

# **Crecimiento por S.P.B.E. de pozos cuánticos II-VI y sus propiedades**

Tesis que presenta

**Misael García Vázquez**

Para obtener el Grado de

**LICENCIADO EN CIENCIAS  
FÍSICO-MATEMÁTICAS**

Directores de tesis:

Dr. Luis Mariano Hernández Ramírez  
Dr. Isaac Hernández Ramírez

Morelia, Michoacán, México

Noviembre de 2006

# **Crecimiento por S.P.B.E. de pozos cuánticos II-VI y sus propiedades excitónicas**

Misael García Vázquez

Noviembre del 2006

## Dedicatoria

*A mi madre por su apoyo incondicional,*

*A mis hermanos*

*Izzet,*

*Saray,*

*Miguel*

*a mis amigos que también han sido mis maestros*

*Luis Mariano Hernández,*

*Mauricio Ortíz,*

*Gloria Andablo,*

*Maribel Ríos,*

*Y a todos mis amigos.*

## Agradecimientos

A Luís Mariano Hernández Ramírez por el apoyo brindado durante mi carrera ya que gracias a esto y sus consejos he podido terminar mis estudios de licenciatura llevando un sentimiento de satisfacción personal.

Al grupo de investigación NanoSem por haberme brindado las facilidades para realizar mi tesis, el tiempo dedicado en los seminarios, así como las atenciones que tuvieron al aceptarme como aprendiz dentro del grupo.

En especial al Dr. Isaac Hernández Calderón ya que con su experiencia y comentarios me ha ayudado a ver de una mejor manera la forma de hacer investigación y de la importancia que tiene ésta a nivel personal y social.

Al M.C. Zacarías Rivera y el M.C. Héctor Silva por el apoyo brindado en los laboratorios de MBE y Caracterización Óptica así como todos los comentarios y opiniones que ayudaron a refinar mi desenvolvimiento dentro de los mismos.

Agradezco al departamento de Física del CINVESTAV por las facilidades prestadas en la elaboración de esta tesis.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.



## RESUMEN

Este trabajo presenta los resultados obtenidos al realizar el crecimiento por la técnica SPBE, desarrollada por el grupo NanoSem, de muestras conteniendo pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  crecidos bajo condiciones de saturación superficial de Cd y diferentes tiempos de exposición a Zn. Se desarrollan los temas necesarios para explicar los procesos físicos, las aleaciones ternarias en particular con  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ . Posteriormente se aborda el tema de crecimiento epitaxial, equipos y aparatos utilizados en los crecimientos; concluyendo con la técnica de crecimiento epitaxial de submoncapas por haces pulsados SPBE. Se explica el proceso de caracterización óptica: fotoluminiscencia y los procesos físicos que en ella intervienen. Se plasman los resultados del análisis realizado a las muestras a través de la técnica de fotoluminiscencia. Se desarrollan las explicaciones físicas de los espectros obtenidos por ésta técnica, lo que lleva a generar un modelo empírico de la dinámica de crecimiento de pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  por el método de de crecimiento epitaxial por submonocapas de haces pulsados a raíz del análisis de la composición de los pozos cuánticos en función de la dosis de exposición al Zn.

## TABLA DE CONTENIDOS

<b>RESUMEN</b>	<b>6</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>9</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>10</b>
<b>Capítulo 1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>12</b>
1.1 Semiconductores y sus aplicaciones	12
1.2 Compuestos de materiales II-VI	13
1.3 Sistemas de baja dimensionalidad y nanoestructuras	16
1.4 Motivación	18
1.5 Objetivos	19
1.6 Desarrollo de la tesis	20
<b>Capítulo 2 MARCO TEÓRICO</b>	<b>21</b>
2.1 Semiconductores II-VI, aleación ternaria $Zn_{1-x}Cd_xSe$	21
2.1.1 Aleaciones ternarias semiconductoras	21
2.1.2 Aleación ternaria $Zn_{1-x}Cd_xSe$	23
2.2 Estructuras cuánticas de baja dimensionalidad	25
2.3 Fotoluminiscencia	31
2.3.1 Fundamentos	31
2.3.2 Excitones	32
<b>Capítulo 3 DETALLES EXPERIMENTALES</b>	<b>35</b>
3.1 Técnicas de crecimiento epitaxial	35
3.1.1 Crecimiento Epitaxial	35
3.1.2 Crecimiento por epitaxia de haces moleculares	41
3.1.2.1 Cámara de crecimiento	41
3.1.2.2 Condiciones de Vacío	48
3.1.3 Crecimiento por epitaxia de capas atómicas	49
3.1.4 Crecimiento epitaxial de submoncapas por haces pulsados SPBE (submonolayer pulsed beam epitaxy)	53
3.2 Crecimiento de las muestras	55
3.2.1 Preparación del Sustrato	57
3.2.2 Capa Colchón	59
3.2.3 Parámetros de Crecimiento por S.P.B.E.	59
3.2.3.1 Crecimiento de la muestra C488	60
3.2.3.2 Crecimiento de la muestra C500	62
3.2.3.3 Crecimiento de la muestra C503	64
3.3 Fotoluminiscencia (PL)	65
3.2.1 Arreglo experimental	66
<b>Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES</b>	<b>68</b>
4.1 Fotoluminiscencia	68

4.2	Composición de los pozos	71
4.3	Análisis de la composición de los pozos en función de la dosis de Zn aplicada	73
	<b>Capítulo 5 CONCLUSIONES</b>	<b>77</b>
	<b>Capítulo 6 TRABAJOS FUTUROS</b>	<b>78</b>
	<b>Capítulo 7 REFERENCIAS</b>	<b>79</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 2.1 Valores de referencia para el ZnSe y CdSe.....</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 3.1 Clasificación de los niveles de vacío.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 3.2 Equivalencia de unidades de presión.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 3.3 Registro de los datos tomados durante el crecimiento C488.....</i>	<i>61</i>
<i>Tabla 3.4 Registro de los datos tomados durante el crecimiento C500.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 3.5 Registro de los datos tomados durante el crecimiento C500.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 4.1 Anchos medios (FWHM) y picos de emisión de la fotoluminiscencia de las muestras.....</i>	<i>69</i>
<i>Tabla 4.2 Composición de los pozos cuánticos de Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se a partir de los datos obtenidos por la espectroscopia de fotoluminiscencia utilizando un modelo para la emisión excitónica.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabla 4.3 En esta tabla se muestra el cálculo de las dosis aplicadas para cada pozo cuántico, el promedio de la temperatura del sustrato registrada antes y después del crecimiento de cada uno de los mismos así como el tiempo de exposición y el promedio de la presión del flujo de Zn de la celda de efusión.....</i>	<i>75</i>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Tabla periódica de los elementos, se resaltan los grupos II y VI de interés en la presente tesis.....	14
Figura 1.2 Láser fabricado por Sony en 1991. La región activa del dispositivo se basa en una aleación de $Zn_{1-x}Cd_xSe$ para $x \sim 0.3$ y con una emisión entre los 577nm y 455nm.....	14
Figura 1.3 Valores de la banda prohibida ( $E_g$ ) contra la constante de red ( $a$ ) para diferentes compuestos binarios del grupo II-VI. Como referencia, se muestran otros semiconductores de los grupos IV y III-V.....	15
Figura 1.4 Variación espacial en las bandas de conducción y de valencia en dos tipos de superredes a) Dopadas b) Composicionales.....	16
Figura 1.5 Evolución de la densidad de estados mientras la dimensionalidad de la estructura es reducida de 3D (bulto) a 0D (punto cuántico). La densidad de estados de un punto cuántico ideal es discreta, como un átomo.....	17
Figura 1.6 Discontinuidades de las bandas para los cuatro tipos de heterointerfaces: discontinuidad de las bandas (izquierda), doblamiento de las bandas y confinamiento de portadores (centro) y superred (derecha).....	18
Figura 2.1 Variación de la banda prohibida de energía con respecto a la composición para la aleación ternaria semiconductor $Zn_{1-x}Cd_xSe$ .....	24
Figura 2.2 Estructura básica de un pozo cuántico donde la capa de $Zn_{1-x}Cd_xSe$ corresponde al pozo y las de $ZnSe$ a las barreras. Se muestra el diagrama de bandas de energía correspondiente de esta estructura y los niveles confinados $1e$ (banda de conducción) y $1hh$ (banda de valencia).....	26
Figura 2.3 Funciones de onda y niveles de energía del pozo cuántico infinito.....	27
Figura 2.4 Primeros niveles de energía y funciones de onda en un pozo finito.....	27
Figura 2.5 Solución gráfica para la ecuación (17). Las soluciones están dadas por la intersección de la línea con pendiente $1/k_0$ con las curvas $y = \cos(kLw/2)$ (función de onda par) y $y = \sin(kLw/2)$ (función de onda impar).....	30
Figura 2.6 Arreglo experimental de fotoluminiscencia.....	32
Figura 2.7 Representación esquemática de los procesos básicos de un experimento de fotoluminiscencia. a) Foto-absorción y termalización de portadores. b) Representación esquemática de foto-absorción, termalización de portadores, difusión y proceso de luminiscencia. Transiciones de fotoluminiscencia. X: excitón libre, $(D^0, X)$ , $(A^0, X)$ : excitón ligado, BB: banda-banda, $e-A^0$ , $D^0-h$ : libre a ligado, DAP: par donador-aceptor.....	33
Figura 3.1 Ciclo de los procesos que involucra el crecimiento de películas delgadas. Es importante señalar que cada proceso es igual de trascendental para el ciclo.....	36
Figura 3.2 Modos de crecimiento epitaxial a) Volmer-Weber b) Frank-van der Merwe c) Stranski-Krastanov.....	39
Figura 3.3 Representación de la estructura cristalina zinc blenda.....	40
Figura 3.4 Esquema de la configuración geométrica de una cámara de crecimiento para epitaxia por haces moleculares.....	42
Figura 3.5 Esquema y visualización de un experimento RHEED.....	43
Figura 3.6 Esquema del comportamiento de la intensidad del patrón RHEED con respecto a la evolución del crecimiento de una monocapa.....	43
Figura 3.7 Vista de la parte interna de la cámara de crecimiento por epitaxia de haces moleculares.....	44
Figura 3.8 Manipulador de un sistema de crecimiento epitaxial de haces moleculares.....	45
Figura 3.9 Vista de los filamentos del calentador del porta-substrato. En la parte central se observa el termopar para monitorear la temperatura y mantenerla constante durante el crecimiento.....	46
Figura 3.10 Distribución angular de los átomos o moléculas de una celda de Knudsen.....	46
Figura 3.11 Fotografía del sistema MBE Riber 32P del grupo NanoSem empleado en nuestros crecimientos.....	47
Figura 3.12 Secuencias básicas del proceso de crecimiento epitaxial por capas atómicas.....	51
Figura 3.13 Ventanas de temperatura de crecimiento por ALE.....	52
Figura 3.14 Representación del crecimiento por SPBE. Se muestran cuatro ciclos que forman dos monocapas del compuesto $Zn_{1-x}Cd_xSe$ en la fase cristalográfica ZB.....	54
Figura 3.15 Cobertura superficial del Cd en función de la dosis.....	55

<i>Figura 3.16 Controles de temperatura y obturadores para las celdas de efusión del sistema MBE Riber 32P</i> .....	56
<i>Figura 3.17 Monitoreo de la temperatura para las diez celdas de efusión del sistema MBE Riber 32P del grupo NanoSem</i> .....	56
<i>Figura 3.18 Sección de una oblea de GaAs montada sobre el portasustratos (Molly) dentro de la cámara de inserción del MBE Riber 32P</i> .....	57
<i>Figura 3.19 Proceso de desoxidación de los sustratos monitoreados in-situ mediante RHEED</i> .....	58
<i>Figura 3.20 Esquema físico (izquierda) y diagrama de potencial (derecha) de las muestras C488, C500 y C503</i> .....	60
<i>Figura 3.21 Patrón de difracción RHEED de la capa colchón (imágenes inferiores) y de la tapa (imágenes superiores) bajo flujo de Se donde se observa la reconstrucción (2x1) de la muestra C488</i> .....	62
<i>Figura 3.22 Patrón de difracción RHEED de la capa colchón (imágenes inferiores) y de la tapa (imágenes superiores) bajo flujo de Se donde se observa la reconstrucción (2x1) de la muestra C500</i> .....	63
<i>Figura 3.23 Patrón de difracción RHEED de la capa colchón (imágenes inferiores) y de la tapa (imágenes superiores) bajo flujo de Se donde se observa la reconstrucción (2x1) de la muestra C503</i> .....	65
<i>Figura 3.24 Equipo de adquisición de datos y manipulación del arreglo de PL utilizado para la medición de las muestras</i> .....	66
<i>Figura 3.25 PL de la muestra C488 siendo excitada por la línea 4416Å del láser HeCd con una potencia de 0.56 Watts y bajo la incidencia del flash, lo que demuestra la alta calidad y eficiencia de la muestra</i> .....	67
<i>Figura 4.1 Gráfica de los anchos medios contra la energía de fotoluminiscencia de los pozos cuánticos donde se puede apreciar una notable diferencia del comportamiento de los FWHM de los crecimientos C488 comparados con los crecimientos C500 y C503</i> .....	70
<i>Figura 4.2 Espectro de fotoluminiscencia de la muestra C488</i> .....	72
<i>Figura 4.3 Espectro de fotoluminiscencia de la muestra C500</i> .....	72
<i>Figura 4.4 Espectro de fotoluminiscencia de la muestra C503</i> .....	73
<i>Figura 4.5 Gráfica de la dosis aplicada a cada QW contra la composición del mismo y el ajuste a una ecuación exponencial decadente de primer orden</i> .....	76

# CAPÍTULO 1

# INTRODUCCIÓN

Este capítulo presenta un preámbulo de cómo la investigación realizada durante más de treinta y cinco años en la física del estado sólido ha dado frutos en aplicaciones que se encuentran al alcance de cualquier persona, y por lo tanto, justifica la realización de la misma, finalizando con las investigaciones precedentes que dieron motivo al desarrollo de la tesis.

## 1.1 *Semiconductores y sus aplicaciones*

El desarrollo de aplicaciones tecnológicas de semiconductores se da a una gran velocidad permitiendo que la vida del ser humano sea más cómoda. El transistor, inventado en los Laboratorios Bell de EEUU en 1947 por John Bardeen, Walter Houser Brattain y William Bradford Shockley, los cuales fueron galardonados con el Premio Nobel de Física en 1956, marca una pauta en las aplicaciones de semiconductores a dispositivos. Su uso permitió la reducción de las dimensiones de aparatos como radios televisores y computadoras, obteniendo un menor gasto de energía para su funcionamiento.

El primer diodo emisor de luz (LED por sus siglas en inglés de *light emitting diode*) fue elaborado en 1962<sup>1</sup> por Nick Holonyak Jr, en General Electric. Durante los años de 1970 la física de los LED's fue explicada en detalle<sup>2</sup> y a finales de la década remplazarían a los bulbos incandescentes y pantallas numéricas. A principios de los 1980s un nuevo tipo de iluminación, de estado sólido (SSL, por sus siglas en inglés de *Solid-State Lighting*), basada en semiconductores orgánicos (OLED) fue desarrollada<sup>3, 4</sup>. Trabajadores de Hewlett Packard<sup>5</sup> y Toshiba<sup>6</sup> usaron AlInGaP para desarrollar dispositivos emisores en el rojo y ámbar obteniendo una alta luminiscencia. El desempeño de estos dispositivos mejoró dramáticamente en los

1990s como consecuencia del esfuerzo mundial para desarrollar pantallas planas fabricando LED's en todos los colores primarios y para aplicaciones en propósitos generales. Los dispositivos optoelectrónicos, se encuentran inmersos en las pantallas de los monitores, teléfonos celulares, luces de automóviles, alumbrado público, láseres de estado sólido y semáforos: donde el ahorro de energía es considerable ya que una luz convencional utiliza alrededor de 140 Watts con una iluminación efectiva de 200 lumens mientras la tecnología LED consume 14 Watts para generar la misma iluminación.

Las nanoestructuras y las aplicaciones de dimensiones subnanométricas requieren del crecimiento de capas muy delgadas de baja dimensionalidad (películas delgadas de espesores atómicos), que posean una gran calidad y presenten niveles mínimos en los defectos e impurezas. Para producirlos es necesario del crecimiento de capas epitaxiales cristalinas. En el crecimiento se involucra el uso de capas y sustratos de diferentes constantes de red<sup>7</sup>. Crear controladamente capas atómicas así como el confinamiento cuántico permite que el dispositivo semiconductor pueda ser alterado de manera controlada modificando el comportamiento de las características ópticas, electrónicas y magnéticas, entre las más generales.

## **1.2 Compuestos de materiales II-VI**

La base de la electrónica es el silicio, sin embargo, muchos dispositivos semiconductores son fabricados a partir de materiales de la familia III-V. Otros que presentan una extensa gama de propiedades que no han sido estudiadas con la misma profundidad son los semiconductores compuestos por elementos de la familia II-VI cuya investigación representa todavía desafíos científicos y tecnológicos.

Los materiales II-VI se han estudiado en el rango del infrarrojo lejano correspondiente a energías de 1.5eV con materiales basados en CdTe. La energía del ancho de banda prohibida de los elementos de los grupos II y VI cubre un rango desde cero para HgTe y HgSe, hasta cerca de los 4eV para el ZnS (ver Figura 1.3). Las investigaciones de las propiedades de los materiales II-VI se intensificaron cuando la técnica de epitaxia de haces moleculares y otros métodos permitieron preparar capas y heteroestructuras de alta calidad cristalina de ZnSe.

En la década de 1990s se demostró la acción láser en pozos cuánticos de ZnCdSe con barreras de ZnSe (ZnSe/ZnCdSe), de donde surge la posibilidad de usarlos como región activa para la fabricación de láseres azules<sup>8</sup> además de la introducción de portadores de carga (dopaje) tipo p del ZnSe usando nitrógeno atómico<sup>9</sup>.

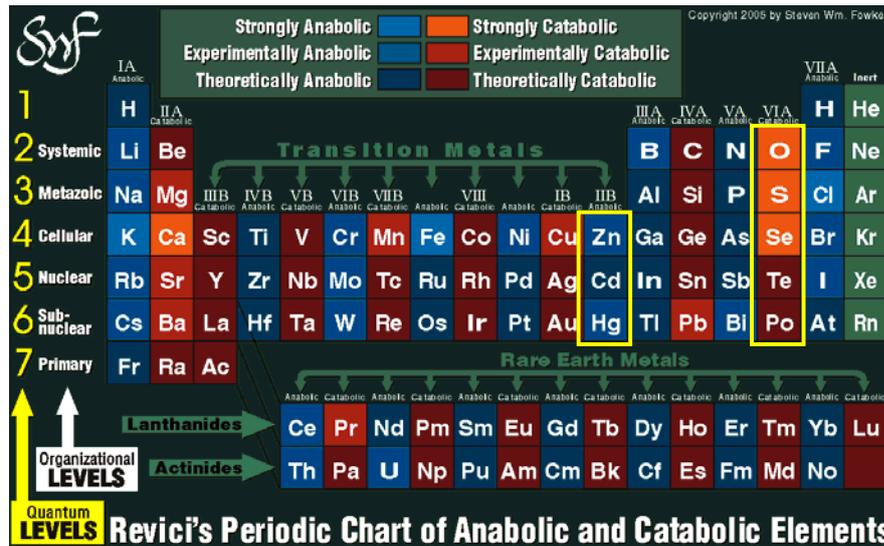


Figura 1.1 Tabla periódica de los elementos, se resaltan los grupos II y VI de interés en la presente tesis.

Estos resultados dan lugar a la fabricación del primer diodo láser en el rango azul-verde<sup>10</sup> iniciando una revolución en el almacenamiento de información ya que con estas longitudes de onda es posible almacenar mayor información en medios ópticos (los CD's y DVD's son grabados y leídos con longitudes de onda del infrarrojo y rojo respectivamente) dando lugar a la comercialización de los discos ópticos de almacenamiento conocidos como "Blu-Ray Disc" (es español "disco de rayo-azul") que utilizarán un láser emisor en el rango visible del azul para leer y escribir la información. Este nuevo sistema tiene una capacidad de almacenamiento de 50 gigabytes grabado en dos capas y únicamente en uno de sus lados, lo que representa tener la información de 10 DVD's en un "Blu-Ray Disc".

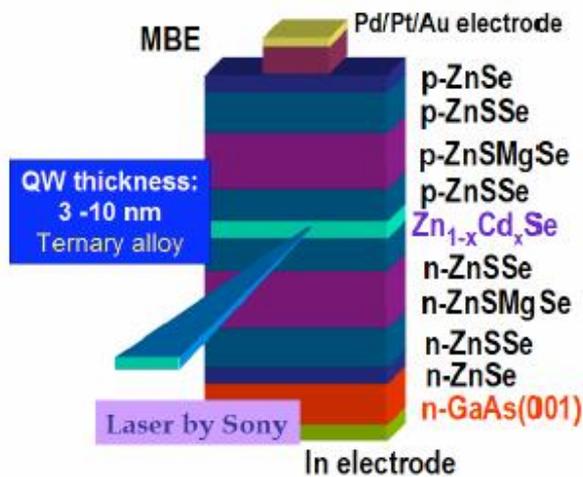


Figura 1.2 Láser fabricado por Sony en 1991. La región activa del dispositivo se basa n una aleación de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  para  $x \sim 0.3$  y con una emisión entre los 577nm y 455nm

Sorprendentemente todavía no existe un láser comercial semiconductor que emita directamente en la región verde-azul del espectro, debido a que los láseres crecidos con materiales II-VI presentan diferencias en las propiedades químicas y estructurales que forman las heteroestructuras causando defectos puntuales o extendidos en el dispositivo, de los cuales, algunos se propagan durante la operación de los sistemas creando un desgaste y por lo tanto un reducido tiempo de vida del mismo<sup>11</sup>; la Figura 1.2 muestra el primer láser semiconductor desarrollado por Sony en 1991<sup>12</sup>. El dispositivo consiste en una heteroestructura de materiales semiconductores II-VI, la región activa del dispositivo es un pozo cuántico de la aleación  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  con  $x=0.3$  de 1 a 3 nm de espesor, el tiempo de vida de estos dispositivos se ve limitado para su aplicación comercial, donde hasta ahora se ha reportado una vida media de alrededor de 100 horas. En estos momentos se utilizan láseres semiconductores dobladores o triplicadores de frecuencia que funcionan al excitar con un láser de bombeo (1367nm o 1064nm) un cristal que duplique o triplique la frecuencia del haz incidente produciendo la emisión láser en el azul o verde (455.6nm o 532nm respectivamente).

