \Delta)^{-1} = D^{-1}$, donde D es el ancho espectral. Los pulsos cortos pueden ser generados debido al acoplamiento de los modos de oscilación mediante los diferentes mecanismos de amarre. Existen dos formas: el modo activo donde intervienen elementos extracavidad y el modo pasivo donde la modulación es inducida mediante el flujo de la radiación del láser que circula dentro de la cavidad [48]. El láser de Ti:Zaf opera en modo pasivo.

La Figura B.1 ilustra el amarre de modos. El flujo luminoso va y regresa entre dos espejos amplificándose cada vez que pasa a través del medio. Un rayo continuo sale a través de un espejo parcialmente transmisor. Cuando diferentes ondas estacionarias, o modos, oscilan en la cavidad de forma sincronizadamente, se suman y producen un pulso muy intenso, de ahí, una secuencia de pulsos periódicos salen a través del espejo acoplador.

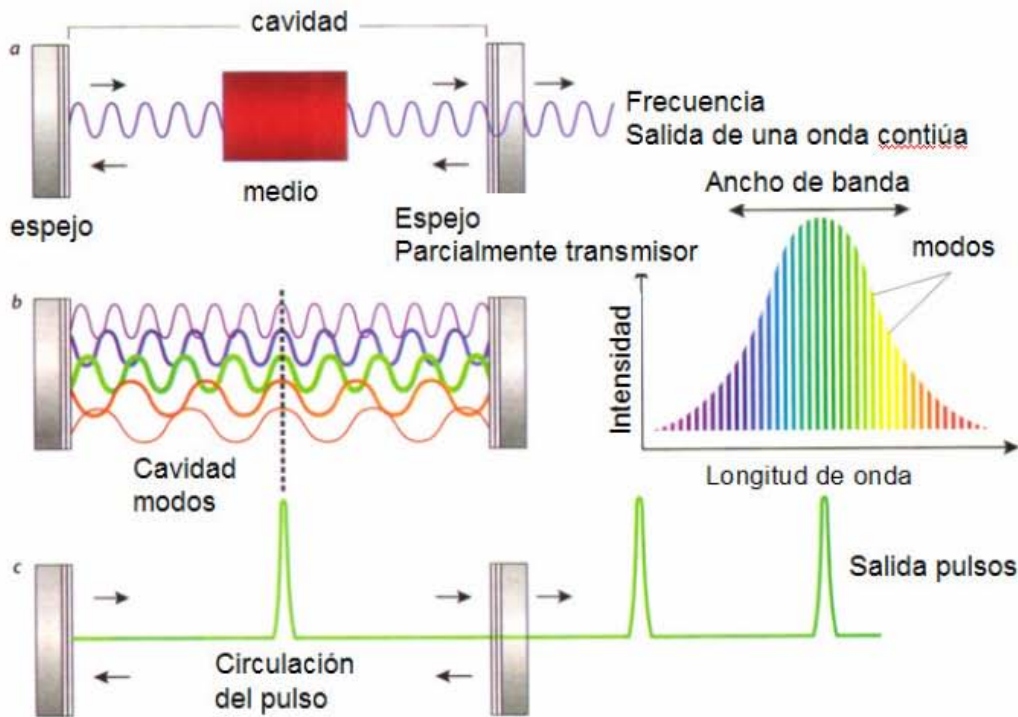


Figura B 1 Amarre de modos (a) reflexión del haz, (b) diferentes longitudes de onda de luz oscilando en la cavidad (c) generación de pulsos

La figura B2 muestra un diagrama esquemático del láser de Ti:zafiro. Se bombea usualmente con una longitud de onda alrededor del verde (generalmente en el intervalo de entre de 515 a 532 nm) que es la región espectral donde el Ti:Zaf absorbe; este láser se enfoca en el cristal de Ti:Zaf obteniendo así, una longitud de onda de salida de sintonizable entre 700 y 1100 nm.

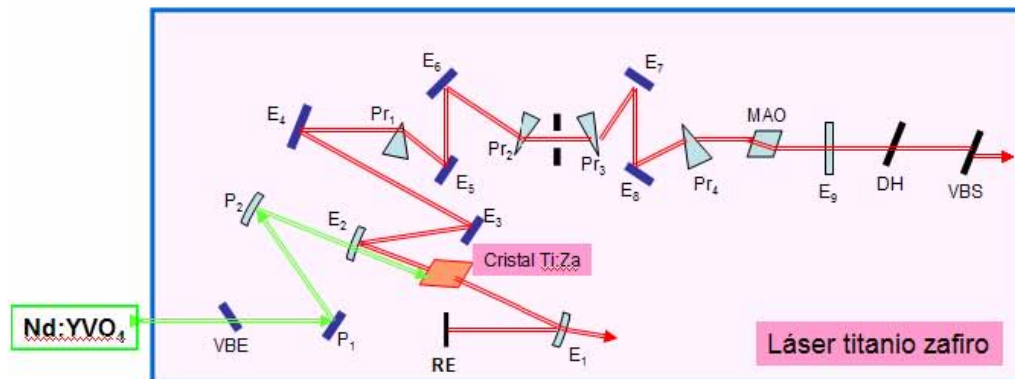


Figura B 2 Esquema del arreglo óptico para femtosegundos de un láser de Ti:Za. Ventana de Brewster entrada y salida (VBE y VBS), Espejos (E), Espejo direccionador (P), Espejo alta eficiencia (RE), Prismas (Pr), Modulador acusto-óptico, Divisor de Haz (DH)

El láser, en el régimen de femtosegundos, se puede sintonizar a una longitud de onda entre 690 a 1080 nm utilizando una línea de dispersión (cromáticas) formada por cuatro prismas (Pr_2 - Pr_3) y una rendija entre los prismas Pr_2 y Pr_3 (Ver Figura B.2). Esta

secuencia de prismas proporciona una región en la cavidad donde las longitudes de onda son dispersadas espacialmente. La longitud de onda de salida es sintonizada cambiando la posición vertical de la rendija [50].

Cámara ultrarrápida

En esta sección se describe brevemente el funcionamiento de la cámara ultrarrápida ("streak camera") que para fines prácticos la identificaremos como CU. La cabeza de la CU es un tubo de electrones llamado "streak tube" que es semejante a un tubo de rayos catódicos de un osciloscopio analógico. La Figura B3 muestra el principio de operación. Cuando el pulso fluorescente entra al fotocátodo, se generan fotoelectrones en proporción al número de los fotones incidentes. Estos electrones son acelerados por un electrodo acelerador y pasan a través de un par de placas deflectoras. En el instante que éstos pasan a través de las placas deflectoras, una descarga rápida de voltaje es aplicada a las placas tal que la trayectoria de los fotoelectrones sean barridos. El barrido de fotoelectrones es multiplicado en la placa multicanal (PMC) por un factor de 10^4 , y reconvertido en una imagen óptica proyectada en la pantalla de fósforo. La imagen óptica que se produce en la pantalla es llamada "streak image". De esta forma, el tiempo es registrado en el eje temporal (eje vertical); esto es, el tiempo en el cual los fotones llegaron al fotocátodo se puede determinar por la intensidad y posición en la imagen en el eje vertical. En el eje horizontal, se representa la posición espectral en longitud de onda, La imagen puede ser obtenida utilizando una cámara CCD, acoplada al tubo. El modelo de cámara que utilizamos tiene incluida esta cámara CCD.

Existen dos formas de obtener las imágenes y su información, 1) el método de integración análogo, en el cual la señal de salida de la cámara CCD es directamente integrada al crear la imagen, y 2) el método de conteo de fotones, en el que la señal es separada del ruido, y solo la señal es integrada.

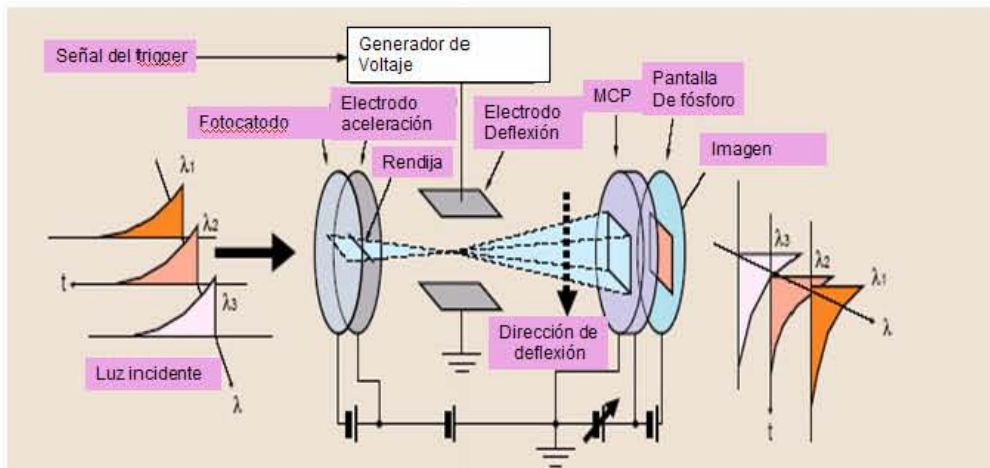


Figura B 3 Principio de operación de la cámara ultrarrápida

La Figura B4 muestra una imagen obtenida con la CU, la forma de analizar una imagen es seleccionar una parte de la imagen obtenida, utilizando un recuadro como los que se aprecian en la figura (rojo, azul y verde). Y los datos del recuadro, se puede almacenar en código ascii, o bien ser analizado directamente con el software del fabricante de la cámara (HDT-PA)