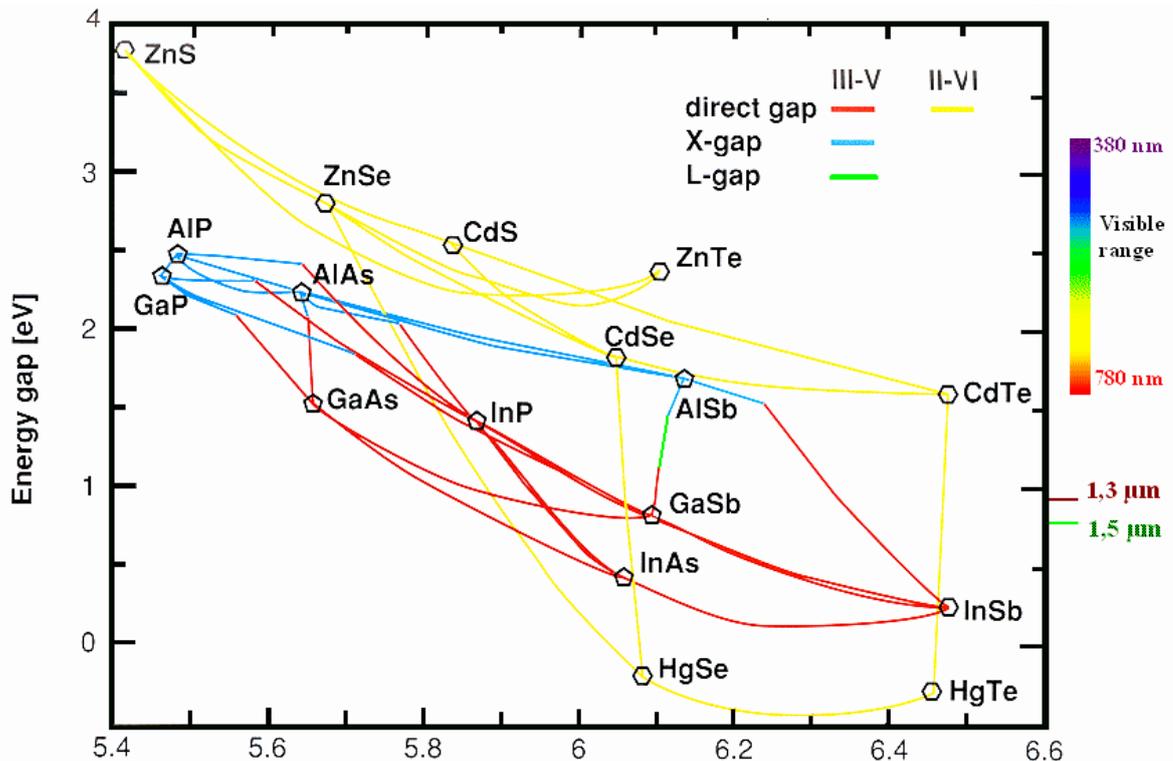


Figura 1.3 Valores de la banda prohibida ( $E_g$ ) contra la constante de red ( $a$ ) para diferentes compuestos binarios del grupo II-VI. Como referencia, se muestran otros semiconductores de los grupos IV y III-V<sup>13</sup>.

Las propiedades ópticas de las heteroestructuras semiconductoras están caracterizadas principalmente por dos cantidades: el ancho de la banda prohibida (energy gap) y el desajuste de las bandas de energía (band offsets). Otro factor muy

importante durante el crecimiento epitaxial es el desacople de red que se presenta al realizar crecimientos heteroepitaxiales donde la constante de red de los materiales difiere debido a que aunque ambas estructuras presentan una misma fase o arreglo cristalino (zinc blenda para este trabajo), las constantes de red  $a$  difieren para cada aleación. En la Figura 1.3 se grafican las energías del ancho de la banda prohibida contra la constante de red para los compuestos binarios relevantes en esta tesis.

### 1.3 Sistemas de baja dimensionalidad y nanoestructuras

En 1969 Esaki y Tsu<sup>14,15</sup> antes de tener un sistema que les permitiera desarrollar películas crecidas por epitaxia, propusieron dos tipos de superredes con capas alternadas ultra delgadas de materiales semiconductores: dopadas y composicionales, (Figura 1.4), siendo la primera propuesta del diseño de estructuras cuánticas semiconductoras en las cuales se aseguraba que los estados de energía confinados se podían generar si las barreras y los pozos de potencial fueran creados a partir de la deposición sucesiva de diferentes capas semiconductoras con espesores menores que la longitud de coherencia de fase de los semiconductores.

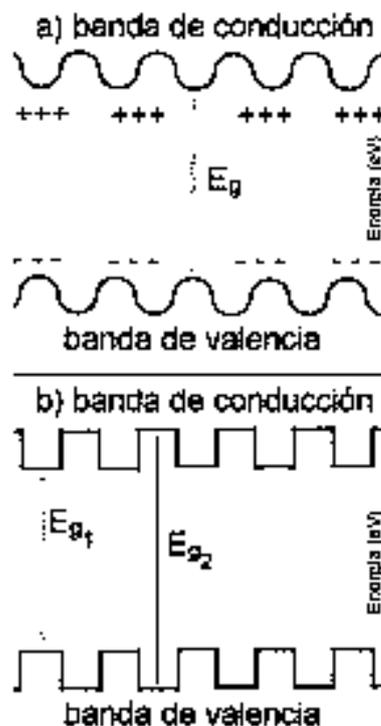


Figura 1.4 Variación espacial en las bandas de conducción y de valencia en dos tipos de superredes a) Dopadas b) Composicionales.

A principios de los setentas se colocaron las primeras piedras para la exploración en la ingeniería de nanoestructuras y en la búsqueda de fenómenos cuánticos novedosos<sup>16</sup>. En la Figura 1.5 se muestran los confinamientos cuánticos a los que pueden someterse los portadores, se observa también, la distribución de las bandas de energía para el caso 3D (bulto sin confinamiento), 2D (pozo cuántico) -confinamiento en una dimensión-, 1D (hilo cuántico) -confinamiento en dos dimensiones- y 0D (punto cuántico) -confinamiento en tres dimensiones-.

Las heterointerfaces que forman los semiconductores se pueden clasificar por su discontinuidad en la estructura de bandas local, en cuatro tipos básicos: tipo I, tipo II, tipo II desalineada y tipo III como se ilustran en la Figura 1.6. Las discontinuidades en las bandas,  $\Delta E_c$  para la banda de conducción y  $\Delta E_v$  en la de valencia gobiernan las propiedades de los pozos cuánticos y superredes. Sorprendentemente para estos parámetros fundamentales no se tiene una forma teórica ni experimental para determinarlos con suficiente precisión.

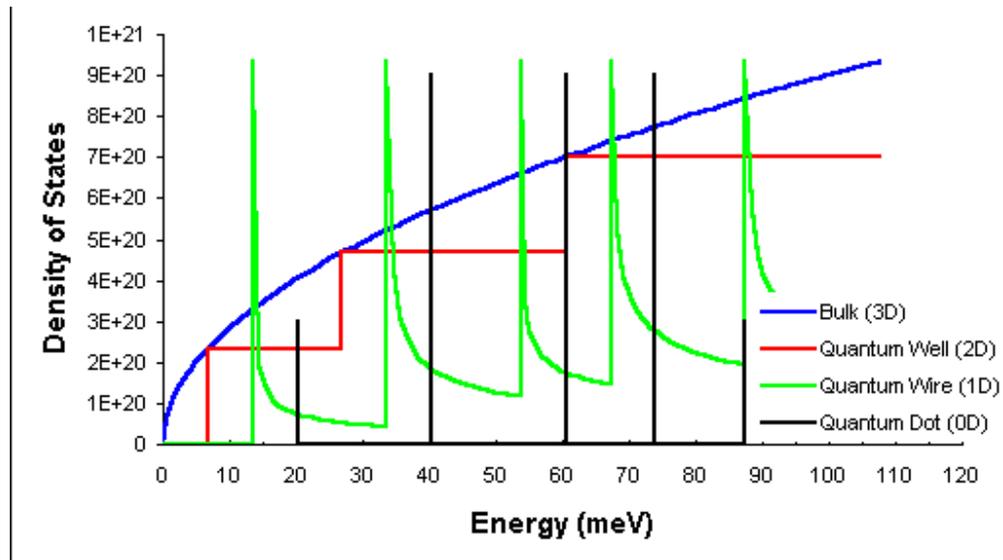
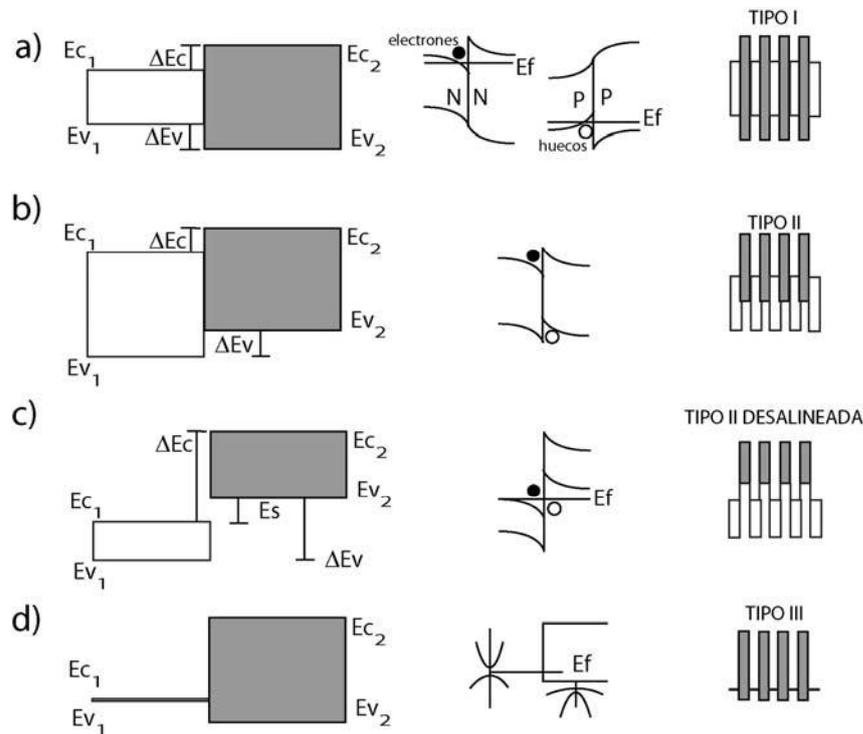


Figura 1.5 Evolución de la densidad de estados mientras la dimensionalidad de la estructura es reducida de 3D (bulto) a 0D (punto cuántico). La densidad de estados de un punto cuántico ideal es discreta, como un átomo.



**Figura 1.6** Discontinuidades de las bandas para los cuatro tipos de heterointerfaces: discontinuidad de las bandas (izquierda), doblamiento de las bandas y confinamiento de portadores(centro) y superred (derecha).

## 1.4 Motivación

Dentro del grupo de investigación NanoSem del CINVESTAV México se realizan desde hace más de veinticinco años estudios en las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales (entre otras) de materiales semiconductores de los grupos II y VI. A mediados de la década de los 1990's la adquisición de un sistema epitaxial (MBE RIBER 32P) desencadenó la producción y caracterización de películas delgadas de pozos y puntos cuánticos basados en compuestos II-VI: pozos cuánticos ultradelgados de CdSe y CdTe y pozos cuánticos delgados de ZnCdSe.

De las líneas de investigación se desprende el estudio y análisis de la cinética de crecimiento de CdSe y  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  sobre películas de ZnSe para establecer condiciones de crecimiento y controlar la composición de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  de manera precisa utilizando la técnica de crecimiento epitaxial de submoncapas por haces pulsados SPBE (submonolayer pulsed beam epitaxy)<sup>17</sup> desarrollada por el grupo de investigación y recientemente reportada<sup>18</sup>. Este método permite la modificación de la

composición de las aleaciones ternarias sin necesidad de modificar las condiciones de crecimiento. Bajo las condiciones típicas de MBE, para el crecimiento de cada pozo sería necesario el ajuste de la temperatura de las celdas de efusión para modificar sus flujos, lo que requiere largos tiempos de espera y la interrupción del crecimiento. En contraste, el método de SPBE permite el depósito de varios pozos cuánticos con diferente composición en el mismo sustrato, en un proceso continuo, sin interrumpir el crecimiento epitaxial<sup>18</sup>. Este método aprovecha la competencia química entre el Zn y el Cd: Se realizan ciclos de depósito Cd-Zn-Se y los átomos de Zn que arriban a la superficie de crecimiento substituyen parcialmente átomos de Cd previamente depositados y producen su reevaporación<sup>19,20</sup>. El grado de substitución depende de la cobertura superficial de Cd, del tiempo de exposición a Zn y de la temperatura de sustrato. Esta técnica también se ve muy promisoría para la producción de pozos cuánticos con barreras graduadas, como por ejemplo, parabólicos, triangulares, etcétera.

De la caracterización de estos pozos cuánticos se ha observado su muy alta calidad estructural y sus excelentes propiedades ópticas, dando lugar a la motivación de este trabajo con la aplicación de la técnica SPBE para realizar crecimientos controlados de pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  y mejorar la producción de pozos cuánticos en la región azul verde del espectro visible buscando que puedan ser empleados como parte activa de LED's y láseres semiconductores.

## 1.5 Objetivos

El objetivo de esta tesis es establecer un modelo para la técnica de crecimiento epitaxial por submonocapas de haces pulsados que permita conocer una relación entre la dosis aplicada de Zn y la composición de la aleación manteniendo todos los demás parámetros de crecimiento constantes. La mínima exposición a Zn (1 segundo) determinará el máximo contenido de Cd; una larga exposición a Zn determinará la cantidad de Cd que permanece químicamente estable durante el proceso. De esta forma podremos determinar el rango de composiciones que puede ser obtenido bajo ciertas condiciones fijas de crecimiento (temperatura de sustrato, flujos de las celdas, etc.). La determinación de la composición de los pozos cuánticos es realizada a través del cálculo de la emisión excitónica, que es comparada con experimentos de fotoluminiscencia a bajas temperaturas.

Debido a que el color de la emisión del pozo cuántico depende del contenido de cadmio y su espesor, la relación anterior nos permitirá producir nanoestructuras con la emisión deseada para aplicaciones específicas. Adicionalmente permitirá en otras etapas la producción de pozos cuánticos con perfiles graduados de composición, es decir, con pozos de potencial de forma arbitraria, por ejemplo una aplicación

interesante es la elaboración de pozos cuánticos con perfil parabólico en consecuencia con niveles electrónicos equidistantes.

## **1.6 Desarrollo de la tesis**

En el capítulo dos se desarrolla el marco teórico de los semiconductores II-VI, estructuras cuánticas de baja dimensionalidad y fotoluminiscencia. En el capítulo tres se muestran los detalles experimentales de las técnicas de crecimiento epitaxial, el crecimiento de las muestras y la fotoluminiscencia realizada a las muestras. El capítulo cuatro contiene resultados y discusiones de la tesis. En el cinco se escriben las conclusiones y finalmente en el seis y siete están los trabajos futuros y referencias utilizadas en esta tesis.

# CAPÍTULO 2

# MARCO TEÓRICO

En este capítulo se explican los procesos físicos involucrados en los experimentos. Se inicia con nociones de aleaciones ternarias profundizando con la de interés:  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ . Se detallan los conceptos introducidos en el capítulo uno sobre sistemas de baja dimensionalidad para concluir el capítulo explicando el proceso de caracterización óptica: fotoluminiscencia y los procesos físicos que en ella intervienen.

## 2.1 *Semiconductores II-VI, aleación ternaria $Zn_{1-x}Cd_xSe$*

### 2.1.1 Aleaciones ternarias semiconductoras

Los compuestos o aleaciones ternarias semiconductoras (que frecuentemente son llamadas aleaciones pseudo binarias o soluciones sólidas semiconductoras) se forman al combinar dos compuestos de la forma  $A^N C^{8-N}$  y  $B^N C^{8-N}$ , asumiendo cationes de la misma valencia N, originando compuestos de la forma  $A_{1-x}B_xC$  donde x representa la fracción de átomos sustitucionales B en la subred catiónica. Se asume que los cationes son distribuidos de manera aleatoria en la subred fcc respectiva. El compuesto que tiene sustitución de cationes se expresa de la forma  $A_{1-x}B_xC$  y para el caso de la sustitución de los aniones la expresión toma la forma  $AB_{1-x}C_x$ . Algunos ejemplos de compuestos ternarios de semiconductores II-VI son  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ,  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ,  $ZnS_{1-x}Se_x$ ,  $ZnS_{1-x}Te_x$ ,  $CdS_{1-x}Te_x$ . Las aplicaciones tecnológicas de las aleaciones ternarias se han desarrollado en el área de la optoelectrónica debido a su propiedad de poder variar sus principales parámetros como una función continua de la composición química x. El conocer como varía la composición tanto

teórica como experimentalmente ha mantenido a los investigadores ocupados durante varias décadas.

A través de investigaciones experimentales se ha encontrado que muchas de las propiedades físicas de las aleaciones ternarias pueden representarse como una interpolación analítica de las propiedades de los compuestos binarios. La aleación ternaria puede ser interpretada como un compuesto pseudo binario con estructura cristalina similar a sus constituyentes AC y BC.

Si con el cambio en la composición no existe un cambio en la fase cristalográfica, la constante de red  $a$  de la aleación puede ser expresada utilizando la ley de Vegard<sup>21</sup>. La ley establece la dependencia lineal entre la composición de la aleación  $x$  y la constante de red como se muestra en la ecuación (1), cabe señalar que esta expresión representa un promedio ponderado de las constantes de red de las aleaciones binarias constituyentes AC y BC.

$$a(A_{1-x}B_xC) = (1-x)a(AC) + xa(BC) = a(AC) + x[a(BC) - a(AC)] \quad (1)$$

Los efectos que conlleva el variar la composición de una aleación se estudian por medio de las propiedades ópticas del material utilizando técnicas de fotoluminiscencia,<sup>22,23</sup> y reflectancia<sup>24</sup> además de poder determinar las transiciones ópticas del material. La posibilidad de ajustar el  $E_g$  a un valor deseado hace posible obtener aleaciones semiconductoras ideales para aplicaciones específicas en dispositivos optoelectrónicos. Se han realizado numerosos experimentos para medir el ancho de banda prohibido de aleaciones ternarias semiconductoras en función de la composición,  $E_g(x)$ , los cuales han demostrado que puede ser descrito correctamente utilizando una expresión cuadrática para la composición<sup>25,26</sup> en contraste con la Ley de Vegard que es lineal.

$$E_g^{ABC}(x) = (1-x)E_g^{AC} + xE_g^{BC} - b_{ABC}x(1-x) \quad (2)$$

donde  $E_g^{AC}$  y  $E_g^{BC}$  son las bandas prohibidas de energía de los compuestos binarios y  $b$  es conocido como el parámetro de curvatura óptico (*optical bowing parameter* en inglés) el cual toma un valor positivo, por lo que  $E_g(x)$  está descrito por una parábola que abre hacia arriba. En la Figura 1.3 se han considerado los parámetros de curvatura ópticos para varios semiconductores II-VI; las bandas de energía ( $E_g(x)$ ) se grafican contra la constante de red, las líneas punteadas indican que el parámetro de curvatura es desconocido.

### 2.1.2 Aleación ternaria $Zn_{1-x}Cd_xSe$ .

En los últimos años la aleación  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  se ha vuelto de gran importancia debido a la fabricación del primer diodo láser con emisión de luz coherente emitiendo a una longitud de onda en los 490nm (verde-azul) cuya región activa estuvo formada por un pozo cuántico de  $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Se$  de 100Å de espesor confinado por barreras de  $ZnSe$ <sup>10,8</sup>. Otra característica que la hace peculiar es que su luminiscencia cubre prácticamente todo el rango del espectro visible. Desafortunadamente los problemas que presenta debido a la gran diferencia del valor de la constante de red de aproximadamente un 7% entre los compuestos binarios ( $a_{CdSe}=6.050\text{Å}$  y  $a_{ZnSe}=5.668\text{Å}$ ) produce una fuerte deformación de la red cristalina lo que induce efectos, degradando los dispositivos basados en esta aleación<sup>27</sup>. La variación de la banda prohibida de energía con respecto a la concentración en función de la temperatura es descrita por la siguiente ecuación:

$$E_g(x, T) = E_g(x=0, T)(1-x) + E_g(x=1, T)x + bx(1-x) \quad (3)$$

donde  $E_g(x=0, T)$  y  $E_g(x=1, T)$  son los valores para  $ZnSe$  y  $CdSe$  a una temperatura  $T$ . En la Figura 2.1 se muestra la variación de  $E_g$  con la composición a baja temperatura (LT) y temperatura ambiente (RT) tomando los valores de referencia<sup>28,29,30</sup> de la tabla 2.1, y el valor de  $b = 0.33$  eV, de modo que al sustituir los valores en la ecuación (3) obtenemos:

$$E_g(x)^{Zn_{1-x}Cd_xSe} = 2.820 - 1.390x + 0.350x^2 \quad (4)$$

	$E_g$ (LT) (eV)	$E_g$ (RT) (eV)	Constante de red (RT) (Å)
ZnSe	2.82	2.70	5.668
CdSe	1.77	1.66	6.050

Tabla 2.1 Valores de referencia para el  $ZnSe$  y  $CdSe$ .