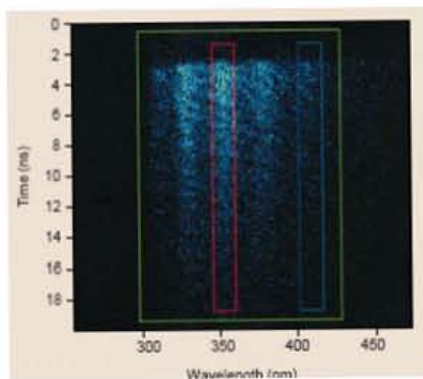


Figura B 4 Espectro TRPL. Adquirido de forma análoga

Software HPD-TA

El sistema HPD-TA ("High performance digital temporal analyzer") es un programa de control numérico y de proyección de imagen de alta eficiencia, diseñado específicamente para leer la imagen de la pantalla de fósforo de la cámara y delimitarla la fotografía. Este software es capaz de realizar la adquisición y el proceso cuantitativo bi-dimensional de los datos que se seleccionan en los recuadros (ver la figura <ref>FB22</ref>), incluyendo una gama completa de las posibilidades de corrección y de la calibración de los datos.

La adquisición de datos puede hacerse de varias maneras:

Modo en vivo: En este modo, la imagen de la cámara es monitoreada en tiempo real en la pantalla de la PC, este modo, puede ser útil para barrer un intervalo del espectro y localizar la señal de interés, así como para alinear o enfocar la señal.

Un disparo único: Este modo consiste en hacer una sola adquisición de datos, a una señal recibida por el generador de retardos conectado simultáneamente al láser y a la cámara. Este es útil cuando se tiene una señal lo suficientemente nítida.

Modo Acumulado: En este caso, se hace una adquisición de una secuencia de fotografías que se van acumulando. Este método es útil cuando se tienen señales muy ruidosas o débiles.

La CU tiene dos formas de trabajar, la llamada Enfoque ("Focus"), la cual muestra una línea horizontal al centro de la pantalla cuando la señal ha sido localizada y el arreglo óptico está bien alineado. En este caso no se necesita tener la señal de retardo otorgada por el generador de retardos, esta forma es útil para alinear y monitorear las señales, y se puede ver la señal aun en tiempo continuo. La forma Operación ("Operate") es la indicada para la adquisición de imágenes. Esta forma solo está disponible cuando se tiene una señal pulsada, se indica cuando se quiere adquirir una imagen, y el generador de retardos le indica a la cámara cuando hacer el disparo para tomar la imagen. Las fotografías de la Figura B5 muestran el modo (a) enfoque y (b) operación.

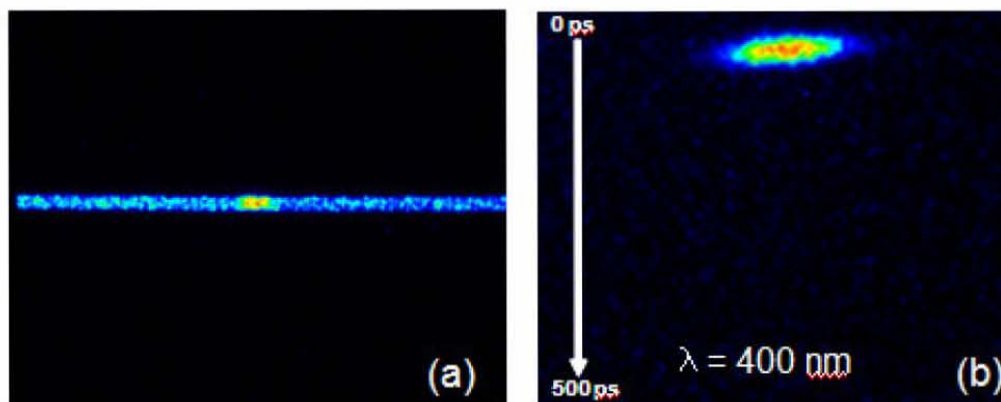


Figura B 5 Imágenes tomadas en modo: (a) Enfoque y (b) Operación del láser de pulsos ultracortos (Ti:Zaf)

Monocromador

En esta sección se hace una breve descripción del funcionamiento del monocromador modelo triax 180. La óptica del monocromador es una geometría Czerny-Turner cruzada, en la que la rendija de entrada y de salida se encuentran orientadas a 90°, como puede observarse en la figura <ref>FB24</ref>, la luz incide sobre el espejo colimador, situado frente a la rendija de entrada que colima la luz sobre la red de difracción. Una vez separada en sus longitudes de onda, la radiación es enfocada sobre el detector o la cámara ultrarrápida, situado en la salida, mediante el espejo de enfoque.

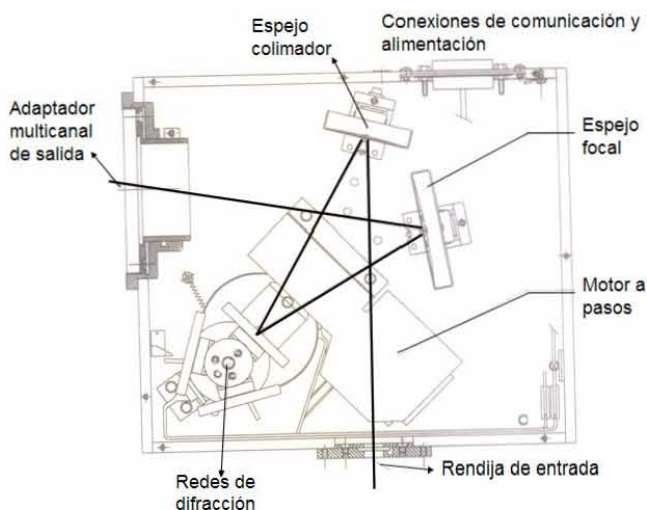


Figura B 6 Vista interna del monocromador TRIAX 180

El sistema con el que cuenta el Triax 180 ($f/3.9$) proporciona una proyección de imagen espectral casi perfecta sobre un área 30 por 12 milímetros de alto en el plano espectrográfico. El instrumento cuenta con una torre en la que se encuentra colocadas tres redes de difracción (600, 1200 y 1800 g/mm) que se pueden intercambiar según el experimento a realizarse. La torre se rota mecánicamente enviándole la orden desde un

programa de computadora (LabView). El monocromador Triax 180 cuenta con rendijas de entrada y de salida sintonizables. El ancho de las rendijas puede variarse en pasos de $12.5 \mu\text{m}$. La dispersión del monocromador con la red de difracción de 1200 g/mm es de 3.45 nm/mm , abriendo las rendijas a 0.1 mm permitiendo 0.35 mm adicionales del ancho de banda espectral a pasar por el instrumento. Como se mencionó en el capítulo 3, el monocromador se encuentra automatizado utilizando el programa diseñado en LabView, el cual permite controlar el cambio de red de difracción, las rendijas de entrada y salida y la posición en longitud de onda.

Apéndice C

Especificaciones del instrumental utilizado en el sistema de FLRT

Sistema de Excitación:

Láser de Bombeo [51]

Potencia	> 5 W
Longitud de onda (λ)	532 nm
Diámetro del rayo	2.3 mm \pm 10%
Divergencia del rayo	< 0.5 mrad
Polarización	> 100:1, vertical
Estabilidad de potencia	\pm 1%
Ruido	< 5 μ rad/ $^{\circ}$ C
Dimensiones	10.4x13.5x35.0 cm
Peso	10 kg (22lb)

Chiller

Potencia requerida	110 Vac \pm 10% a 10 A, 50/60 HZ 220 Vac \pm 10% a 6 A, 50/60 HZ
Dimensiones	63.5x26.2x40.3 cm
Peso	36 kg (86 lib)

Láser de Titanio Zafiro [50]

Potencia Promedio	1.1 W
Potencia Píco	165 kW
Ancho del Pulso	80 fs
Rango (λ) óptimo	720-850 nm
Repetición	80 MHz
Ruido	< 2%
Estabilidad	< 5%
Diámetro del rayo	< 2 mm
Divergencia del rayo	< 0.6 mrad
Polarización	> 500:1 vertical

Generador del Segundo Armónico [52]

Dimensiones	12x6.2x5 in
Peso	24.24 kg (12lb)
Alimentación	Láser Titanio zafiro
Salidas	Fundamental y Segundo Armónico

Sistema de detección y análisis de datos:

Analizador de luz láser (AEL) [53]

Cabeza óptica	
Dimensiones	70x115x80 mm
Rango de Longitud de Onda (λ)	1000-1650 nm (optimizado) 750 - 1000 nm (Sensitividad reducida)
Resolución de Longitud de Onda	0.4 nm FWHM $\pm 10\%$
Rango de escaneo Espectral	18 escaneos por segundo
Potencia de entrada requerida	100 μ W(min) a 20 mW (max)
Controlador	
Dimensiones	65x285x188 mm
Potencia Requerida	180 - 264 V, 50/60 Hz

Monocromador [54]

Modelo	Triax 180
Longitud focal	0.19 m
Apertura de entrada	f/3.9
Magnificación de salida de imagen	1.00
Redes de difracción	1800 g/mm 250 nm 1200 g/mm 500 nm 600 g/mm 1000 nm
Rango de barrido con la red de 1200 g/mm	0-1400 nm
Plano Focal	30 mm de ancho x 12 mm de alto
Dimensiones	10.5x9.25x7.35 in
Peso	11.5 kg (23.23 lb)

Cámara Ultrarrápida [55]

Modelo C4334	Respuesta Espectral 300 a 1500 nm
Rango Dinámico > 1:70	Máxima frecuencia de repetición 2 MHz
Resolución Temporal < 15 ps	Rango de tiempo 1 ns a 10 ms

Osciloscopio [56]

Modelo	TDS3052
Numero de canales	2 más entrada de disparo externo
Rango de escala	1 M Ω 1 mV/div a 10 V/div
Tiempo de subida calculado	0.7 ns
Limite de ancho de banda analógico	Seleccionable entre 20 MHz, 150 MHz o completo
Rango de velocidades de muestreo	Normal 100 S/s a 50 GS/s

	Dísparo Rápido 5 S/s a 5GS/s 1 ns/div a 10 s/div
Pantalla	Cristal liquido de 16.5 cm de diagonal
Dimensiones	17.6x22.9x37.5 cm
Peso	3.2 kg (7 lb)

Óptica Auxiliar.

Divisor de haz	Diámetro 25.4 mm
Espejo plano de bombeo con alta reflectividad p/láseres ultrarrápidos	Diámetro 25.4 mm Rango 730-870 nm
Espejo plano banda ancha 45° p/láseres ultrarrápidos	Diámetro 25.4 mm Rango 730-870 nm
Lente Fotográfica Nikkor	Diámetro 50 mm Distancia Focal 50 mm
Espejo Cóncavo	Diámetro 12.7 mm Rango 250-600 nm Foco 10 cm
Espejo plano	Película de Aluminio Material BK7

Sistema de baja temperatura

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.

Sistema de vacío

El sistema de vacío cuenta con una bomba turbomolecular modelo BMH70 DRY, un sensor modelo ITR 90 y sus cables de conexión. La potencia de entrada para la bomba es 120V/1V/60 HzAC. En nuestro sistema en particular, la bomba alcanza un vacío de $\sim 10^{-7}$ torr.

Sistema de enfriamiento

El sistema de enfriamiento (Advanced Research Systems) esta formado por los siguientes componentes:

Compresor de Helio modelo U110DW (trabaja con Helio comprimido) [58].

Cabeza del criostato (con el dedo frío que funciona como portamuestra) modelo DE202.

Controlador de temperatura [57]

Modelo	Lake Shore 331
Rango de Temperatura	1.4 a 475 K
Dimensiones	21.7x9x31.7 cm
Peso	4.8 kg (10.5 lb)

Apéndice D

Publicaciones

Se han presentado trabajos en diferentes congresos y simposios tanto nacionales como internacionales; y se han publicado algunos de los resultados obtenidos durante el desarrollo del programa de doctorado.

Congresos

"Laser Physics Workshop 2007"

A. E. Martínez-Cantón, M. García-Rocha, R. Ortega-Martínez
C. Roman-Moreno and I. Hernández-Calderón
León, Guanajuato México. Agosto 20-25, 2007.

- "6th. International Conference on Low Dimensional Structures and Devices"

A. E. Martínez-Cantón, M. García-Rocha, N. Garro, I. Hernández-Calderón,
A. Cantarero and R. Ortega-Martínez
San Andrés, Colombia. Abril 15-20, 2007.

- "28th International Conference on the Physics of Semiconductors",

A. E. Martínez-Cantón, M. García-Rocha, I. Hernández-Calderón
and R. Ortega-Martínez
Viena, Austria. Julio 24-28, 2006.

- V Simposio de la óptica en la industria

A. E. Martínez-Cantón, M. García-Rocha, R. Ortega-Martínez
C. Roman-Moreno and I. Hernández-Calderón
Querétaro, México. Septiembre 2005.