La dependencia con la temperatura de esta transición se explica por la formula empírica de Varshni<sup>31</sup>

$$E_g(x, T) = E_g(x, 0) - \frac{\beta(x)T^2}{T + \gamma(x)} \quad (5)$$

en donde los parámetros  $\beta$  y  $\gamma$  dependen de la composición<sup>32</sup> de las siguiente forma:

$$\beta(x) = \beta(x=0)(1-x) + \beta(x=1)x + cx(1-x) \quad (6)$$

$$\gamma(x) = \gamma(x=0)(1-x) + \gamma(x=1)x \quad (7)$$

con  $c = -1.14 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta(x=0) = 4.77 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\beta(x=1) = 5.73 \times 10^{-4}$  eV/K,  $\gamma(x=0) = 295$ K,  $\gamma(x=1) = 65$ K se grafica la composición del  $E_g$  para dicho compuesto en la Figura 2.1. En el estudio de las propiedades ópticas de las aleaciones ternarias semiconductores se buscan cambios en la estructura electrónica de bandas en la transición de una composición a otra. Las propiedades de las transiciones ópticas con energía mayor a la energía de  $E_g$  son de particular interés ya que se pueden asignar a transiciones directas y relacionarse directamente con la estructura de bandas de la aleación. La variación de la constante de red  $a(x)$  con la concentración sigue la ley de Vegard<sup>33</sup> y al sustituir los valores de la tabla anterior obtenemos para esta aleación:

$$a(x) = 5.668 + 0.382x \quad (8)$$

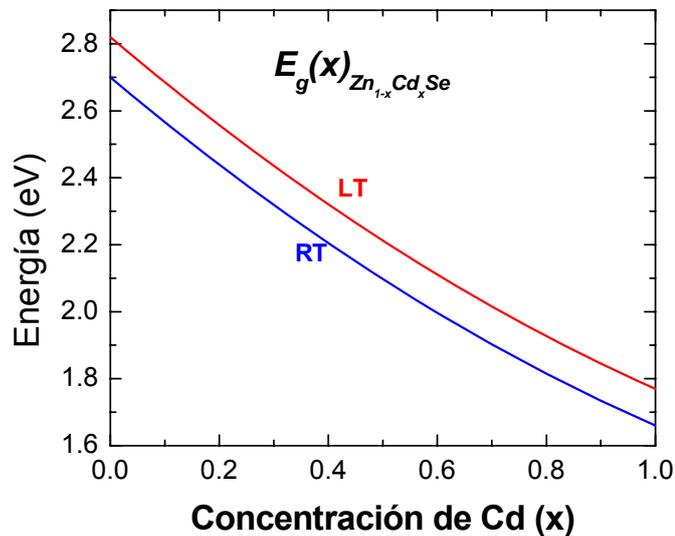


Figura 2.1 Variación de la banda prohibida de energía con respecto a la composición para la aleación ternaria semiconductor  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ .

Hasta aquí se han expuesto los elementos necesarios para comprender de manera básica los fenómenos presenta la aleación ternaria  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  en su fase Zinc-Blenda.

## 2.2 Estructuras cuánticas de baja dimensionalidad

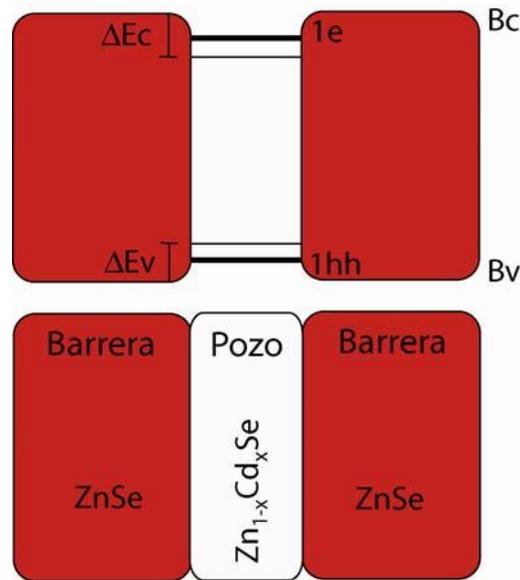
La heteroestructura cuántica más sencilla consiste de una capa simple de material A entre dos capas gruesas (entendiéndose el grosor mucho mayor que la longitud de penetración de la función de onda confinada) del material B, con un ancho de banda prohibida de B mayor que el de A y donde las discontinuidades son tales que ambos tipos de portadores están confinados en el material A, como se muestra en la Figura 2.2. Los niveles de energía en la banda de conducción se pueden calcular fácilmente en la aproximación de la función de onda envolvente<sup>34</sup>, usando el modelo de Kane<sup>35</sup> para describir los estados del electrón y del hueco de los materiales de origen A y B<sup>36</sup>. La aproximación asume 1) un potencial interfacial fuertemente localizado en la interfase entre A-B, lo que significa que en la escala de variación de la función de onda envolvente el potencial de la interfase está bien localizado en la interfase geométrica, 2) un potencial interfacial el cual no mezcla las funciones de onda en la frontera de las bandas sino que sólo las desplaza lo cual es plausible debido a las diferentes simetrías de las bandas de conducción y de valencia por lo que la función de donde del electrón toma aproximadamente la forma

$$\Psi = \sum e^{i\vec{k}_\perp \cdot \vec{r}} u_{c\vec{k}}^{A,B}(\vec{r}) \chi_n(\mathbf{z}) \quad (9)$$

donde  $\mathbf{z}$  es la dirección de crecimiento,  $\vec{k}_\perp$  es el vector de onda transversal del electrón,  $u_{c\vec{k}}^{A,B}$  es la función de Bloch en el material A o B y  $\chi_n(\mathbf{z})$  es la función de onda envolvente, determinada en buena aproximación por la ecuación de Schrödinger

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m^*(\mathbf{z})} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{z}^2} + V_c(\mathbf{z}) \right) \chi_n(\mathbf{z}) = \varepsilon_n \chi_n(\mathbf{z}) \quad (10)$$

donde  $m^*(\mathbf{z})$  es la masa efectiva del electrón del material A o B,  $V_c(\mathbf{z})$  representa el nivel de energía del mínimo de la banda de conducción y  $\varepsilon_n$  es la energía de confinamiento de los portadores.



**Figura 2.2** Estructura básica de un pozo cuántico donde la capa de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  corresponde al pozo y las de ZnSe a las barreras. Se muestra el diagrama de bandas de energía correspondiente de esta estructura y los niveles confinados  $1e$  (banda de conducción) y  $1hh$  (banda de valencia)

Las condiciones de continuidad en las interfaces son que  $\chi_n$  y  $[1/m^*(z)][\partial\chi_n(z)/\partial z]$  deben ser continuas, es necesaria la inclusión de la masa efectiva en esta última condición a diferencia de la que normalmente se toma de la derivada en los libros de texto para la conservación de la corriente de partículas.

En la aproximación de pozo infinito, la solución de la ecuación (10) es simple, ya que la función de onda debe ser cero en la capa de confinamiento B, al igual que en la heterointerface debido a las ecuaciones de continuidad. Tomando como origen de una de las interfaces la abscisa  $z$  (Figura 2.3) la solución de la ecuación (10) puede ser del tipo  $\sim \sin(n\pi z/Lw)$ ,  $n$  puede ser un entero par o impar. La energía de confinamiento es  $n^2(\pi^2\hbar^2/2m^*Lw^2)$  deducida de la ecuación (10).

La ecuación de Schrödinger en el caso del pozo cuántico finito con las condiciones de frontera mencionadas anteriormente puede ser resuelta de manera exacta obteniendo las funciones de onda y las energías.

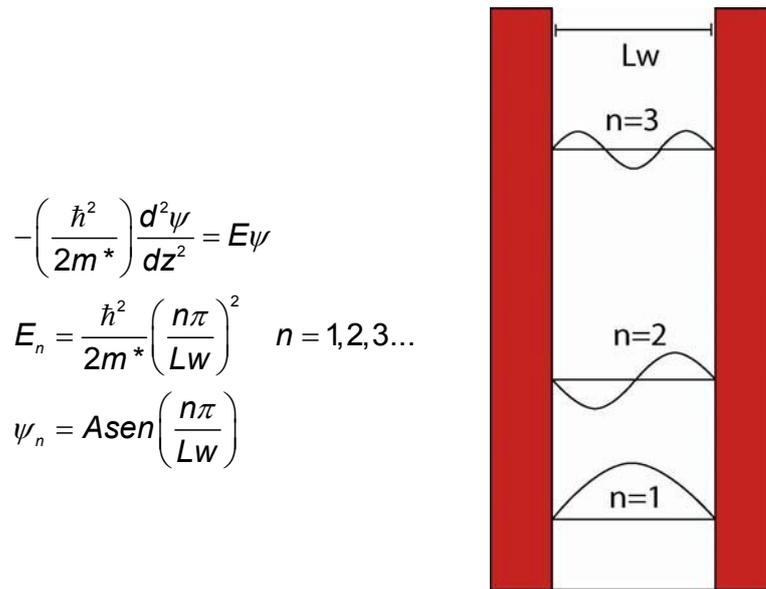


Figura 2.3 Funciones de onda y niveles de energía del pozo cuántico infinito.

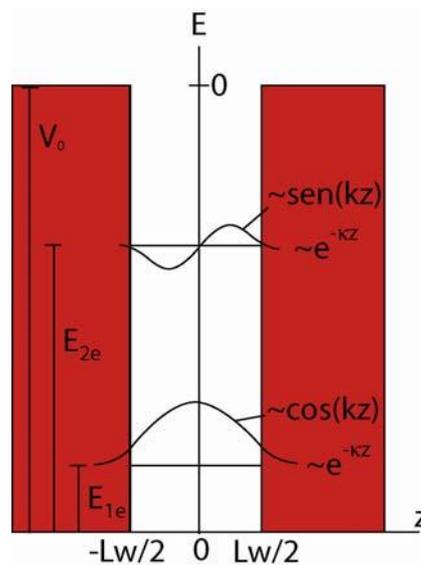


Figura 2.4 Primeros niveles de energía y funciones de onda en un pozo finito.

Debido a la simetría de inversión alrededor del centro del pozo, se coloca ahí el centro coordenado (Figura 2.4), la solución para las funciones de onda de la ecuación (10) pueden ser solamente pares o impares. Por consiguiente se pueden escribir como:

$$\chi_n(x) = \begin{cases} A \cos kz, & \text{para } |z| < Lw/2 \\ B \exp[-\kappa(z - Lw/2)], & \text{para } z > Lw/2 \\ B \exp[+\kappa(z + Lw/2)], & \text{para } z < -Lw/2 \end{cases} \quad (11)$$

O también como

$$\chi_n(x) = \begin{cases} A \operatorname{sen} kz, & \text{para } |z| < Lw/2 \\ B \exp[-\kappa(z - Lw/2)], & \text{para } z > Lw/2 \\ B \exp[+\kappa(z + Lw/2)], & \text{para } z < -Lw/2 \end{cases} \quad (12)$$

donde

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_A^*} - V_0 \quad \varepsilon_n = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m_A^*} \quad -V_0 < \varepsilon < 0 \quad (13)$$

Para la solución de la ecuación (11), las condiciones de continuidad en  $z = \pm Lw/2$  resultan en

$$\begin{aligned} A \cos(kLw/2) &= B \\ (k/m_A^*) \operatorname{sen}(kLw/2) &= \kappa B/m_B^* \end{aligned} \quad (14)$$

Con lo cual se llega a la expresión que determina los niveles de energía dentro del pozo

$$(k/m_A^*) \tan(kLw/2) = \kappa/m_B^* \quad (15)$$

de forma similar para la ecuación (12)

$$(k/m_A^*) \tan(kLw/2) = \kappa/m_B^* \quad (16)$$

Estas ecuaciones pueden ser resueltas numérica o gráficamente. Una solución sencilla de tipo gráfico se desarrolla cuando  $m_A^* \approx m_B^*$ . Usando las ecuaciones (14), (15), (16) se pueden transformar en ecuaciones implícitas en  $k$  resultando

$$\begin{aligned} \cos(kLw/2) &= k/k_0 \quad \text{para } \tan(kLw/2) > 0 \\ \operatorname{sen}(kLw/2) &= k/k_0 \quad \text{para } \tan(kLw/2) > 0 \end{aligned} \quad (17)$$

donde  $k_0^2 = 2m^*V_0/\hbar^2$ . Estas ecuaciones pueden ser visualizadas gráficamente (Figura 2.5). Siempre se tiene un estado confinado, el número de estados confinados está dado por la expresión]:

$$N = 1 + \text{Int} \left[ \left( \frac{2m_A^*V_0LW^2}{\pi^2\hbar^2} \right)^{1/2} \right] \quad (18)$$

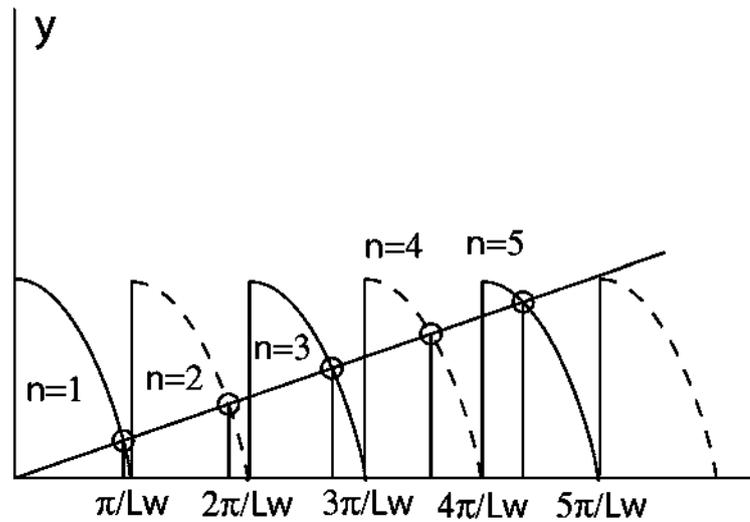
en donde  $\text{Int}[x]$  denota la parte entera de  $x$ . El límite de barreras infinitas se encuentra haciendo  $k_0 = \infty$ . Por lo que existen un número infinito de estados confinados con  $k = n\pi/Lw$ . Las soluciones son:

$$\begin{aligned} \text{par} : \quad \chi_n &\propto \cos kz & \text{con } kLw &= (2n+1)\pi \\ \text{impar} : \quad \chi_n &\propto \text{sen} kz & \text{con } kLw &= (2n)\pi \end{aligned} \quad (19)$$

Las  $\chi_n$  par e impar son las soluciones usuales para el pozo de potencial infinito en el sistema coordenado en el que  $z=0$  se localiza en una de las interfaces. Para calcular la energía de transición en un pozo cuántico semiconductor, simplemente se calculan los niveles del pozo de la banda de conducción y los de valencia, la regla de las transiciones permitidas es  $\Delta n=0$ , donde  $n$  es el número cuántico de los niveles en ambas bandas, una vez hecho esto se le suma el ancho de banda prohibida del material del pozo, resumiéndose esto en la siguiente fórmula

$$E_n = E_{ne} + E_{nhh} + E_{gQW} \quad (20)$$

donde se especifican los niveles de la banda de conducción y de valencia con el sufijo **e** y **hh** respectivamente. Este es el modelo simple para determinar los niveles de energía dentro de un pozo cuántico ideal, en pozos cuánticos reales se deben hacer varias consideraciones antes de determinar estos niveles de energía. Se debe suponer en el modelo que las interfaces son abruptas, al igual que el valor de la masa efectiva de los materiales del pozo y de la barrera. Uno de los principales problemas a considerar es el valor de la profundidad del pozo dado por la posición que ocupa la película del pozo entre las de las barreras, es decir, la determinación de la discontinuidad de las bandas de conducción y de valencia. El efecto de las tensiones o compresiones derivadas del crecimiento epitaxial y de la diferencia de las constantes de red de los diferentes materiales modifica el valor de estas discontinuidades, originando además el rompimiento de la degeneración en la banda de valencia, induciendo la separación de las bandas de huecos pesados, huecos ligeros y de spín-órbita, generando también un desplazamiento en energía respecto al material sin la influencia de tensiones o compresiones.



**Figura 2.5** Solución gráfica para la ecuación (17). Las soluciones están dadas por la intersección de la línea con pendiente  $1/k_0$  con las curvas  $y=\cos(kLw/2)$  (función de onda par) y  $y=\text{sen}(kLw/2)$  (función de onda impar).

De ahí la importancia de utilizar un modelo que permita incluir todos estos efectos, es por eso que se ha empleado la teoría desarrollada por Van de Walle<sup>37</sup> para la determinación de las discontinuidades de las bandas de valencia y conducción, necesarias para la determinación de los niveles confinados en las heteroestructuras cuánticas. La determinación de las discontinuidades de las bandas en las heteroestructura se basa en la teoría del “solid-model” el cual tiene dos aspectos principales: primeramente genera una estructura de bandas precisa y el segundo es el alineamiento de esta estructura de bandas respecto a una escala absoluta de energía. La primera parte se lleva a cabo usando cálculos funcionales de densidad descritos por pseudopotenciales ab initio sobre los materiales en el volumen. La segunda se resuelve encontrando una referencia absoluta respecto al nivel de vacío. Para esto se determina un valor promedio de las bandas de valencia ( $E_{v,av}$ ) en el punto  $\Gamma$  para cada uno de los semiconductores que forman la heterojuntura. En el trabajo de Van de Welle se dan los valores de estas energías promedio para diferentes compuestos binarios. La razón de introducir este valor promedio es debido al desacople de las bandas de valencia, el cual ocurre por esfuerzos de cizallamiento y desacople espín-órbita. Estos desplazamientos se pueden expresar fácilmente con fórmulas que rigen las bandas individuales respecto al promedio. Los valores de  $E_{v,av}$  no tienen ningún significado físico por sí mismos. Cuando no hay esfuerzos de cizallamiento presentes la banda de valencia por lo general está separada debido a efectos espín-órbita. Con el valor de desacople espín-órbita se obtiene la posición del máximo de la banda de valencia:

$$E_v = E_{v,av} + \frac{\Delta_0}{3} \quad (21)$$

el mínimo de la banda de conducción se obtiene simplemente sumando la energía de la brecha prohibida al valor obtenido para  $E_v$ . En el caso de semiconductores tipo zinc blenda, existe una degeneración en la banda de valencia en  $\Gamma$  en ausencia de esfuerzos y del desacople spín-órbita. En el citado artículo se etiquetan como  $E_{v1}$ ,  $E_{v2}$  (bandas de huecos ligeros y pesados respectivamente) y  $E_{v3}$  (banda spit-off). El promedio de estas bandas está referido como  $E_{v,av}$ . Cuando no existe la presencia de esfuerzos, el efecto spín-órbita nivela en la misma posición  $E_{v1}$  y  $E_{v2}$  respecto a  $E_{v3}$ . Los componentes de los esfuerzos de tipo biaxial proporcionan una separación adicional que interactúa con los debidos al spín-órbita para producir las posiciones finales de las bandas. Los desplazamientos producidos por los esfuerzos son proporcionales a la magnitud del esfuerzo y están bien descritas en términos de los potenciales de deformación. Para esfuerzos en la dirección [100], los desplazamientos calculados con respecto a la posición promedio  $E_{v,av}$  son:

zinc zinc

$$\begin{aligned}\Delta E_{v2} &= \frac{1}{3}\Delta_0 - \frac{1}{2}\delta E_{001} \\ \Delta E_{v1} &= -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E_{001} + \frac{1}{2}\left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_{001} + \frac{9}{4}(\delta E_{001})^2\right]^{1/2} \\ \Delta E_{v2} &= -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E_{001} - \frac{1}{2}\left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_{001} + \frac{9}{4}(\delta E_{001})^2\right]^{1/2}\end{aligned}\quad (22)$$

con

$$\delta E_{001} = 2b(\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx}) \quad (23)$$

donde  $b$  es el potencial de deformación biaxial para esfuerzos tetragonales, los valores de  $b$  se dan en el artículo para varios compuestos binarios. Los valores de  $\varepsilon_{zz}$  y de  $\varepsilon_{xx}$  (componentes del tensor de esfuerzos) se obtienen a partir de las constantes de la red de los materiales de la heterojuntura y las constantes elásticas respectivas. En el caso de compuestos ternarios  $A_{1-x}B_xC$ , se utiliza una interpolación lineal de los binarios AC y BC, dando esta aproximación muy buenos resultados.

## 2.3 Fotoluminiscencia

### 2.3.1 Fundamentos

La fotoluminiscencia es una técnica de caracterización no destructiva que consiste en analizar el espectro de la luz emitida por la muestra al ser excitada por un haz de fotones como función de la longitud de onda. La muestra es irradiada con

fotones cuya energía es mayor que la energía de la banda prohibida del material. Algunas técnicas alternativas son catodoluminiscencia, cuando la muestra es irradiada con un haz de electrones y electroluminiscencia, cuando la muestra, una unión p-n, es excitada por el paso de una corriente eléctrica. La fotoluminiscencia es una técnica óptica extensamente usada ya que en el caso de materiales de buena cristalinidad puede dar, además de otras propiedades ópticas, información directa acerca del valor de la banda prohibida  $E_g$ . En la Figura 2.6 se muestra el arreglo experimental de esta técnica.