- Minocongreso de estudiantes (CCADET-UNAM)

A.E. Martínez-Cantón.
México, D.F. Agosto 2005.

- 2do. Encuentro de las Mujeres en la Ciencia. (CIO)

A. E. Martínez-Cantón, M. García-Rocha, I. Hernández-Calderón
and R. Ortega-Martínez
León, Guanajuato, México. Mayo 2005.

- "8th. International Symposium on Laser Metrology"

F.E. Becerra-Chávez, A.E. Martínez-Cantón, C.J. Román-Moreno, M. García-Rocha,
R. Ortega-Martínez and A.A. Rodríguez-Rosales.
Mérida, Yucatán, México. Febrero de 2005.

- 5ta. Conferencia internacional de estructuras de bajas dimensiones y sus aplicaciones. (LDS 2004).

A. E. Martínez-Cantón, M. García-Rocha, I. Hernández-Calderón
and R. Ortega-Martínez

Playa del Carmen, México. Diciembre 2004.

Publicaciones arbitradas en revistas indizadas

- "Study of the recombination around the excitonic region in MBE ZnSe:Cl Thin Films"
A. E. Martínez-Cantón, M. García-Rocha, N. Garro, I. Hernández-Calderón and R. Ortega-Martínez
Microelectronics Journal
En prensa.
- "Deep Level Emission And Electrical Activity Of Chlorine In Epitaxial ZnSe Thin Films"
Adriana E. Martínez-Cantón, Miguel García-Rocha, Isaac Hernández-Calderón and Roberto Ortega-Martínez
AIP Conference Proceedings, April 10, 2007. V 893, pp. 229-230
Physics Of Semiconductors: 28th International Conference on the Physics of Semiconductors-ICPS 2007
- "Applications of photoluminescence with continuous and pulsed excitation"
A.E. Martínez-Cantón, M. García-Rocha, R. Ortega-Martínez, C.J. Román-Moreno and I. Hernández-Calderón
Fifth Symposium Optics in Industry
SPIE Proceedings, V 6046 (2006)
- "Ultrashort laser pulses characterization by three optical methods: Autocorrelation, optical interference and spectral analysis"
F.E. Becerra-Chávez, A.E. Martínez-Cantón, C.J. Román-Moreno, M. García-Rocha, R. Ortega-Martínez and A.A. Rodríguez-Rosales.
Eight International Symposium on Laser Metrology.
SPIE Proceedings, V 5776 (SPIE, Bellingham, WA, 2005)

$$\text{Ecuación A 9} \quad \frac{1}{\tau_{FL}} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_{trans}}$$

donde τ_r y τ_{nr} son los tiempos de vida radiativo y no-radiativo, respectivamente y mientras que τ_{trans} el tiempo de transferencia de carga entre dos niveles. En nuestro caso, supondremos que el tiempo de transferencia es muy grande por lo que:

$$\text{Ecuación A 10} \quad \frac{1}{\tau_{FL}} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$$

La relación de recombinación total R_{total} esta dada por

$$\text{Ecuación A 11} \quad R_{total} = R_r + R_{nr}$$

donde R_r y R_{nr} son las velocidades (o razones) de recombinación radiativo y no radiativo por unidad de volumen. La eficiencia cuántica interna o eficiencia de la recombinación radiativa esta definida por

$$\text{Ecuación A 12} \quad \eta_r = \frac{R_r}{R_r + R_{nr}}$$

Para un proceso de decaimiento exponencial, $\tau_r = \Delta n / R_r$ y $\tau_{nr} = \Delta n / R_{nr}$ donde Δn es la concentración de exceso de electrones. Así

$$\text{Ecuación A 13} \quad \eta_r = \frac{1}{1 + \tau_r / \tau_{nr}}$$

Para tener una alta eficiencia cuántica interna, la relación τ_r / τ_{nr} debe ser lo más pequeña posible, o τ_{nr} puede ser lo más grande posible. El valor de τ_{nr} es determinado por la presencia de defectos, los cuales producen niveles en la banda prohibida del semiconductor a través de los cuales ocurre la recombinación. El exceso de energía de los portadores que se recombinan por estos niveles es disipado por fonones [47].

Bibliografía

- [1] M. H. Jung, S. H. Park, K. H. Kim, H. S. Kim and J. H. Chang, *Journal of the Korean Physical Society*, **49** (3) 890 (2006).
- [2] Nurmikko A., Gunshor R.L., *Semicond Sci. Technol*, **12**, 1337 (1997).
- [3] Moody M.L., a Literature Seminar "Blue Semiconductor Lasers", Department of Chemistry, The University of Alabama, (2002).
- [4] Boney C., Yu Z., Rowland H., Hughes E.C., Cook J.W., Schetzina J.F., *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (3), 2259 (1996).
- [5] D.C. Oh, H. Makino, T. Hanada, M.W. Cho, T. Yao, J.S. Song, and F. Lu, *J. Vac. Sci. Technology B* **22** (3), 1475 (2004).
- [6] S.Z. Wang, S.F. Yoon, L. He and X.C. Shen, *Journal of Applied Physics* **90** (5), 2314 (2001).
- [7] K.A. Prior, W. Meredith, G.D. Browlie, Z.Zhu, P.J. Thompson, J.S. Milnes, I.S. Hauksson, G. Horsburg, T.A. Steele, S.Y. Wang and B.C. Cavenett, *Materials Science and Engineering B* **43**, 9 (1997).
- [8] S. Wang, S. Xie, Q. Pang, H. Zheng, Y. Xia, R. Ji, Y. Wu, L. He, Z. Zhu, G. Li, Z. Wang, *Journal of Crystal Growth* **220** 548 (2000).
- [9] A. Andreev, G. Matt, C.J. Brabec, et al. *Adv Mat* **12**, 629 (2000).
- [10] M.A. Duguay, J.W. Hansen, *Opt. Commun* **1**, 254 (1969).
- [11] A.E. Martínez-Cantón, M. García-Rocha, R. Ortega-Martínez, C.J. Román-Moreno and I. Hernández-Calderón, *Proceedings of SPIE* **6046**, 604611 (2006).
- [12] Y. Gu, I. L. Kuskovsky, M. van der Voort, G. F. Neumark, X. Zhou, M. Muñoz and M. C. Tamargo, *Phys. Stat. Sol. B* **241** (3) 515 (2004).
- [13] Nan Guang Chen and Quing Zhu, *Optics Letters* **27** (20) 1806 (2002).
- [14] A. Muller, P. Bianucci, C. Piermarocchi, M. Fornari, I.C. Robin, R. André and C.K. Shih, *Physical Review B* **73**, 081306 (2006).
- [15] H. Wang, K.S. Wong, B.A. Foreman, Z.Y. Yang and G.K.L. Wong, *Journal of Applied Physics* **83** (3), 4773 (1998).
- [16] : X.C. Zhang, S.K. Chang, A.V. Nurmikko, L.A. Kolodziejski, R.L. Gunshor and S. Datta, *Appl. Phys. Lett.* **47** (1), 59 (1985).
- [17] P. Lefebvre, J. Allegre, B. Gil, H. Matheu, N. Grandjean, M. Leroux, J. Massies, P. Bigenual, *Physycal Review B* **59** (23), 15363 (1999).
- [18] C.K. Sun, F. Vallée, S. Keller, J.E. Bowers, S.P. Den Baars, *Applied Phys. Letter* **70** (15), 2004 (1997).
- [19] Mosca D.H., Schreiner W.H., Kakuno E.M., Mazzano I., Silveira E., Etagens V.H., Eddrief M., Zanelatto G., Galzerani J.C., *Journal of Applied Physics*, **92**(7), 3569 (2002).
- [20] Michael P. Marder, Condensed Matter Physics, Ed. J. Wiley and Sons, p. 548 (2000).
- [21] Kittel C, Introduction to Solid State Physics, 7th. edition, Ed. Wiley, cap. 8 y 9 (1996).
- [22] R. Boylestad y L. Nashelsky, Electrónica Teoría de Circuitos, 4ta. edición, Ed. Prentice Hall Hispanoamericana, p. 3 (1989).
- [23] Hecht E, Óptica, 3ra. edición, Ed. Addison Wesley, 400 (2000).
- [24] H.M. Rosenberg, The Solid State, 2da. edición, Ed. Oxford University Press, cap. 9 (1985).