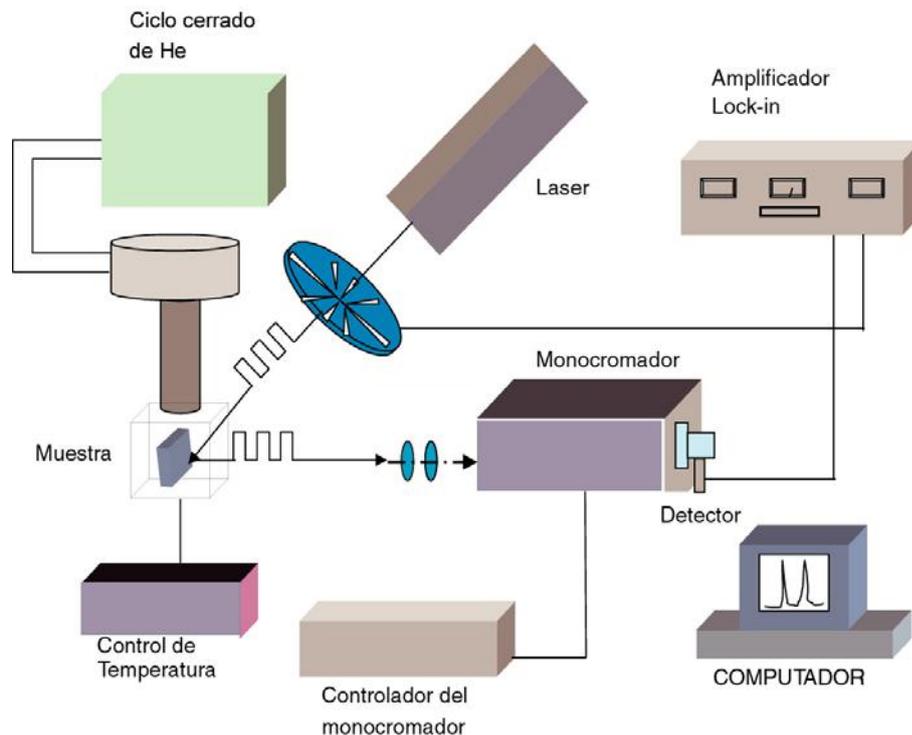


Figura 2.6 Arreglo experimental de fotoluminiscencia

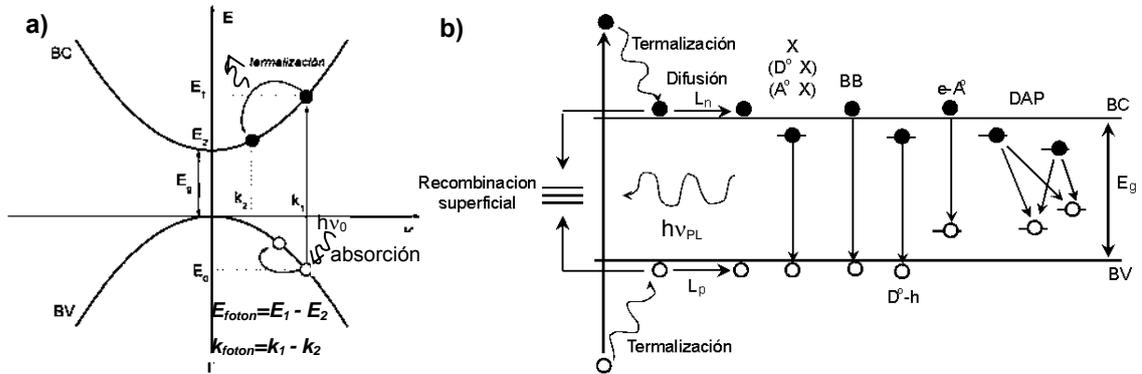
### 2.3.2 Excitones

Un análisis detallado de un espectro de fotoluminiscencia ofrece una amplia cantidad de información acerca de la calidad estructural de la muestra, niveles excitónicos y de impurezas dentro de la banda prohibida, los efectos de interferencia generalmente no afectan la determinación de la energía de la banda prohibida. Sin embargo, en muchos casos conviene más obtener el espectro a bajas temperaturas, donde las transiciones excitónicas dominan la emisión cercana a la banda prohibida. Si la energía térmica es mayor que la energía de enlace del excitón, se pueden observar las transiciones banda-banda.

Cuando la muestra es irradiada con un haz de fotones de energía  $h\nu_0 > E_g$  los fotones absorbidos llevan electrones de la banda de valencia a la banda de conducción dejando huecos en la banda de valencia, formando pares electrón-hueco por excitación óptica llamados excitones. La energía y el vector de onda deben de conservarse durante este proceso, el vector de onda del electrón después de la transición es:

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_0 \quad (3.8)$$

Como la magnitud del vector de onda del fotón es  $k_0 \sim 10^{-3} k_{BZ}$ , donde  $k_{BZ}$  es un vector de onda que va de  $\Gamma$  a cualquier frontera de la primera zona de Brillouin, el vector de onda del estado inicial y final del electrón prácticamente se mantiene constante (a menos que un proceso fonónico este involucrado) y esta transición se le llama vertical o directa. Después de la absorción del fotón, el exceso de energía  $h\nu_0 - E_g$  de los pares electrón-hueco es transferida al cristal creándose fonones, esta relajación es un proceso rápido llamado termalización y toma típicamente un tiempo de  $\tau_{rel} \sim 10^{-12}$  s para que el electrón y el hueco lleguen a su nivel de mínima energía en la banda de conducción y de valencia respectivamente. Si la recombinación de los portadores produce emisión de fotones se llama radiativa en caso contrario se le llama recombinación no radiativa. En la Figura 2.7 se representa esquemáticamente este proceso. La fotoluminiscencia es un proceso espontáneo y de la explicación anterior se puede ver que la absorción y emisión de fotones están muy relacionadas.



**Figura 2.7 Representación esquemática de los procesos básicos de un experimento de fotoluminiscencia. a) Foto-absorción y termalización de portadores. b) Representación esquemática de foto-absorción, termalización de portadores, difusión y proceso de luminiscencia. Transiciones de fotoluminiscencia. X: excitón libre,  $(D^0, X)$ ,  $(A^0, X)$ : excitón ligado, BB: banda-banda,  $e-A^0$ ,  $D^0-h$ : libre a ligado, DAP: par donador-aceptor.**

La energía de la luminiscencia que se observa debida a la recombinación del excitón (fotoluminiscencia) es:

$$E_{FL} = E_g(T) + E_{1e} + E_{1nh} - E_s \quad (24)$$

donde  $E_g(T)$  es el valor de la banda prohibida de energía en función de la temperatura,  $E_{1e}$  es la energía de confinamiento para los electrones dentro del pozo,  $E_{1hh}$  es la energía de confinamiento para los huecos ligeros y  $E_{1s}$  es la energía de enlace del excitón.

# CAPÍTULO 3

# DETALLES

# EXPERIMENTALES

En este capítulo se aborda el tema de crecimiento epitaxial el cual involucra detalles técnicos de los sistemas, equipos y aparatos utilizados en los crecimientos de las muestras semiconductoras; concluyendo la sección explicando la técnica de crecimiento epitaxial de submoncapas por haces pulsados SPBE. Las explicaciones y los detalles experimentales del crecimiento por SPBE de las muestras, la programación del sistema de crecimiento, así como los pasos técnicos involucrados para llevar a cabo la caracterización por la técnica de fotoluminiscencia se muestran en este capítulo.

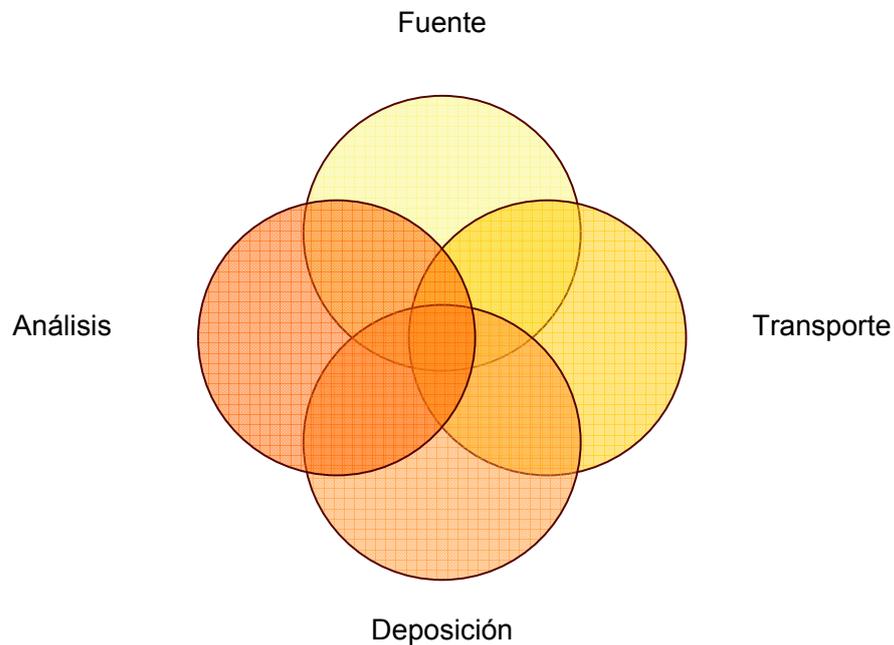
## **3.1 Técnicas de crecimiento epitaxial**

### **3.1.1 Crecimiento Epitaxial**

La palabra epitaxia proviene de los vocablos griegos “*epi*” que significa sobre, y “*taxis*”, que significa arreglo. Una capa epitaxial es aquella que al formarse toma la misma estructura cristalina del sustrato en el cual se está depositando la película, o en otro caso, es una película cuyo orden cristalino no es el mismo del sustrato pero está determinado por éste. Una película formada por el mismo material del sustrato es llamada *homoepitaxial*, en caso contrario es llamada *heteroepitaxial*. En general las películas delgadas son depositadas en materiales bulto (sustratos) para obtener propiedades que no son inherentes de los materiales composicionales del sustrato.

Durante la creación de una película intervienen cuatro procesos importantes: a) la fuente o material (que pueden encontrarse en estado sólido, líquido, vapor o gas), b) el proceso de transporte (puede ser a través del vacío, fluido o plasma), c) la deposición (involucra las condiciones del sustrato, la reactividad del material fuente - material a depositar- y la energía con que llega el material al sustrato), y finalmente d) análisis de la estructura (composición y propiedades del material). Estos cuatro procesos en el orden indicado proveen una retroalimentación para mejorar las propiedades y características buscadas en la película delgada y como resultado se tiene un ciclo que se sigue en la mayoría de los procesos de investigación que involucran el crecimiento de películas delgadas. La Figura 3.1 ilustra este ciclo.

El entender el comportamiento de los gases a escala macroscópica y molecular es fundamental para comprender el proceso de deposición por evaporación. La ley de los gases ideales, la ecuación de Knudsen, el camino libre medio de las partículas, difusión, viscosidad, conducción de calor, etcétera, son algunos de los muchos conceptos físicos involucrados en los procesos para elaborar películas delgadas. El crecimiento epitaxial involucra procesos en la superficie del sustrato como los son la adsorción de los átomos y moléculas que forman el cristal, la migración superficial y disociación de las moléculas adsorbidas, la fijación de los átomos al sustrato en sitios cristalográficos energéticamente preferentes, entre otros.



**Figura 3.1** Ciclo de los procesos que involucra el crecimiento de películas delgadas. Es importante señalar que cada proceso es igual de trascendental para el ciclo.

La interacción del flujo incidente con la superficie de crecimiento es caracterizada por su coeficiente de pegado  $s$ , definido como la razón entre el número de átomos por centímetro cuadrado que se pegan en un segundo a la superficie  $J_s$  y el flujo incidente  $J_i$  (número de átomos por  $\text{cm}^2$  que inciden por segundo sobre la superficie), es decir:

$$s = \frac{J_s}{J_i} \quad (25)$$

El coeficiente de pegado depende críticamente de la naturaleza de la interacción del haz incidente con la superficie de la película así como de la temperatura del sustrato e inclusive puede variar como función del llenado o cobertura superficial. Los elementos cuyas presiones de vapor a la temperatura de crecimiento son más bajas que la presión ejercida por el flujo incidente generalmente tienen un coeficiente de pegado cuyo valor está cerca de uno, mientras que el caso contrario se cumple para materiales con alta presión de vapor. Se puede demostrar que el flujo incidente  $J_i$ , está relacionado con la densidad de gas por:

$$J_i = \frac{1}{4} n \mathbf{v} \quad [\text{moléculas}/\text{m}^2\text{s}], \quad (26)$$

donde  $n$  es la densidad molecular del gas y  $\mathbf{v}$  la velocidad molecular promedio. La densidad molecular está expresada por la ecuación (27)

$$n = \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T} \quad [\text{moléculas}/\text{m}^3] \quad (27)$$

Donde:

$N$  – número de moléculas.

$P$  – presión

$V$  – volumen.

$k_B$  – Cte. de Boltzmann (  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K).

$T$  - Temperatura [K].

Por otro lado la velocidad molecular es obtenida de la integración de la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

$$\mathbf{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{m\pi}} \quad [\text{m/s}] \quad (28)$$

donde  $m$  es la masa molecular,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. Combinando las ecuaciones (26) y (28) se obtiene la ecuación de *Hertz-Knudsen* para el flujo incidente.

$$J_i = \frac{P}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \text{ [moléculas/m}^2\text{s]} \quad (29)$$

Esta expresión indica la dependencia entre el flujo molecular, la presión existente dentro de la celda  $P$  y la temperatura de la celda  $T$ .

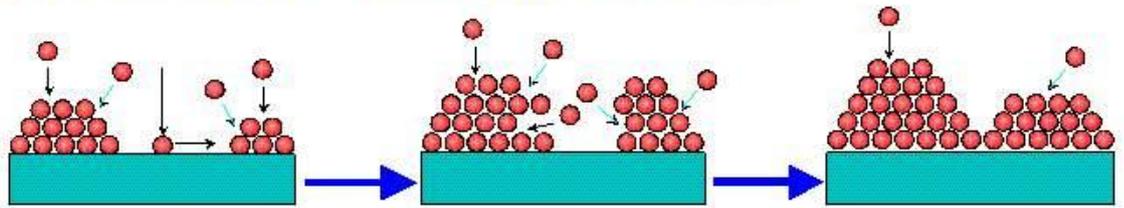
La temperatura del sustrato,  $T_s$ , para condiciones óptimas de crecimiento debe ser lo suficientemente alta para asegurar que los átomos en la superficie mantengan una movilidad adecuada para permitir que se coloquen en las posiciones de equilibrio, pero  $T_s$  no debe causar re-evaporación excesiva de los átomos incidentes. Cuando  $T_s$  es muy baja resulta un crecimiento policristalino o amorfo. Se puede considerar que existen tres modos de crecimiento epitaxial. Esos modos son esquemáticamente ilustrados en la Figura 3.2:

a) En el modelo de islas o 3D llamado modo *Volmer-Weber*<sup>38</sup>, pequeños cúmulos son formados directamente sobre la superficie del sustrato y se produce el crecimiento en islas. Esto sucede cuando los átomos o moléculas del material de la película están más fuertemente ligados entre sí que con respecto al sustrato. Este modo se presenta en sistemas de metales crecidos sobre aislantes y actualmente es muy popular debido a su empleo para el crecimiento de puntos cuánticos.

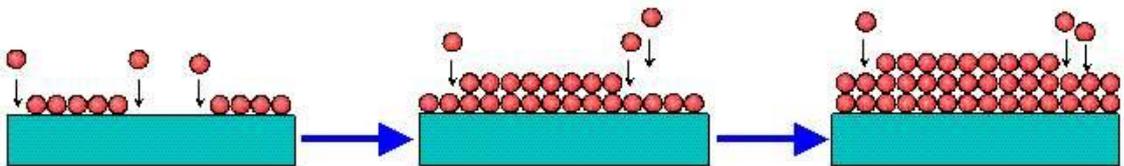
b) El modo *Frank-van der Merwe*<sup>39</sup> presenta características opuestas al modo mencionado anteriormente debido a que los átomos se ligan más fuerte al sustrato que entre ellos, los átomos depositados forman monocapas completas sobre la superficie del sustrato y el crecimiento se da en forma 2D (capa por capa).

c) El modo *Stranski-Krastanov*<sup>40</sup> es un caso intermedio entre los dos modos mencionados. Después de formar las primeras monocapas el crecimiento subsecuente de las siguientes capas es en forma de islas debido a que el desacople de red entre el sustrato y la película es grande, las primeras capas crecen de forma pseudomórfica y para liberar tensión las siguientes capas crecerán en forma de islas o 3D.

## a) Volmer-Weber: Crecimiento 3D en islas



## b) Frank-van der Merwe: Crecimiento 2D capa por capa



## c) Stranski-Krastanov: Inicia 2D y subsecuentemente 3D

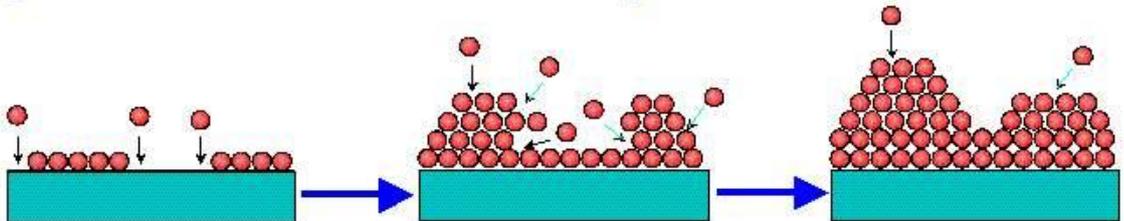
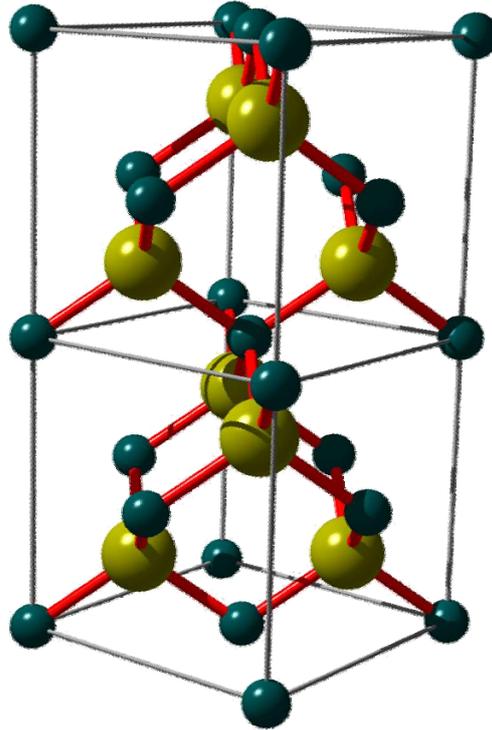


Figura 3.2 Modos de crecimiento epitaxial a) Volmer-Weber b) Frank-van der Merwe c) Stranski-Krastanov

En el crecimiento de materiales II-VI se utiliza preferentemente al GaAs en su fase cristalina Zinc-Blenda (ZB) como sustrato para el crecimiento de capas epitaxiales. Para el caso en el que se crece en este sustrato el compuesto ZnSe se produce un desacople de red de 0.27% ( $a_{\text{GaAs}}=5.653\text{\AA}$   $a_{\text{ZnSe}}=5.668\text{\AA}$ ) lo que permite un crecimiento pseudo mórfico de películas con una alta calidad estructural sobre GaAs en el plano (100) Para películas que rebasan el espesor crítico ( $h_c$ ) los esfuerzos y defectos estructurales afectan las propiedades ópticas y eléctricas del material; en general el desempeño de los dispositivos basados en ZnSe se ven afectados por este fenómeno. Las dislocaciones en la estructura cristalina comienzan a aparecer alrededor de los 900Å y aproximadamente a los 170nm la película presenta una relajación a la compresión debido a la abundante presencia de dislocaciones<sup>13</sup>. Crecimiento.

Durante el crecimiento de materiales II-VI es muy común obtener estructuras cristalinas cúbicas (zinc blenda) y hexagonales (wurzita) dependiendo de las condiciones de crecimiento. Para la presente tesis resulta de interés la estructura cúbica debido a que los crecimientos fueron realizados sobre GaAs cuyo material presenta una estructura cristalina de este tipo. La estructura zinc blenda al igual que

el diamante tiene dos subredes cúbicas centradas en las caras (FCC) pero una de ellas está formada por cationes y la otra por aniones. La celda unitaria contiene cuatro moléculas del compuesto y cada átomo tiene enlaces tetraédricos con sus vecinos más cercanos. Se tiene una secuencia de apilamiento cada tres bicapas de anión-cation (ABCABC...). En la Figura 3.3 se muestra una representación de la estructura zinc blenda.



**Figura 3.3** Representación de la estructura cristalina zinc blenda.

Para la elaboración de películas delgadas se utilizan técnicas de crecimiento como: epitaxia en fase de vapor (VPE por sus siglas en inglés *Vapor Phase Epitaxy*)<sup>41</sup>, epitaxia en fase líquida (LPE, *Liquid Phase Epitaxy*)<sup>42</sup>, depósito de vapor químico metal orgánico (MOCVD, *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*)<sup>43</sup>, y epitaxia por haces moleculares (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*)<sup>44</sup>. La más utilizada es la técnica MBE debido a su alta reproducibilidad en la fabricación de dispositivos, donde los dispositivos requieren de películas delgadas de alta cristalinidad con diferentes materiales y composiciones.

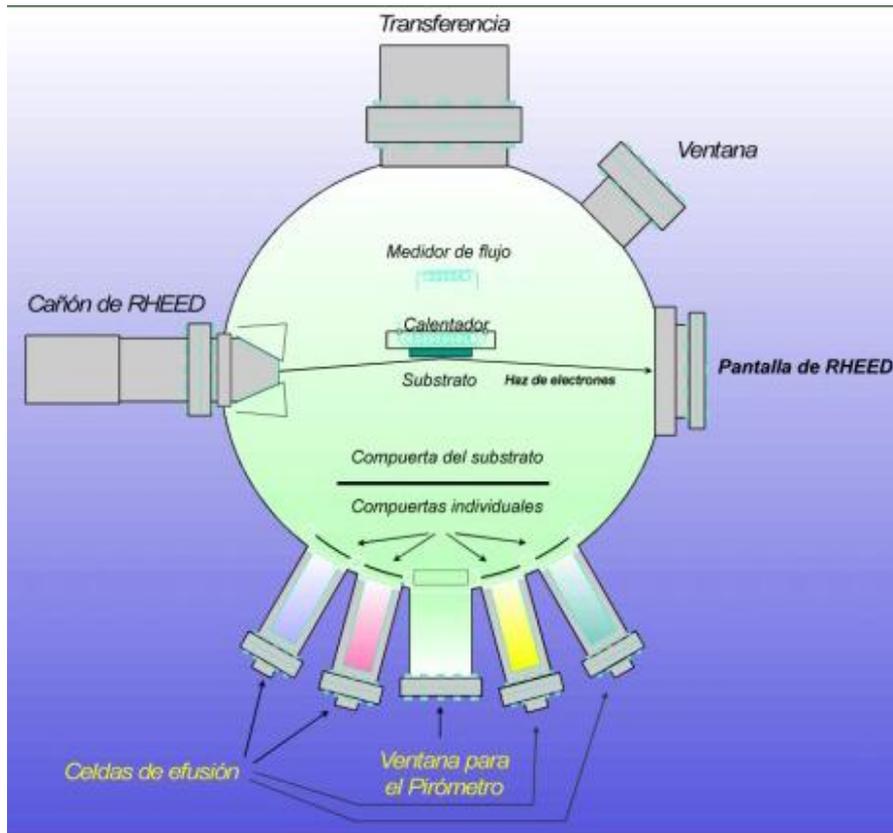
### 3.1.2 Crecimiento por epitaxia de haces moleculares

El crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*) fue desarrollado<sup>45</sup> por J. Arthur y A. Cho para crecer películas epitaxiales semiconductoras de materiales III-V. En esta técnica un flujo de haces atómicos o moleculares que provienen de una fuente inciden sobre la superficie de un sustrato que se encuentra a una temperatura  $T_s$ , realizándose en un entorno de ultra-alto vacío (UHV, por sus siglas en inglés *ultra high vacuum*) con presiones que oscilan entre  $10^{-10}$  y  $10^{-11}$  Torr. El camino libre medio de las partículas es mucho mayor que la distancia entre la fuente y el sustrato (régimen de Knudsen<sup>46</sup>), cuando la presión del entorno es  $< 10^{-4}$  Torr, pero en MBE se emplean presiones de  $10^{-9} - 10^{-11}$  Torr. La técnica controla el crecimiento de heteroestructuras con espesores del orden de monocapas y sus interfaces bien definidas son el resultado de bajas y bien controladas razones de crecimiento ( $\leq 1$  monocapa/segundo) en combinación con las interrupciones casi inmediatas del flujo molecular durante el crecimiento mediante obturadores mecánicos colocados sobre las fuentes de los haces moleculares. La temperatura del sustrato debe dar suficiente energía térmica a los átomos o moléculas que inciden sobre la superficie para promover el crecimiento capa por capa atómica y producir interfaces planas y químicamente abruptas<sup>47</sup>.

#### 3.1.2.1 Cámara de crecimiento

El crecimiento epitaxial por haces moleculares MBE es una técnica de evaporación en vacío del orden de  $\sim 10^{-11}$  Torr, que implica la utilización de equipo especializado para soportar la presión exterior provocada por el vacío en el interior del sistema y de materiales que sean poco reactivos para evitar la contaminación de las muestras. El lugar donde se realizan los cuatro procesos básicos descritos en la sección 3.1.1 (Crecimiento Epitaxial) es la cámara de crecimiento. A continuación se muestra un diagrama de dicha cámara en la Figura 3.4.

Los elementos básicos de la cámara son: las celdas de efusión de Knudsen<sup>48</sup> donde son colocados los materiales a depositar, esta celda fue desarrollada teóricamente por Knudsen (de ahí su nombre) aunque en la práctica ha sufrido pequeñas modificaciones; el manipulador con portamuestras donde se coloca el "moly", una especie de plato que lleva el sustrato; y cañón de electrones para RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) el cual es una de las herramientas más útiles que permite monitorear *in situ* el crecimiento y la calidad cristalina por medio de la difracción de electrones que pasan rasantes (de 0.5 a 2 grados) a la superficie de la película a energías de entre 5keV y 20KeV para difractar y formar un patrón en una pantalla fosforescente como se muestra en la Figura 3.5.



**Figura 3.4** Esquema de la configuración geométrica de una cámara de crecimiento para epitaxia por haces moleculares.

Se puede usar esta técnica para la calibración de razones de crecimiento, observar la remoción de óxidos en la superficie, monitorear la reconstrucción de la superficie de la muestra, obtener información de la cinética del crecimiento, etcétera. Las oscilaciones en la intensidad del patrón RHEED, principalmente el haz especular (central), pueden ser usados como una precisa, rápida y directa forma de medir razones de crecimiento en el sistema de MBE.

Cuando el crecimiento comienza sobre una superficie suavizada, la intensidad del patrón del haz especular, comienza a oscilar. La frecuencia de oscilación corresponde a la razón de crecimiento de una monocapa (una capa llena de átomos del material A=Zn,Cd y del material B=Se, por ejemplo). Cuando una capa comienza no tiene rugosidades siendo brillante el haz especular, conforme empieza a nuclear la siguiente capa, se forman islas y el haz especular disminuye su intensidad hasta que las islas coalescen formando la capa homogénea y plana por lo que el haz especular recupera su intensidad como se muestra en la Figura 3.6

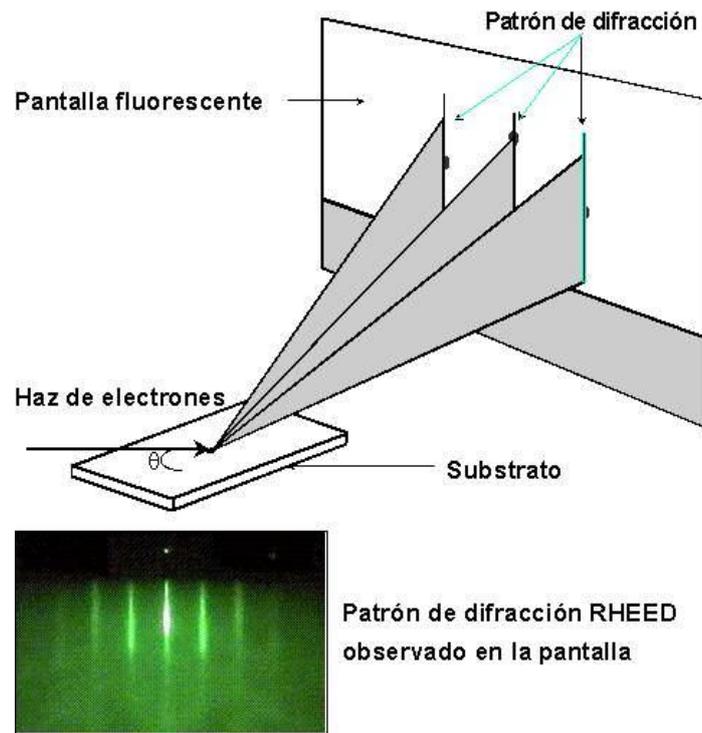


Figura 3.5 Esquema y visualización de un experimento RHEED.

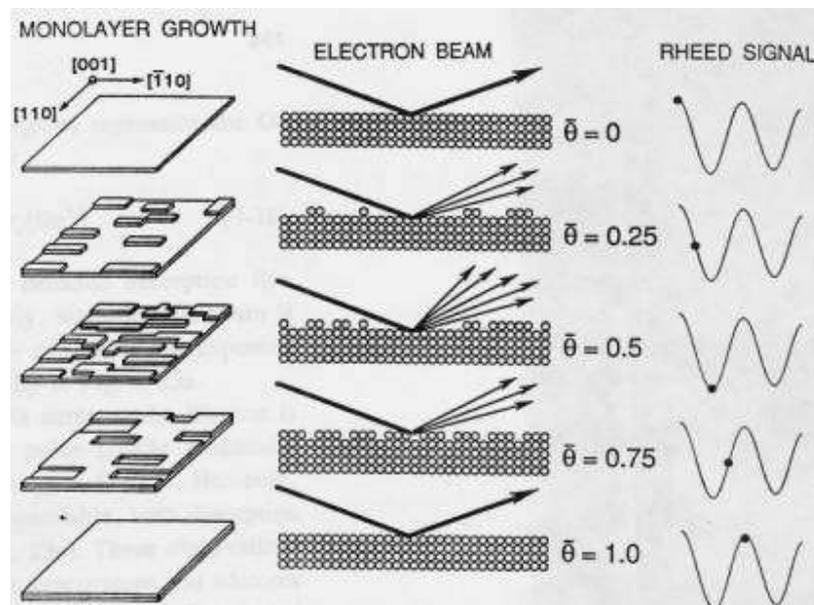
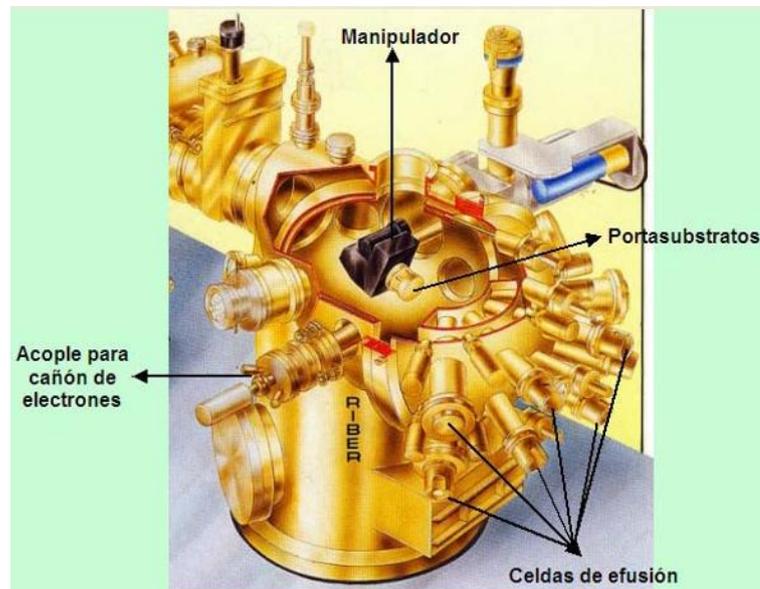


Figura 3.6 Esquema del comportamiento de la intensidad del patrón RHEED con respecto a la evolución del crecimiento de una monocapa.

En experimentos difícilmente se recobra la totalidad de la intensidad del haz especular debido a la variación en la movilidad en la superficie de los componentes moleculares depositado, efectos de carga en la superficie por los electrones del RHEED, cambios en la superficie durante el crecimiento, entre otros. El hecho de que el patrón se obtiene sin la rotación de la muestra implica que las razones de crecimiento no sean uniformes sobre la misma.

Los elementos que constituyen un sistema de crecimiento epitaxial se muestran en la Figura 3.7 donde se detallan las posiciones de las celdas de efusión, el manipulador el cañón de electrones para RHEED, y corresponden a la cámara de crecimiento (modelo RIBER 32P) con que cuenta el grupo de investigación NanoSem.

Durante un crecimiento, la temperatura de las celdas se elige de tal forma que el flujo de los vapores sea el adecuado para obtener la composición y velocidad de crecimiento requeridas. La temperatura se controla mediante parámetros PID, (proporcional-integración-derivada) y un termopar. La uniformidad en espesor y composición de las películas crecidas depende de la uniformidad de los flujos, así como de las relaciones geométricas entre el sustrato y la configuración de las celdas. Otro mecanismo que controla el crecimiento son los obturadores de las celdas de efusión que regulan la exposición del sustrato a los flujos moleculares.



**Figura 3.7 Vista de la parte interna de la cámara de crecimiento por epitaxia de haces moleculares**

Las celdas y las paredes de la cámara de son enfriadas con nitrógeno líquido para aislar térmicamente a las cada una de las celdas debido a que se encuentran a diferentes temperaturas ya que cada elemento o compuesto requiere una

temperatura distinta; además de funcionar como trampa fría para las partículas contaminantes que se encuentran dentro de la cámara.

El manipulador mostrado en la Figura 3.8 es el elemento que más se somete a esfuerzos mecánicos y térmicos, las condiciones de operación son temperaturas que van hasta los 1100° C y velocidades de rotación de 0 hasta 60 RPM. Dicha rotación asegura que las razones de crecimiento sean uniformes sobre la muestra, con lo que se tiene idealmente una rotación por monocapa crecida. Cuenta con un calentador interno compuesto por filamentos planos de tantalio diseñados para proporcionar altas temperaturas de forma uniforme, el filamento se fija mediante aislantes de nitruro de boro pirolítico (PBN). Al centro del calentador, se encuentra un termopar que mide la temperatura del sustrato de tal forma que la temperatura se mantenga estable durante el crecimiento como se ve en la Figura 3.9. Para obtener una medición más precisa de la temperatura del sustrato se utiliza un pirómetro el cual realiza una lectura de la temperatura a través de la ventana diseñada específicamente para esa función. De esta forma se logra obtener una medición más precisa de la temperatura a la cual se encuentra el sustrato durante el crecimiento ya que la precisión del pirómetro es mucho mayor que la del termopar situado al centro del calentador.

Las celdas de efusión son las generadoras de los flujos moleculares. El flujo de átomos que inciden sobre la superficie puede ser calculado conociendo las presiones de vapor y la geometría del sistema<sup>49</sup>. Idealmente la celda de efusión de Knudsen debe tener la fase de sólido y de vapor en equilibrio para calcular el flujo con precisión.

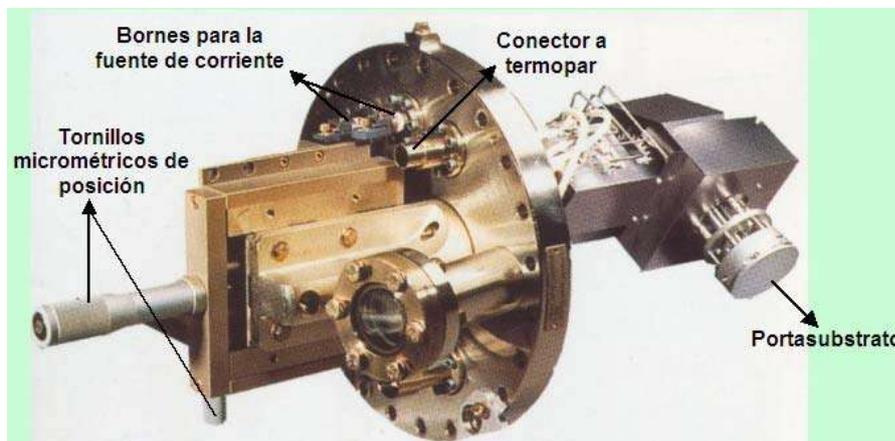


Figura 3.8 Manipulador de un sistema de crecimiento epitaxial de haces moleculares.

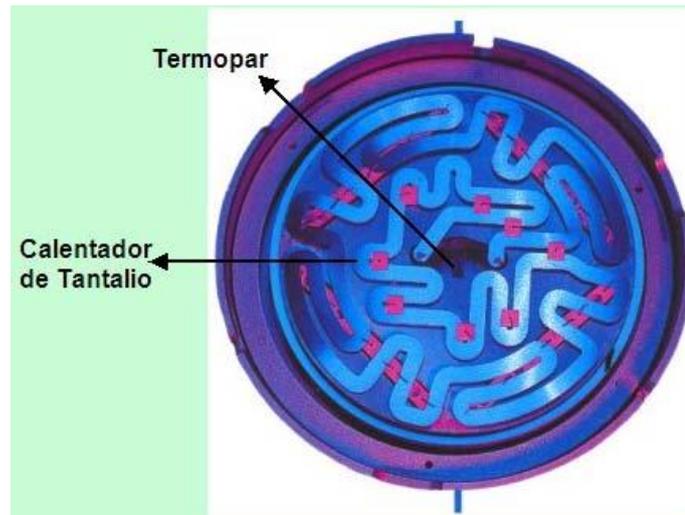


Figura 3.9 Vista de los filamentos del calentador del porta-substrato. En la parte central se observa el termopar para monitorear la temperatura y mantenerla constante durante el crecimiento.

El modelo de la celda<sup>48</sup> obedece una ley de tipo cosenoidal por lo que se espera una distribución correspondiente sobre la superficie del sustrato. La distribución angular de una celda de Knudsen se muestra en la figura 2.7.

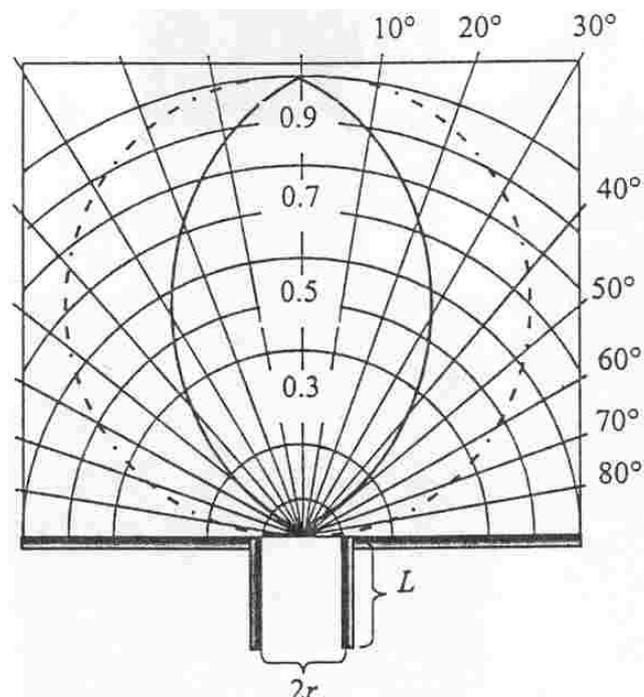


Figura 3.10 Distribución angular de los átomos o moléculas de una celda de Knudsen

Entre el nivel del material L y el radio de la celda  $r$ , existe una estrecha relación, el cambio del nivel L afecta fuertemente la distribución angular como se muestra en la Figura 3.10. Las celdas de efusión usadas en los sistemas de MBE no son celdas ideales de Knudsen ya que la salida de las celdas es grande para permitir el flujo uniforme y lograr las razones de crecimiento de acuerdo a la temperatura. El material a evaporar se coloca en el crisol de la celda y es calentado mediante una resistencia eléctrica. La lectura de la temperatura de la celda se obtiene a través de un termopar. Convencionalmente el calentador es colocado alrededor del crisol en espiral o a lo largo y es detenido por aislantes o se coloca dentro de un tubo aislante. El material con que se construye es el BN por ser un excelente refractario, resiste a ciclos de calentamiento y enfriamiento. El material refractario debe ser de alta pureza ( $> 99.9\%$ ) y debe con un contenido mínimo de oxígeno.

La exigencia de la calidad de las muestras realizadas implica el uso necesario de sistemas multicámaras, por lo que todos los movimientos dentro del equipo deben realizarse sin generar degasados de los componentes o fugas. Además de la cámara de crecimiento, existen cámaras que se encuentran interconectadas con ésta en el mismo ambiente de ultra alto vacío. Las cámaras son utilizadas para la introducción de muestras, preparación de sustratos, como medio de transporte para llevar a los sustratos a la cámara de crecimiento y otra para realizar análisis *in situ* de la muestra crecida utilizando la técnica Auger. Este sistema multicámaras es mostrado en la Figura 3.11.



**Figura 3.11** Fotografía del sistema MBE Riber 32P del grupo NanoSem empleado en nuestros crecimientos.

### 3.1.2.2 Condiciones de Vacío

El ultra-alto vacío (UHV) es un ambiente de trabajo indispensable y primordial en los laboratorios de investigación y desarrollo tecnológico, en particular en aquellos que están relacionados con la producción y caracterización de materiales así como en las industrias productoras de dispositivos semiconductores. El acero inoxidable se utiliza en los sistemas de UHV por su bajo costo y maleabilidad, aunque también se ha utilizado alternativamente aluminio.

Vacío bajo	$759 \cdot 10^{-3}$ Torr
Vacío medio	$10^{-3}$ - $10^{-5}$ Torr
Alto vacío	$10^{-6}$ - $10^{-8}$ Torr
Ultra-alto vacío	$< 10^{-9}$ Torr

**Tabla 3.1 Clasificación de los niveles de vacío.**

Actualmente el UHV es una tecnología estándar y a pesar de su relativo alto costo se puede adquirir con facilidad. La clasificación de los niveles de vacío se muestra en la Tabla 3.1 y en la Tabla 3.2 se presentan las equivalencias de unidades.

	Pascal (Newtons/m <sup>2</sup> )	Torr (mm de mercurio)	atm (atmosferas)
Pascal (Newtons/m <sup>2</sup> )	1	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$9.87 \cdot 10^{-6}$
Torr (mm de mercurio)	133	1	$1.316 \cdot 10^{-3}$
Atm (atmosferas)	$1.013 \cdot 10^5$	760	1

**Tabla 3.2 Equivalencia de unidades de presión.**

Lo esencial para obtener un crecimiento epitaxial radica en que la superficie de crecimiento debe mantenerse limpia en el estricto sentido de la palabra, por lo tanto el UHV en la cámara de crecimiento debe mantenerse tan alto como sea posible para impedir contaminación que pudiese afectar las propiedades eléctricas, morfológicas y químicas de la película e incluso inhibir la epitaxia. En condiciones de UHV el ambiente dentro de la cámara de crecimiento se puede considerar como un gas ideal. Este gas es descrito por la ecuación del gas ideal, ecuación (27), a través de parámetros de interés como son la presión, la trayectoria libre media y el flujo molecular incidente. Su densidad puede estimarse fácilmente:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T} \text{ [moléculas/m}^3\text{]} \quad (27)$$

La trayectoria libre media de las partículas (átomos, moléculas, electrones, etc) es la distancia promedio que una partícula viaja a través del espacio sin colisionar con otra partícula. La trayectoria libre media se denota por  $\lambda$  y es calculada con la ecuación (30).

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi n} d} \quad (30)$$

en donde  $d$  es el diámetro de la molécula y  $n$  es la concentración molecular de gas en el vacío.  $n$  está relacionada con la presión y la temperatura mediante la expresión (27), de estas dos ecuaciones se tiene que  $\lambda$  puede ser expresada como función de la temperatura, la presión y el diámetro de la partícula como lo muestra la ecuación (31).

$$\lambda = 3.11 \times 10^{-24} \frac{T}{P d^2} \quad (31)$$

### 3.1.3 Crecimiento por epitaxia de capas atómicas

El crecimiento epitaxial de capas atómicas (*ALE, Atomic Layer Epitaxy*) es un proceso superficial controlado para el crecimiento de películas delgadas y es considerado como un modo especial de crecimiento por MBE. ALE permite fabricar películas epitaxiales de gran calidad ya que se pueden obtener interfaces precisas, uniformidad en el espesor y reproducibilidad con gran homogeneidad. Cuando se efectúa el crecimiento por ALE, los elementos constituyentes del cristal se aplican sobre la superficie de crecimiento secuencialmente, uno a la vez, de forma cíclica, (Figura 3.12) de este modo el compuesto crece en cada ciclo una capa homogénea que puede ser completa o parcial como resultado de una absorción química. De esta forma se permite que el espesor de la película se pueda determinar contando el número de ciclos aplicados de cada uno de los elementos que constituyen al cristal.