- [25] Martínez-Cantón, 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)
- [26] Bruce A. Joyce and Tim B. Joyceb, *Journal of Crystal Growth* **264**, 605 (2004).
- [27] Herman M.A., Sitter H, Molecular Beam Epitaxy, Fundamentals and Current States, Ed. Springer-Verlag (1989).
- [28] P. Nuernberger, G. Krampert, T. Brixner, and G. Vogt, *Review of Scientific Instruments* **77**, 083113 (2006).
- [29] Y. Kawakami, K. Omae, A. Kaneta, K. Okamoto, T. Izumi, S. Saijou, K. Inque, Y. Narukawa, T. Mukai and SG. Fujita, *Phys. Stat. Sol. A* **183**, 41-50, (2001).
- [30] Jagdeep Shah, Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductors Nanostructures; Ed. Springer (1998)
- [31] Manasreh M.O., Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices Vol. 12 "II-VI Semiconductor materials and their applications" Cap.4
- [32] Hernández L, de Melo O, Meléndez-Lira M., Rivera-Alvarez Z., Hernández-Calderón I.; *J.Vac.Sci. Technol. A* **14** (4), 2269 (1996).
- [33] Martínez-Cantón, A.E. Tesis de maestría "Fotoluminiscencia aplicada al estudio de materiales semiconductores II-VI (ZnSe)", Posgrado de Ingeniería-UNAM (2003).
- [34] Z. Wang, E. Zeek, R. Trebino and P. Kvam. *JOSA* **20** (11), 2400 (2003).
- [35] D. O'Shea, M. Kimmel, P. O'Shea and R. Trebino, *Optics Letters* **26** (18), 1442 (2001).
- [36] A.A. Maznev, Tf. Crimmins and K.A. Nelson, *Optics Letters* **23** (17) 1378 (1998).
- [37] M.A. García-Arthur, R. Rangel-Rojo, N. Jamasbi, and M. Mohebi. *Revista Mexicana de Física* **49** (3) 258 (2003).
- [38] FR-103 Autocorrelador Instruction Manual, Femrochrome research inc.
- [39] F.E. Becerra-Chávez, A.E. Martínez-Cantón, C.J. Román-Moreno, M. García-Rocha, R. Ortega-Martínez and A.A. Rodríguez-Rosales. Eight International Symposium on Laser Metrology. SPIE V 5776 (SPIE, Bellingham, WA, 2005)
- [40] A.E. Martínez-Cantón, M. García-Rocha, I. Hernández-Calderón and R. Ortega-Martínez; *AIP Conference Proceedings*, **893**, 229 (2007)
- [41] I. Hernández-Calderón, II-VI semiconductors materials and their applications in: M.O. Manasreh (Ed.) Optoelectronics Properties of Semiconductors and Superlattices 12, Taylor and Francis (2002).
- [42] A.E. Martínez-Cantón, M. García-Rocha, I. Hernández-Calderón and R. Ortega-Martínez, *Microelectronics Journal* **36**, 527 (2005).
- [43] J.S. Massa, G.S. Buller, A.C. Walker, J. Simpson, K.A. Prior, B.C. Cavenett; *Appl. Phys. Lett* **64**, 579 (1993).
- [44] : A.E. Martínez-Cantón, M.García-Rocha, N. Garro, I. Hernández-Calderón, A. Cantarero and R. Ortega-Martínez, *Microelectronics Journal*, en prensa.
- [45] J. Ouellette, "Time-resolved spectroscopy comes of age", American Institute of Physics, 16 (2004).
- [46] Manual de usuario, TA-Fit, Hamamatsu 2003

- [47] P. Bhattacharya, Semiconductor optoelectronic devices, 10ma. edición, Ed. Prentice Hall, cap. 3 (1994).
- [48] Loza-Alvarez, P. Tesis de maestría "Construcción de un láser de Titanio:Zafiro de modos amarrados", Posgrado en ciencias CICESE (1995)
- [49] P.W. Milonni, J. Eberly, Lasers, Ed. John Wiley and Sons, cap 12 (1988).
- [50] MT99 : Manual de usuario, Tsunami, Mode-locked Ti:sapphire laser, Spectra-Physics (1999)
- [51] Manual de usuario Millennia Vs, Diode-pumped, cw Visible Laser, Spectra-Physics (2001)
- [52] Manual Superdoubler 8215, Super Optronics.
- [53] Guia de uso, Laser Spectrum Analyzer, IST-REES E200 SERIES, ist-rees.
- [54] Manual de usuario, Triax series, Jobin Yvon-Spex (1997).
- [55] Guia de streak cameras, Hamamatsu.
- [56] Manual de usuario, Osciloscopios de fósforo digital de la serie TDS3000, Tektronix.
- [57] Manual de usuario Temperature Controller Model 331, Lake Shore.
- [58] APD Cryogenics Inc. Helium Compressor Model U110DW.
- [59] R. Ortega-Martínez and C.J. Román-Moreno, *Recent Res. Devel. Optics*, **1**, 1 (2001).