El rasgo característico de ALE en todos los modos de operación es la saturación en cada ciclo de la cobertura superficial del sustrato o la capa donde se está depositando el sustrato, lo cual origina que el crecimiento se realice de forma aditiva. Esto implica que las reacciones de la superficie controlan el crecimiento del material. La estructura y la cobertura superficial formada en cada ciclo de ALE depende fuertemente de la reconstrucción superficial característica del material y de

la orientación de dicha superficie. Para algunos elementos II-VI, así como para III-V, se ha observado que la densidad atómica de saturación superficial es menor que una monocapa completa de cobertura superficial, lo cual hace referencia a la importancia de la reconstrucción de la superficie en el crecimiento por ALE. Ejemplos de este proceso ALE son los crecimientos de varios compuestos II-VI, como ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe y CdTe, ZnCdSe, ZnCdTe<sup>50, 51, 52, 53</sup>.

El crecimiento de ALE se basa en el uso de los elementos  $A_g$  y  $B_g$  individualmente que formaran el compuesto AB, estos elementos reaccionan con la superficie de crecimiento  $A_s$  o  $B_s$  respectivamente, en donde para crear una monocapa de A sobre la superficie  $B_s$ , ésta es expuesta a un flujo del elemento  $A_g$ :

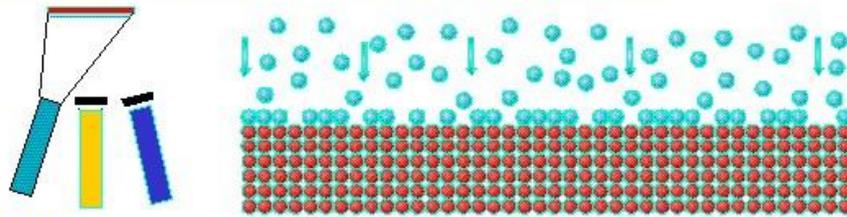


La reacción se detiene cuando la superficie  $B_s$  está completamente cubierta con  $A_s$ , lo cual significa la formación de la superficie  $A_s$ . Los requerimientos necesarios para la formación de la monocapa  $A_s$  ( $B_s$ ) son que exista suficiente cantidad del elemento  $A_g$  ( $B_g$ ) y que la condensación de  $A_g$  ( $B_g$ ) sobre la superficie  $A_s$  ( $B_s$ ) se evite, lo cual se logra escogiendo una temperatura de sustrato  $T_s$  adecuada de tal forma que la temperatura de la celda de  $A_g$  ( $B_g$ ) sea menor a  $T_s$ . Es también necesario que la superficie  $A_s$  ( $B_s$ ) formada sea estable hasta que se exponga al flujo del elemento  $B_g$ , ( $A_g$ ). Este proceso puede expresarse mediante la siguiente reacción, que representa el caso particular para la formación de la superficie  $B_s$ :

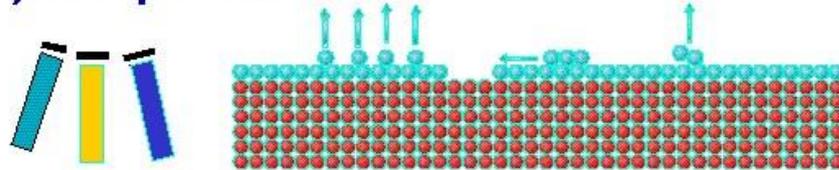


la cual establece la superficie necesaria para el próximo ciclo de cobertura superficial.

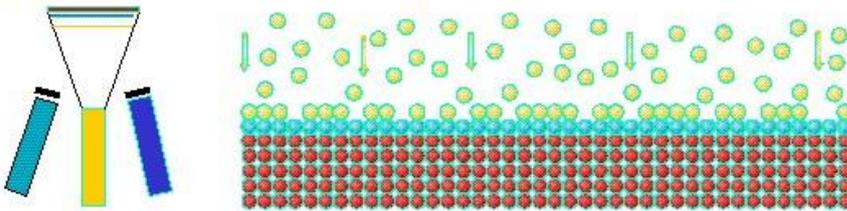
**a) Crecimiento de la capa cationica**



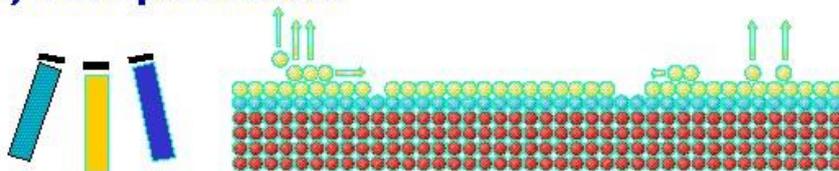
**b) Tiempo muerto**



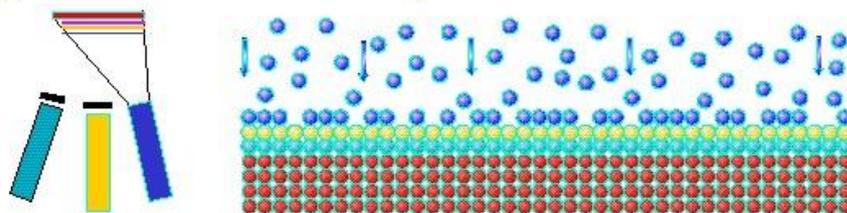
**c) Crecimiento de la capa anionica**



**d) Tiempo muerto**



**e) Crecimiento de la capa cationica**



**Figura 3.12** Secuencias básicas del proceso de crecimiento epitaxial por capas atómicas.

Un requerimiento básico para el crecimiento de una monocapa es la desorción selectiva, es decir, la razón de desorción de los átomos A de la superficie  $A_s$  formada debe ser mucho mayor que la de los átomos A de la superficie  $B_s$ . La energía de enlace de los átomos A con la superficie  $B_s$  puede ser función de la densidad de llenado y de la reconstrucción superficial de  $B_s$ . Por lo que la saturación de la reacción superficial (ecuación (33)), no necesariamente resulta en la cobertura de una monocapa completa sino en una monocapa parcial, determinada por la

reconstrucción superficial energéticamente más favorable a la temperatura empleada.

Los parámetros más importantes que rigen los mecanismos de saturación del proceso de crecimiento por ALE son la temperatura de sustrato y la reconstrucción superficial. Una cierta temperatura del sustrato es necesaria para proporcionar las energías de activación necesarias para la reacción  $A_g-B_s$  ( $B_g-A_s$ ) y para desorber el material excedente después de la formación de la monocapa. Para la caracterización del proceso de crecimiento por ALE se debe buscar una ventana para la temperatura del sustrato en la cual la cobertura puede ser de una monocapa por ciclo como se muestra en la Figura 3.13. Para cualquier material crecido por ALE, la elección de esta ventana es el factor de mayor importancia. La observación de la cobertura por ciclo como función de la temperatura da una primera indicación de los mecanismos que limitan el proceso de crecimiento por ALE. Se debe notar, que los mecanismos que limitan la saturación superficial son particulares a cada elemento, debido a la interacción  $A_g - B_s$  ( $B_g - A_s$ ). La temperatura de crecimiento necesaria para formar una monocapa por ciclo no es necesariamente la misma para cada uno de los elementos.

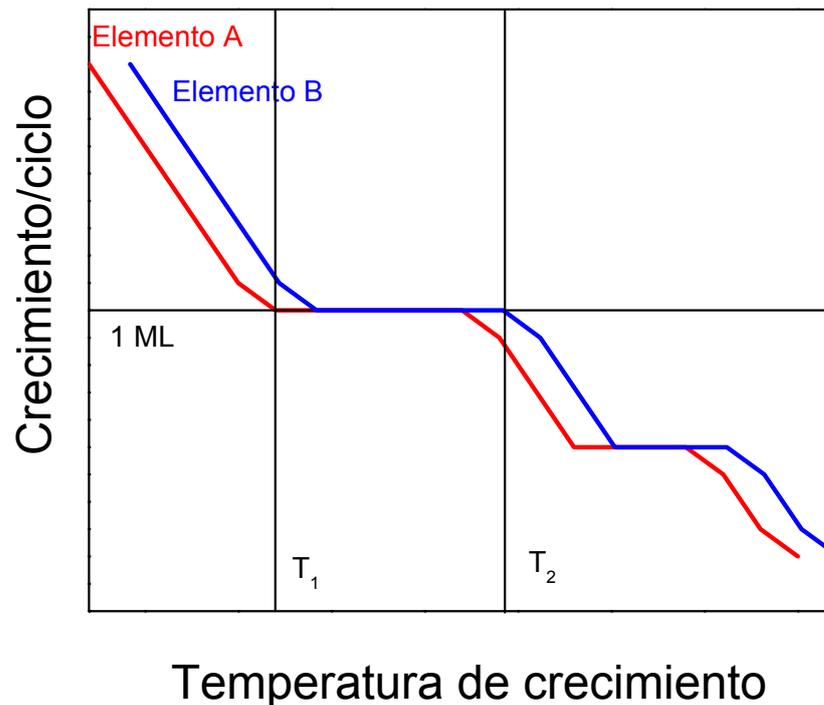


Figura 3.13 Ventanas de temperatura de crecimiento por ALE.

### 3.1.4 Crecimiento epitaxial de submoncapas por haces pulsados SPBE (submonolayer pulsed beam epitaxy)

Dentro de las técnicas de crecimiento para la fabricación de los dispositivos semiconductores la técnica más utilizada es la epitaxia por haces moleculares<sup>54</sup>. Con ésta técnica de crecimiento la composición de la aleación depende de la temperatura de las celdas de efusión de Zn y Cd debido a que la composición está en función de la razón de flujos y la temperatura del sustrato, la cual determina la razón de crecimiento. La desventaja de esta técnica radica en que si se desea crecer más de un pozo cuántico con diferentes concentraciones en el mismo sustrato el crecimiento se tiene que suspender por varios minutos, inclusive horas, cambiar las temperaturas de las celdas de efusión y con esto obtener los flujos deseados de acuerdo con la concentración buscada. Después de la calibración y estabilización de los flujos continua el proceso de crecimiento. Este proceso de cambiar la temperatura de las celdas y esperar la estabilización de los flujos respectivos se repite para cada uno de los pozos cuánticos tomando largos periodos de tiempo. El método basado en haces moleculares pulsados<sup>55</sup> permite el crecimiento de pozos cuánticos con diferente composición sin modificar las condiciones de crecimiento y crecer varios pozos sobre el mismo sustrato sin interrumpir el proceso de crecimiento. El método se basa en el hecho de que el enlace entre el Zn y el Se es más fuerte que el enlace entre el Cd y el Se y la interacción química entre los átomos superficiales de Cd con los átomos de Zn incidentes provoca la sustitución de los átomos de Cd por átomos de Zn<sup>56, 57, 58</sup>.

El crecimiento por SPBE consiste en realizar ciclos de Cd-Zn-Se, limitando el tiempo de exposición al flujo de Cd de tal forma que la superficie puede ser total o parcialmente cubierta con Cd. Cuando la superficie termina en Zn o Cd la reconstrucción observada es una  $c(2 \times 2)$  aunque se ha reportado y también este grupo ha reportado una reconstrucción  $(2 \times 1)$  la cual está en función de la temperatura de crecimiento<sup>59</sup>. Cuando la superficie termina en Se la reconstrucción es  $(2 \times 1)$ . Si el crecimiento por ALE se realiza dentro de un rango de temperatura de crecimiento de  $260^{\circ}\text{C}$  a  $290^{\circ}\text{C}$  la cobertura superficial de saturación en cada ciclo de Cd y Zn será de  $\Theta = \frac{1}{2}$  de la capa atómica (solo ocupan la mitad de los espacios permitidos de la capa atómica). Cuando la superficie de crecimiento se expone al flujo de Se la cobertura superficial será  $\Theta_{\text{Se}} = 1$  capa atómica<sup>56, 57, 58, 60, 61, 62, 63, 64</sup>. De esta forma cada dos ciclos de SPBE formarán media monocapa ( $1\text{ML} = \frac{1}{2}a_{\text{ZnCdSe}}$ ) ya que durante el segundo ciclo cuando se aplica el flujo del Cd-Zn la cobertura de esta llega a ser  $\Theta = 1$ . Durante el crecimiento por SPBE el sustrato se expone alternadamente a los flujos de cada uno de los elementos que componen el pozo cuántico empezando con el Cd, después de un tiempo de exposición se cierra la celda dejando un tiempo de interrupción del crecimiento (tiempo muerto) para después abrir la celda de Zn por su respectivo tiempo de exposición, posteriormente se cierra la celda de Zn dejando el tiempo muerto correspondiente y a continuación se abre la celda de Se por un tiempo determinado. Esta secuencia de exposición de

la superficie de crecimiento a cada uno de los flujos de los elementos respectivos componen un ciclo.

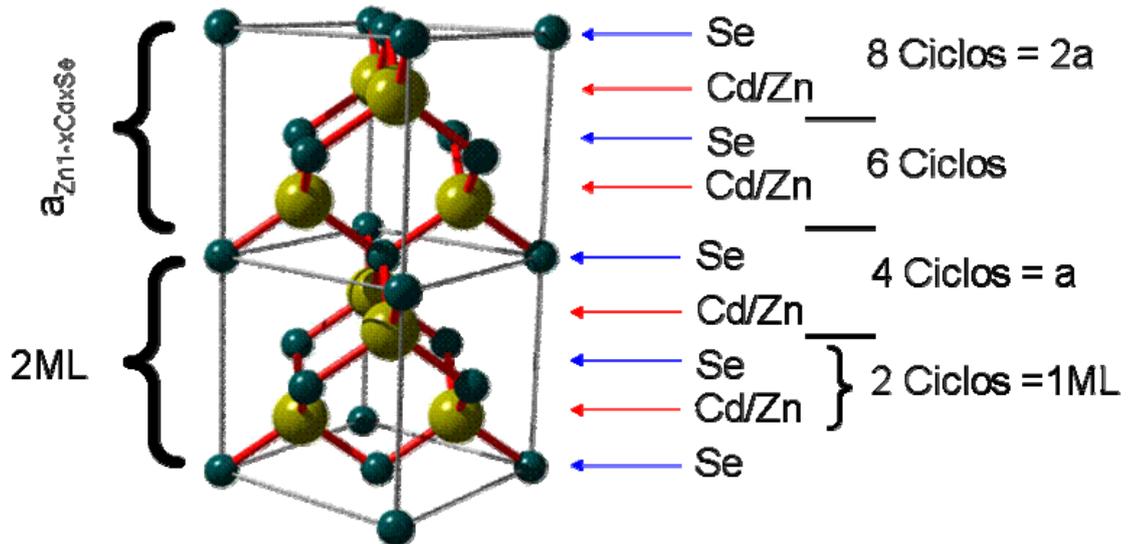
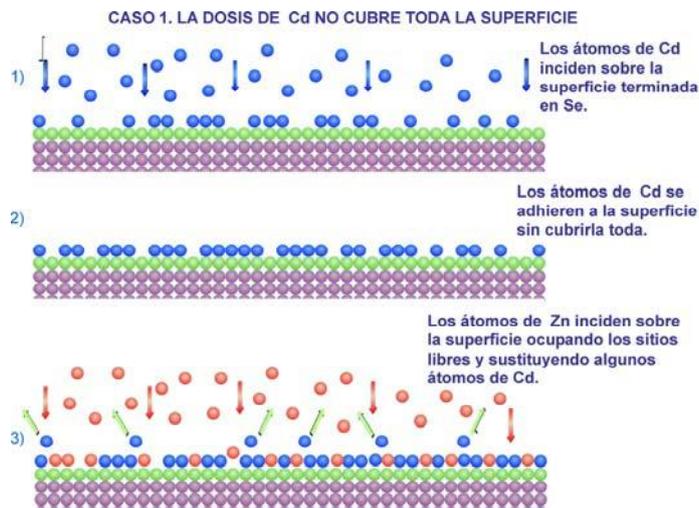


Figura 3.14 Representación del crecimiento por SPBE. Se muestran cuatro ciclos que forman dos monocapas del compuesto  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  en la fase cristalográfica ZB.

El proceso que determina la composición  $x$  de la aleación  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  es la sustitución de Zn por Cd, el cual depende de la cobertura inicial de Cd así como el tiempo de exposición al flujo de Zn. Cuando los átomos de Zn inciden sobre la superficie de Cd se llevan a cabo dos procesos que dependen de la cobertura superficial del Cd: 1) Si la cobertura de Cd  $\Theta < 0.5$  ML, el Zn incidente llenará los sitios libres en la red y sustituirá algunos átomos de Cd, 2) si la cobertura de Cd  $\Theta = 0.5$  ML los átomos de Zn incidentes sustituirán a los átomos de Cd. La Figura 3.15 representa ambos casos.



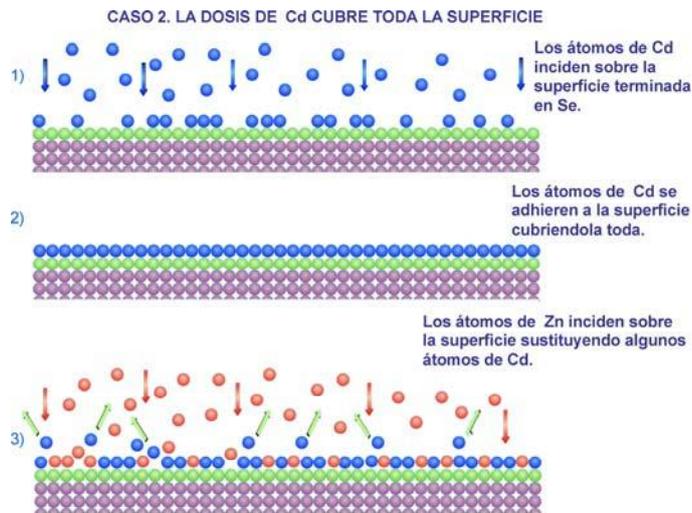


Figura 3.15 Cobertura superficial del Cd en función de la dosis.

### 3.2 Crecimiento de las muestras

Para la preparación de cualquier crecimiento dentro del MBE Riber 32P es necesario establecer condiciones mínimas de control termodinámico, séptico, mecánico, etcétera, para poder realizar un crecimiento que pueda ser repetible. Las termoresistencias y los obturadores que abren y cierran para permitir u obstruir el flujo del vapor de cada celda de fusión son controladas y monitoreadas por el sistema mostrado en la Figura 3.16. Para establecer la programación de la apertura de las celdas de efusión y el tiempo que permanecerán abiertas se utiliza la computadora que aparece del lado izquierdo de la Figura 3.16. La temperatura en las celdas es censada con termopares que alimentan de señal al sistema que controla al MBE para después ser mostrada al operador a través de una gráfica en tiempo real como lo muestra la Figura 3.17. El sistema cuenta con ocho celdas y contienen ZnCl, Cd, ZnS, CdTe, Te, Zn, Se e In respectivamente. La temperatura de las celdas debe ser ajustada antes de iniciar su crecimiento y monitoreada durante todo el mismo ya que una pequeña variación en un grado centígrado o menos puede hacer que la presión de evaporación varíe considerablemente. Cuando la temperatura de una celda es modificada desde el control del sistema MBE la variación de la misma dentro de la celda no ocurre linealmente sino que tiende a oscilar por arriba o por debajo de la temperatura previamente establecida ya que el sistema al mandar la primera señal, este aumenta el amperaje que circula por la resistencia elevando la temperatura de la celda y el termopar recoge la información, cuando éste detecta que la celda ha alcanzado la temperatura deseada el sistema disminuye el amperaje suministrado a la termo resistencia de la celda, mientras la resistencia se enfría la temperatura de la celda sigue elevándose.

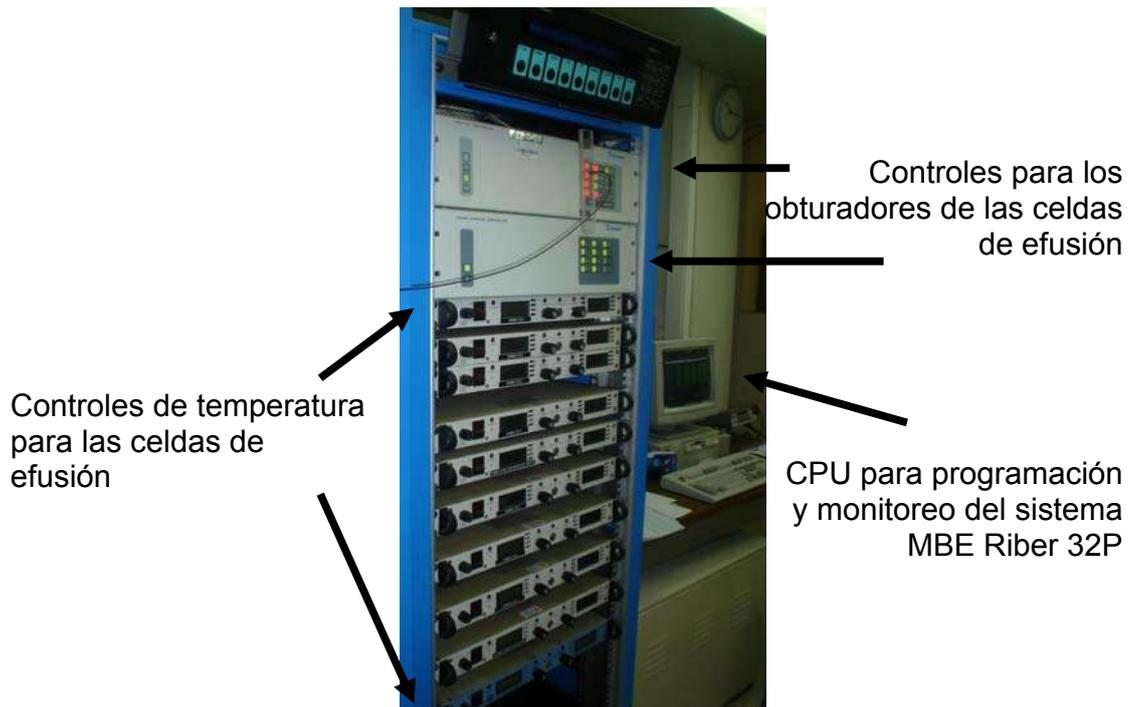


Figura 3.16 Controles de temperatura y obturadores para las celdas de efusión del sistema MBE Riber 32P

Este proceso sucede de manera similar para cuando la temperatura pasa por debajo de la programada dando lugar a las oscilaciones térmicas mencionadas lográndose la estabilidad en la celda de efusión después de un largo periodo de oscilaciones.

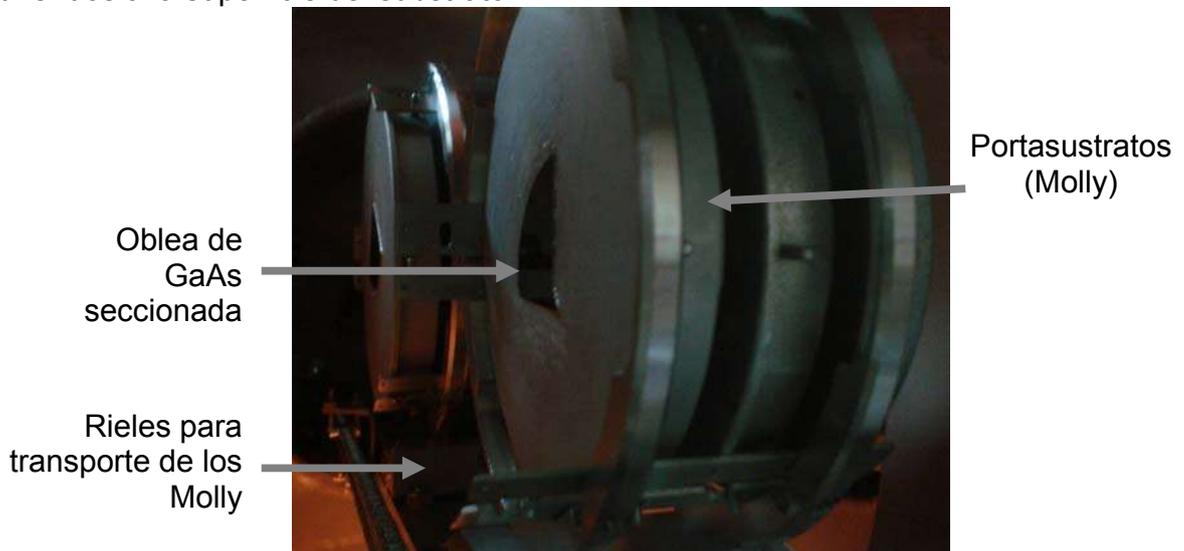


Figura 3.17 Monitoreo de la temperatura para las diez celdas de efusión del sistema MBE Riber 32P del NanoSem

### 3.2.1 Preparación del Sustrato

Para poder obtener exitosamente dispositivos semiconductores de alta pureza y calidad cristalina es necesario iniciar cualquier proceso epitaxial con un sustrato de alta calidad. En este trabajo utilizamos obleas de GaAs (001) sin dopar con un EDP de  $10^3/\text{cm}^2$ . Los sustratos fueron limpiados químicamente con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (3:1:1) a  $60^\circ\text{C}$  durante 90 segundos, posteriormente fueron bañados en un flujo constante de agua desionizada ( $10^8 \text{ M}\Omega$ ) durante 15 minutos y secado con un flujo de  $\text{N}_2$ . Las obleas de GaAs son seccionadas en cuatro partes para que sean aprovechadas al máximo, posteriormente son montadas en bloques de molibdeno ("Moly") y adheridos a la superficie del portasustratos utilizando Indio como pegamento y cargados en los rieles de la cámara de introducción del sistema MBE Riber 32P como lo muestra la Figura 3.18.

El proceso de degasado de la cámara de crecimiento se realiza antes de introducir el sustrato a la cámara de crecimiento, elevando la temperatura de la termo resistencia que se encuentra en la base del portasustratos a aproximadamente  $350^\circ\text{C}$  durante 10 minutos para evaporar posibles contaminantes que puedan estar adheridos a la superficie de la cámara. Al finalizar este degasado se inserta el sustrato a la cámara de crecimiento donde inicia el proceso de desoxidación que consiste en calentar la muestra dentro de la cámara de ultra alto vacío (UHV) a una temperatura tal que alcance la sublimación de los óxidos y compuestos que estén adheridos a la superficie del sustrato.



**Figura 3.18** Sección de una oblea de GaAs montada sobre el portasustratos (Molly) dentro de la cámara de inserción del MBE Riber 32P.

Durante el proceso de desoxidación se pierde parte del arsénico, volviéndose rugosa la superficie del sustrato, por lo que se debe realizar un proceso de

calentamiento gradual, para así evitar al mínimo la pérdida del arsénico. Los sustratos alcanzan una temperatura máxima de entre 540°C a 560°C la cual se obtiene de manera arbitraria al ser controlada por el sistema MBE que obedece a un programa previamente elaborado en base a resultados de las investigaciones realizadas por el mismo grupo NanoSem<sup>65</sup>. El monitoreo del proceso de desoxidación se realiza *in-situ* mediante la técnica RHEED para asegurar la óptima calidad de la superficie donde se crecerán las estructuras cuánticas.

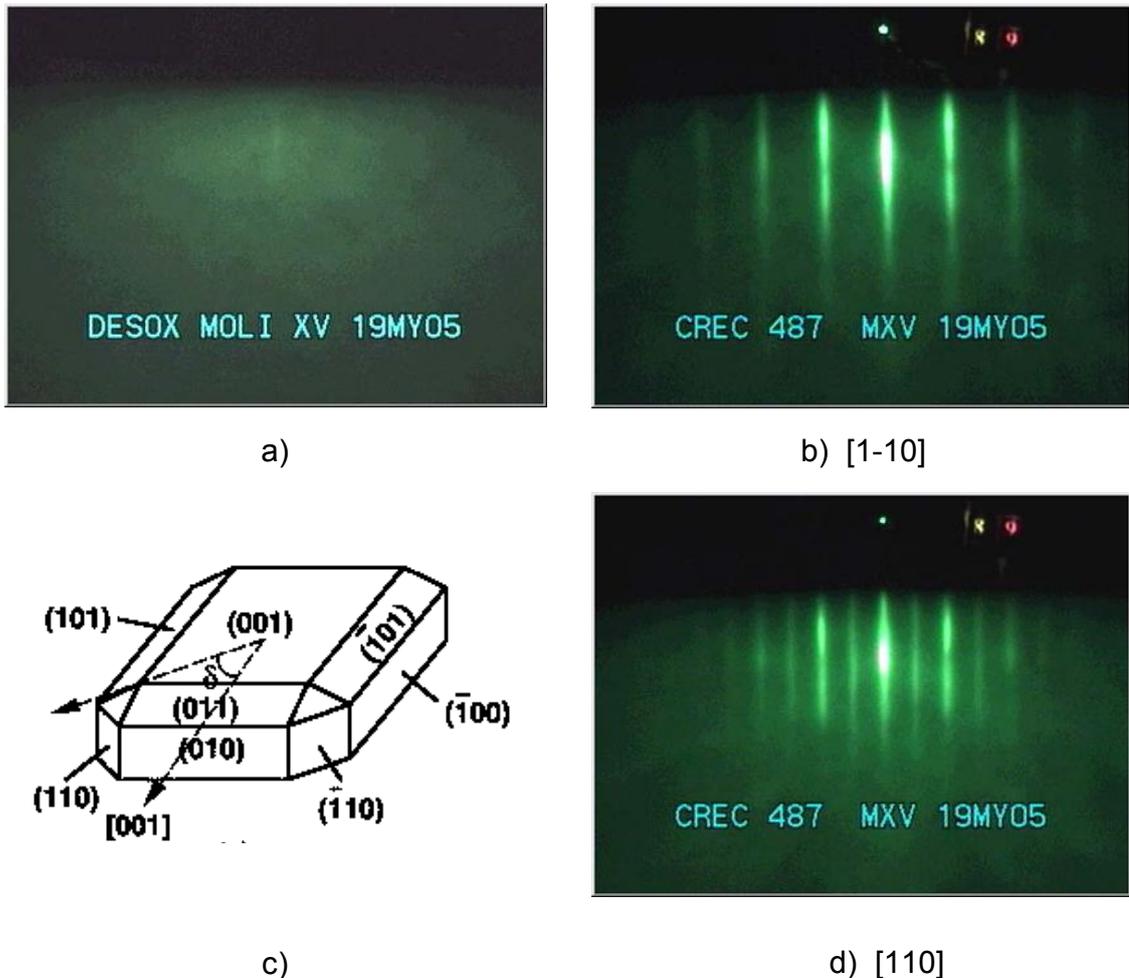


Figura 3.19 Proceso de desoxidación de los sustratos monitoreados *in-situ* mediante RHEED.

En la Figura 3.19 se muestra el monitoreo del proceso de desoxidación *in-situ* por RHEED en donde en la imagen a) se observa que la dispersión del haz de electrones incidente sobre el sustrato antes de iniciar el calentamiento genera un patrón de difracción difuso indicando la ausencia de una superficie cristalina. Las imágenes b) y d) corresponden a patrones tomados al finalizar el proceso de desoxidación de la muestra C487 observándose patrones de difracción bien definidos

en las direcciones [1-10] y [110] típicas de una estructura cristalina ZB de alta calidad.

### 3.2.2 Capa Colchón

Después de haberse realizado el proceso de desoxidación del sustrato, se crece una capa colchón o capa "buffer" de ZnSe crecida por MBE con una hora de duración lo que es aproximadamente  $0.5\mu$  de espesor para cada una de las muestras. Esta capa permite asegurar una alta calidad cristalina en la superficie de la película, reduce al mínimo los defectos del sustrato además de obtener una película relajada de tensiones. La constante de red del GaAs es de  $5.653\text{\AA}$  y la del ZnSe de  $5.688\text{\AA}$  por lo que el espesor crítico de la capa de ZnSe sobre GaAs donde se relajan las tensiones se encuentra alrededor de los  $1700\text{\AA}$ , de tal manera que al crecer un colchón con un espesor mucho mayor al crítico, se está asegurando que la barrera (ZnSe) se encuentra totalmente relajada. En la última etapa del crecimiento del buffer se suaviza aún más la capa realizando un crecimiento capa por capa (ALE) de ZnSe para asegurar una superficie lo más plana posible y con el menor número de defectos.

### 3.2.3 Parámetros de Crecimiento por S.P.B.E.

Debido a las características del crecimiento por SPBE los parámetros más importantes durante este proceso y que influyen de forma definitiva en el control de la dosis de Zn aplicada en cada ciclo, y por lo tanto en la concentración final de cada pozo es la presión del flujo de Zn, la temperatura del sustrato y el tiempo de exposición al Zn, es decir, el intervalo de tiempo que el obturador de la celda de Zn se mantiene abierto. La temperatura del sustrato se fija al inicio de los crecimientos en un corto margen alrededor de los  $275^{\circ}\text{C}$  para las tres muestras (C488, C500 y C503), la cual disminuye durante el crecimiento debido a la adhesión de capas atómicas lo que implica el aumento de la masa de la muestra obligando a realizar ajustes en la temperatura del calentador del portasustratos en etapas del crecimiento que lo permitan. La presión del flujo de la celda de Zn es ajustada al inicio del SPBE alrededor de  $5.0 \times 10^{-7}$  Torr, para el Cd se tiene un valor de  $1.5 \times 10^{-6}$ , los que al igual que el caso de la temperatura del sustrato tiene estar monitoreados durante el crecimiento y si es necesario ajustarlos para asegurar condiciones similares para todos los pozos crecidos durante el experimento.

### 3.2.3.1 Crecimiento de la muestra C488

Las características principales de esta muestra radican en la composición de los pozos así como en el espesor de las barreras (seis minutos por MBE finalizando con un suavizado por ALE de seis ciclos, es decir tres monocapas de ZnSe para garantizar una superficie plana en la terminación de cada barrera) con un ancho aproximado de 500Å. El crecimiento inicia, tomando como referencia la parte inferior de la Figura 3.20, con los tres pozos cuánticos rectangulares de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ : QW1\_C488, QW2\_C488 y QW3\_C488 teniendo tiempos de exposición al Zn de 1 segundo, 8 segundos y 24 segundos respectivamente con barreras intercaladas y finalizando con una tapa de ZnSe crecida durante siete minutos por MBE. La Figura 3.20 presenta el diagrama de la estructura física de la muestra (lado izquierdo) y su diagrama de potencial (lado derecho).

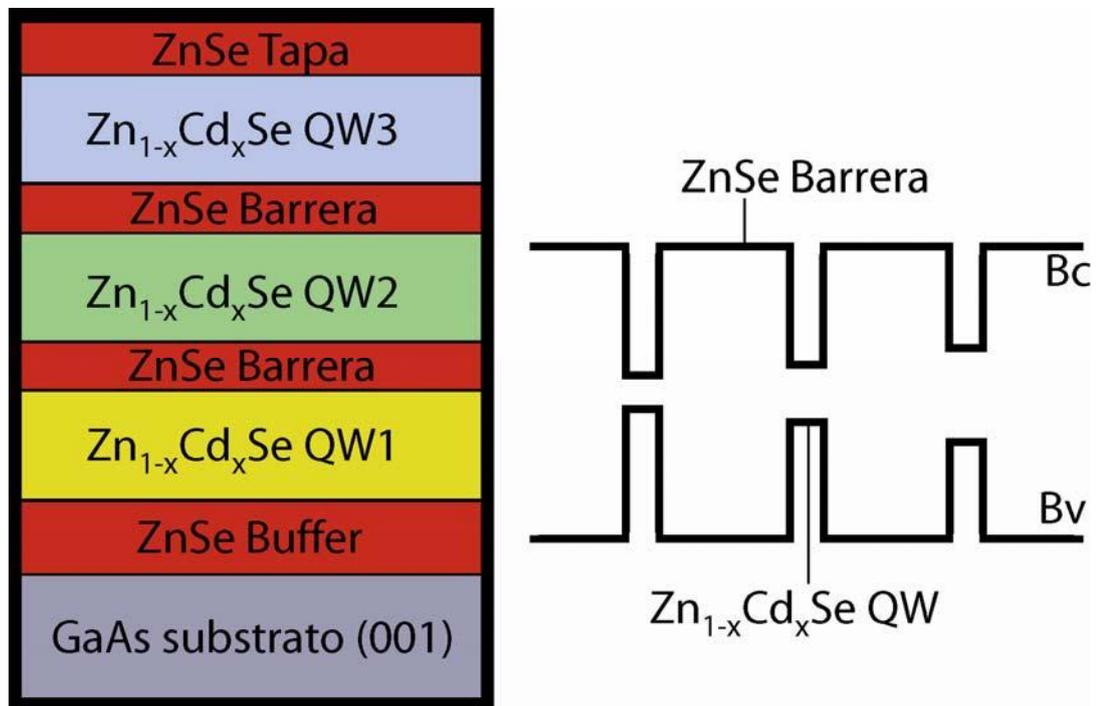


Figura 3.20 Esquema físico (izquierda) y diagrama de potencial (derecha) de las muestras C488, C500 y C503.

Las variaciones de la temperatura del sustrato y la presión del flujo de Zn registradas antes del crecimiento de cada pozo cuántico así como el tiempo de exposición al Zn para cada pozo durante el crecimiento C488 se muestran en la siguiente tabla (el orden del crecimiento es ascendente aunque en la tabla se muestra descendente para ser consistente con la Figura 3.20):

	$T_{SUST}(^{\circ}C)$	$P_{ZN}(Torr)$	$T_{ZN}(\text{Segundos})$
Al final del crecim.	270°	$5.9 \times 10^{-7}$	n/a
QW3_C488	270°	$5.9 \times 10^{-7}$	24 seg
QW2_C488	268°	$5.4 \times 10^{-7}$	8 seg
QW1_C488	271°	$5.0 \times 10^{-7}$	1 seg

**Tabla 3.3 Registro de los datos tomados durante el crecimiento C488.**

El monitoreo *in situ* realizado por RHEED del crecimiento después de haber crecido la capa colchón se muestra en la parte superior de la Figura 3.21 y el patrón de difracción de la tapa es mostrado en parte superior de la misma figura, donde se puede observar el alto contraste y la perfecta definición de la difracción de los electrones asegurando una excelente calidad cristalina en las muestra.

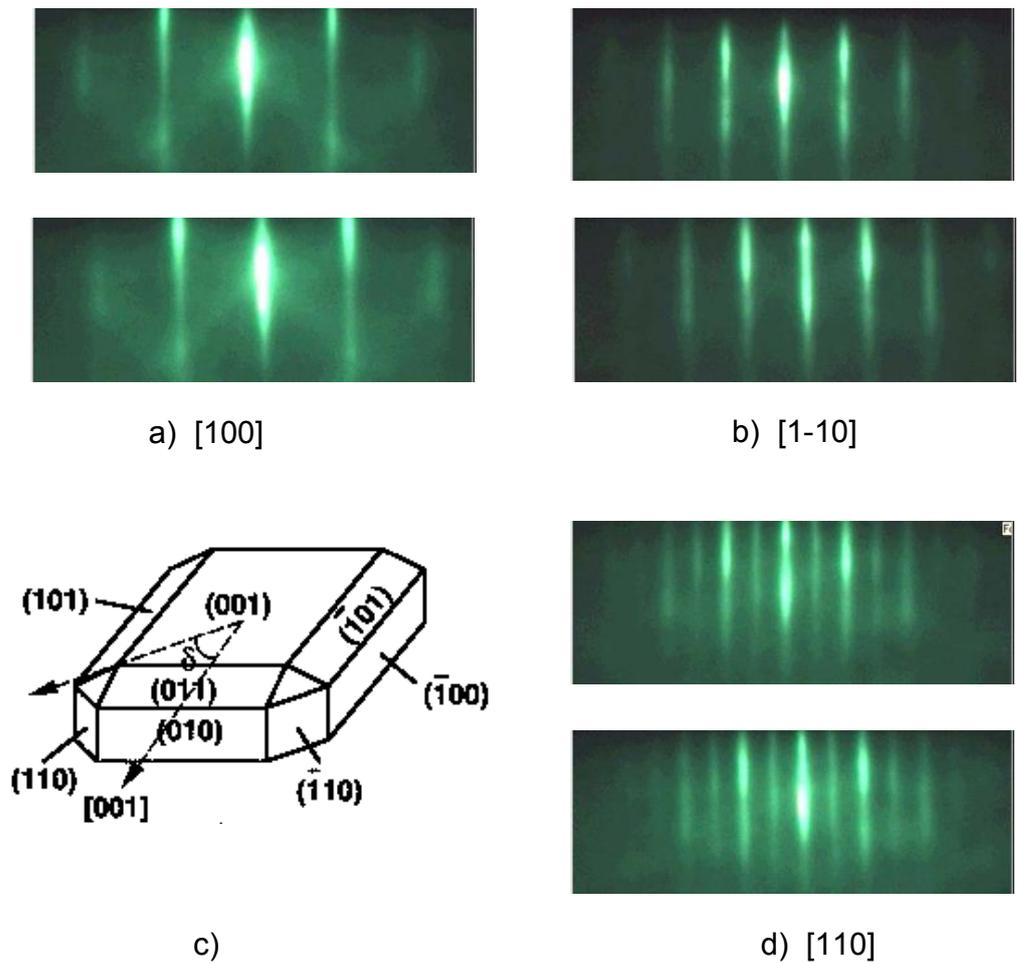


Figura 3.21 Patrón de difracción RHEED de la capa colchón (imágenes inferiores) y de la tapa (imágenes superiores) bajo flujo de Se donde se observa la reconstrucción (2x1) de la muestra C488.

### 3.2.3.2 Crecimiento de la muestra C500

Para esta muestra se repite la configuración de las barreras con un ancho aproximado de 500Å. El crecimiento tiene la misma estructura que la mostrada en la Figura 3.20 con los tres pozos cuánticos rectangulares de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ : QW1\_C500, QW2\_C500 y QW3\_C500 y tiempos de exposición de 4, 8 y 28 segundos al Zn respectivamente y finalizando con una tapa de ZnSe de siete minutos por MBE. Las variaciones de la temperatura del sustrato y la presión del flujo de Zn registradas antes del crecimiento de cada pozo cuántico así como el tiempo de exposición al Zn para cada pozo durante el crecimiento C500 se muestran en la siguiente tabla:

	$T_{SUST}(^{\circ}C)$	$P_{ZN}(Torr)$	$T_{ZN}(\text{Segundos})$
Al final del crecim.	269°	$4.9 \times 10^{-7}$	n/a
QW3_C500	268°	$5.0 \times 10^{-7}$	28 seg
QW2_C500	267°	$5.0 \times 10^{-7}$	8 seg
QW1_C500	269°	$5.3 \times 10^{-7}$	4 seg

Tabla 3.4 Registro de los datos tomados durante el crecimiento C500.

El monitoreo *in situ* realizado por RHEED del crecimiento se muestra en la Figura 3.22 donde se puede observar el alto contraste y la buena definición de la difracción de los electrones asegurando una excelente calidad cristalina en las muestra.

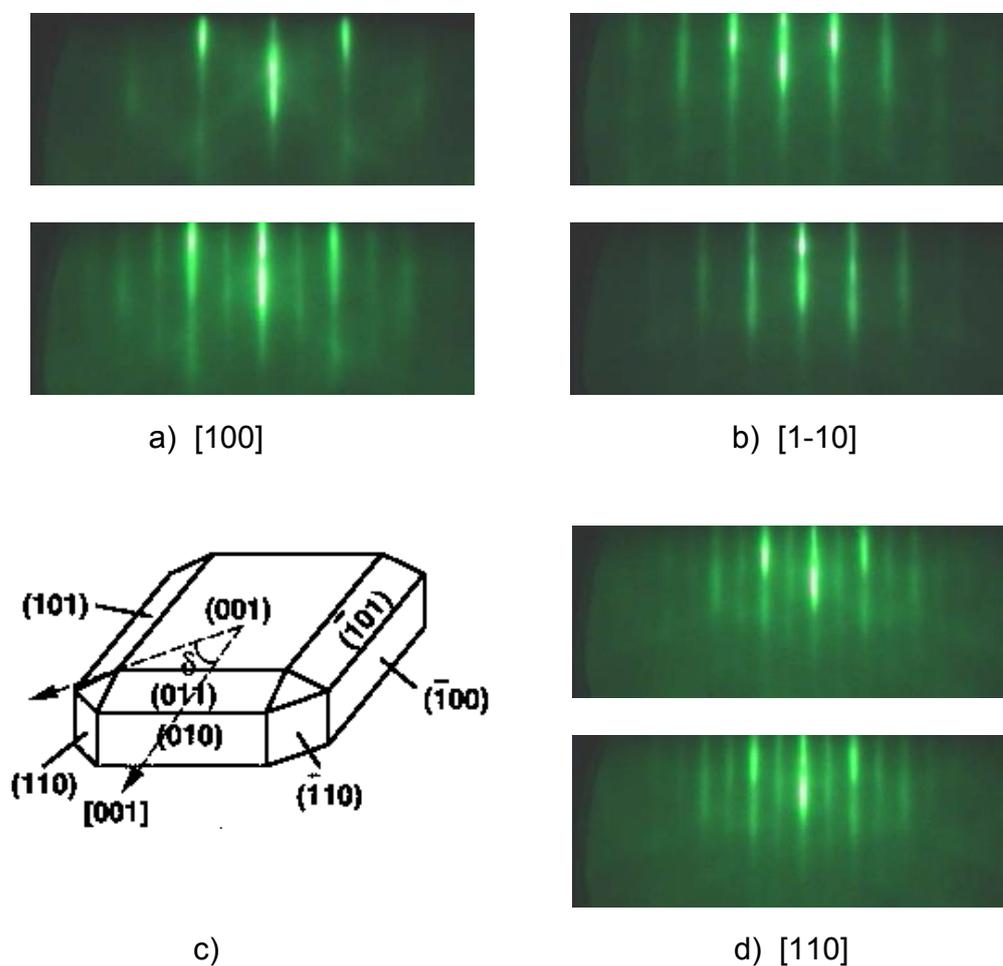


Figura 3.22 Patrón de difracción RHEED de la capa colchón (imágenes inferiores) y de la tapa (imágenes superiores) bajo flujo de Se donde se observa la reconstrucción (2x1) de la muestra C500.

### 3.2.3.3 Crecimiento de la muestra C503

En este crecimiento las barreras son terminadas con dos ciclos ALE más (4ML en lugar de 3ML) de ZnSe y los tiempos muertos después del Se aumentan conservando un ancho aproximado de 500Å. El crecimiento preserva la estructura física de la Figura 3.20 con los pozos cuánticos rectangulares de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ : QW1\_C503, QW2\_C503 y QW3\_C503 y tiempos de exposición de 4, 8 y 28 segundos al Zn respectivamente conservando las demás características de los otros crecimientos, pero registrando variaciones de la temperatura del sustrato y la presión del flujo de Zn distintas al crecimiento anterior, las cuales se muestran en la siguiente tabla:

	$T_{SUST}(^{\circ}C)$	$P_{ZN}(Torr)$	$T_{ZN}(\text{Segundos})$
Al final del crecim.	279°	$3.7 \times 10^{-7}$	n/a
QW3_C503	279°	$4.3 \times 10^{-7}$	28 seg
QW2_C503	278°	$4.7 \times 10^{-7}$	8 seg
QW1_C503	272°	$4.9 \times 10^{-7}$	4 seg

Tabla 3.5 Registro de los datos tomados durante el crecimiento C500.

El monitoreo *in situ* realizado por RHEED del crecimiento se muestra en la Figura 3.22 donde se puede observar el alto contraste y la buena definición de la difracción de los electrones asegurando una excelente calidad cristalina en la muestra.

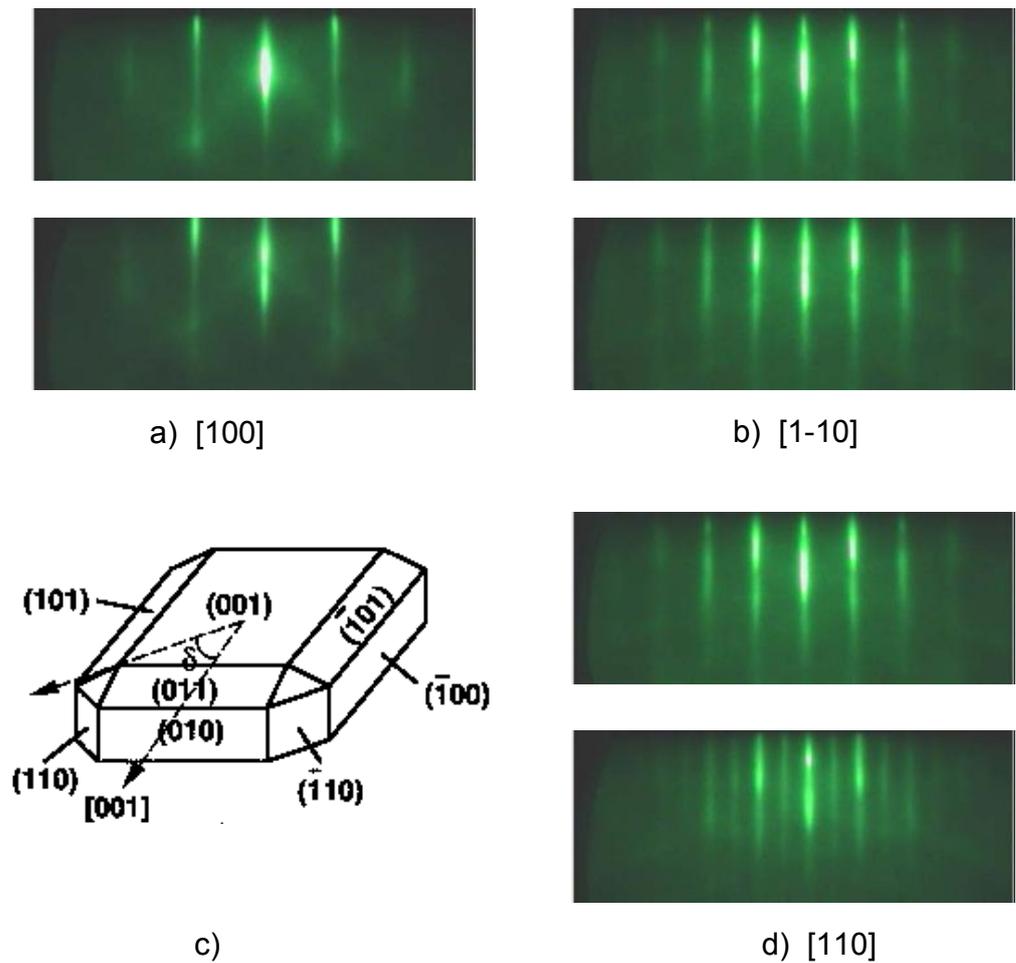
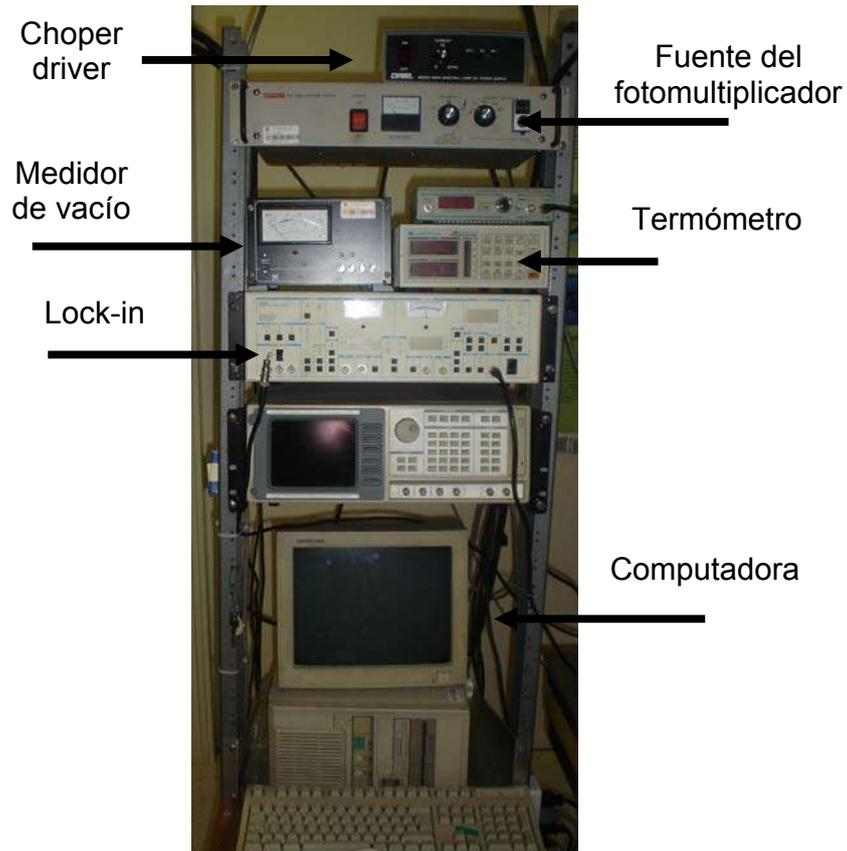


Figura 3.23 Patrón de difracción RHEED de la capa colchón (imágenes inferiores) y de la tapa (imágenes superiores) bajo flujo de Se donde se observa la reconstrucción (2x1) de la muestra C503.

### 3.3 Fotoluminiscencia (PL)

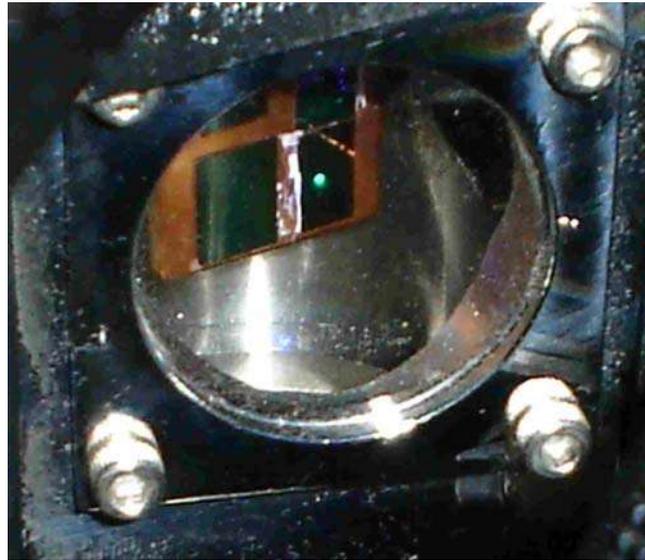
Después de haber realizado el proceso de crecimiento de las muestras, se procede a realizar la adquisición de los espectros de PL para posteriormente poder realizar un análisis detallado de las mismas.



**Figura 3.24** Equipo de adquisición de datos y manipulación del arreglo de PL utilizado para la medición de las muestras.

### 3.2.1 Arreglo experimental

Como fuente de excitación se empleó la luz de una de las líneas del láser de HeCd (4416Å) pulsada mecánicamente con un cortador óptico a una frecuencia de referencia fija (Figura 2.6). La muestra es colocada en un dedo frío dentro de un criostato (Figura 3.25) donde se regula la temperatura con un refrigerador de ciclo cerrado de He, con la propiedad de llegar a una temperatura mínima de 14°K. Al excitar a la muestra con el láser, ésta, como ya se explicó, emite una señal de fotoluminiscencia, la cual es capturada con un sistema óptico hacia la entrada de un monocromador simple de 0.5m de longitud focal. A la salida del monocromador se encuentra instalado un fotomultiplicador de GaAs como detector, la medición se envía al lock-in con la señal de referencia del control del obturador mecánico. De esta manera con la configuración del arreglo de fotoluminiscencia se realiza un barrido en la longitud de onda para obtener los espectros de la fotoluminiscencia.



**Figura 3.25 PL de la muestra C488 siendo excitada por la línea 4416Å del láser HeCd con una potencia de 0.56 Watts y bajo la incidencia del flash, lo que demuestra la alta calidad y eficiencia de la muestra.**

Las muestras C488, C500 y C503 fueron sometidas al experimento de PL obteniendo los espectros mostrados en las Figura 4.2, Figura 4.3 y Figura 4.4 respectivamente.

# CAPÍTULO 4

# RESULTADOS Y

# DISCUSIONES

En este capítulo se plasman los resultados del análisis realizado a las muestras a través de la técnica de fotoluminiscencia. Se desarrollan las explicaciones físicas de los espectros obtenidos por ésta técnica, generando un modelo empírico de la dinámica de crecimiento de pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  por el método de de crecimiento epitaxial por submonocapas de haces pulsados a raíz del análisis de la composición de los pozos cuánticos en función de la dosis de exposición al Zn.

## 4.1 Fotoluminiscencia

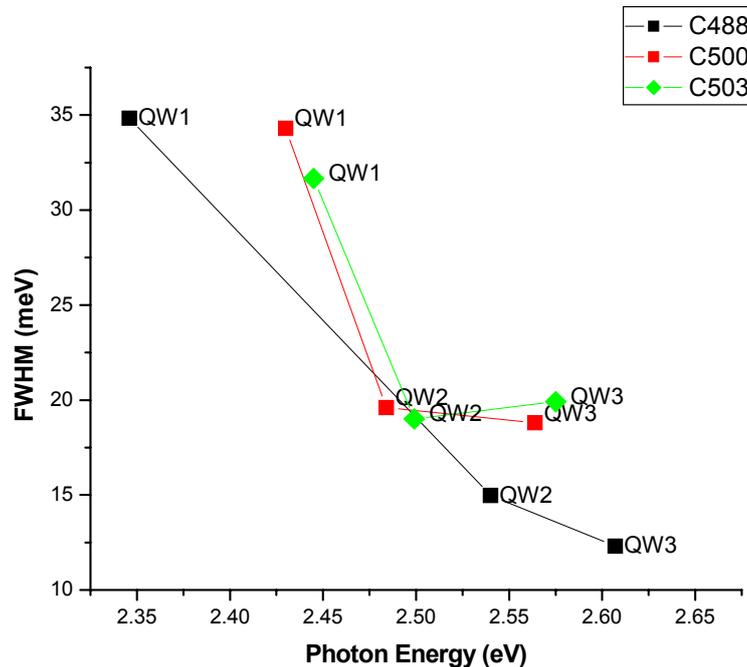
De los espectros de PL podemos obtener el ancho medio (FWHM, del inglés *full width at half maximum*) el cual nos indica la calidad de la interfaz de la estructura; una mejora en esta característica se ve reflejada en el incremento en la intensidad de la emisión de la PL y la reducción del ancho medio, detalles que son observados experimentalmente. En nuestras muestras, como era de esperarse y lo muestran los datos experimentales, el ancho medio varía a la par de la composición para el  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  tomando valores cada vez mayores mientras aumenta la concentración de Cd en los pozos debido a la deformación de la red por el desacople de la constante de red entre el ZnSe de las barreras y el  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  de los pozos.

Para la muestra C488 los picos de la emisión excitónica se encuentran localizados en los 2.346 eV, 2.540 eV y 2.607 eV con anchos medios de 34.83 meV, 14.97 meV y 12.3 meV para los pozos C488\_QW1, C488\_QW2 y C488\_QW3 respectivamente (Figura 4.2). Para la muestra C500 los pozos cuánticos C500\_QW1, C500\_QW2 y C500\_QW3 muestran su emisión excitónica en 2.43 eV, 2.484 eV y 2.564 eV con FWHM de 34.3 meV, 19.6 meV y 18.8 meV respectivamente como se ve en la Figura 4.3. Del espectro obtenido del crecimiento C503 se muestran (Figura 4.4) los picos de PL en 2.445 eV, 2.499 eV y 2.575 eV con anchos medios de 31.66 meV, 19.0 meV y 19.91 meV correspondiente a los pozos C503\_QW1, C503\_QW2 y C503\_QW3 respectivamente.

La muestra C488 a comparación de las otras dos presenta anchos medios con valores menores, que asociamos a la utilización de diferente blanco de cadmio en la celda Knudsen siendo de mayor pureza que para los crecimientos C500 y C503 (ver Figura 4.1). En los espectros de la muestra C488 y C500 se observa que la intensidad de los picos de mayor energía (C488\_QW3 y C500\_QW3 que corresponden a los pozos que estuvieron expuestos mayor tiempo al flujo de Zn) tienen mayor intensidad que los de energía intermedia (C488\_QW2 y C500\_QW2), y los de menor energía (C488\_QW1 y C500\_QW1) a su vez tienen menor intensidad que los anteriores, mostrando un comportamiento decadente en la intensidad conforme el pico de emisión de PL de cada pozo cuántico disminuye. No sucede de esta forma para la muestra C503 donde la intensidad del pico del pozo C503\_QW2 es menor que la del C500\_QW1 y no mayor como se ve en las otras muestras, fenómeno que se ha observado en otras muestras<sup>18</sup> crecidas utilizando la misma técnica por SPBE. El análisis de la variación de las intensidades que se dan en los tres picos de cada muestra es un tema que todavía se encuentra abierto a la investigación y cuyo análisis queda fuera de los alcances del presente trabajo.

QW	Pico PL (eV)	FWHM (meV)
C488_QW3	2.607	12.30
C488_QW2	2.540	14.97
C488_QW1	2.346	34.83
C500_QW3	2.564	18.80
C500_QW2	2.484	19.60
C500_QW1	2.430	34.30
C503_QW3	2.575	19.91
C503_QW2	2.499	19.00
C503_QW1	2.445	31.66

**Tabla 4.1 Anchos medios (FWHM) y picos de emisión de la fotoluminiscencia de las muestras**



**Figura 4.1** Gráfica de los anchos medios contra la energía de fotoluminiscencia de los pozos cuánticos donde se puede apreciar una notable diferencia del comportamiento de los FWHM de los crecimientos C488 comparados con los crecimientos C500 y C503.

Para las muestras C500 y C503 los tres tiempos de exposición al flujo de Zn programados para los tres pozos cuánticos que contiene cada muestra son los mismos, por lo que *a priori* se esperaría que los picos de fotoluminiscencia estuviesen posicionados con valores de energía muy cercanos y que los pozos C488\_QW2 C500\_QW2 y C503\_QW2 coincidieran en su emisión excitónica por el mismo motivo. Esto no sucede así debido a que aunque se cuenta con los mismos tiempos de exposición, la dosis de Zn aplicada no es la misma para cada pozo. Estos detalles serán analizados con mayor detenimiento en la sección 4.3.

La eficiencia de los pozos es evaluada de forma cualitativa obteniendo excelentes resultados debido a que las muestras fueron excitadas con intensidades del láser de aproximadamente 0.56mW obteniendo una señal muy intensa en las tres muestras. Otro dato que confirma la calidad de la muestra es la buena intensidad (visible al ojo humano) de PL a temperatura ambiente siendo excitada con la misma fuente. Con el objetivo de investigar la homogeneidad de las muestras se realizaron mediciones en diferentes puntos de las mismas sin observar cambios en la posición energética de los picos de la fotoluminiscencia confirmando una vez más la homogeneidad y calidad del crecimiento.

## 4.2 Composición de los pozos

Debido a la técnica de crecimiento utilizada (SPBE) podemos asegurar que el ancho de cada pozo corresponde a 15 monocapas de espesor. Para conocer la composición de Cd en los pozos de la muestras crecidas tomamos como referencia el análisis de los cálculos para la emisión excitónica de los niveles electrónicos de un pozo cuántico de 15 monocapas realizados con anterioridad por el grupo de investigación, y cuyos resultados hemos corroborado durante el desarrollo de esta investigación, con la comparación de resultados del análisis por espectroscopia de masa de iones secundarios<sup>66</sup> (SIMS, por sus siglas en ingles *secondary ion mass spectroscopy*) pero que no resulta relevante presentarlos en esta tesis. Los datos obtenidos al realizar este análisis se muestran a continuación

QW	Pico PL (eV)	%Cd
C488_QW3	2.607	19.4
C488_QW2	2.540	25.3
C488_QW1	2.346	42.8
C500_QW3	2.564	23.2
C500_QW2	2.484	30.2
C500_QW1	2.430	35.0
C503_QW3	2.575	22.2
C503_QW2	2.499	28.0
C503_QW1	2.445	33.7

**Tabla 4.2 Composición de los pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  a partir de los datos obtenidos por la espectroscopia de fotoluminiscencia utilizando un modelo para la emisión excitónica**

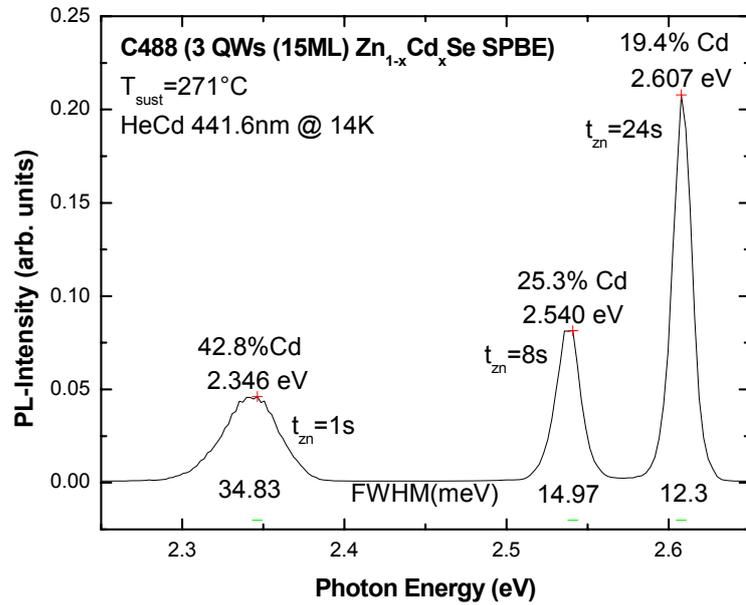


Figura 4.2 Espectro de fotoluminiscencia de la muestra C488

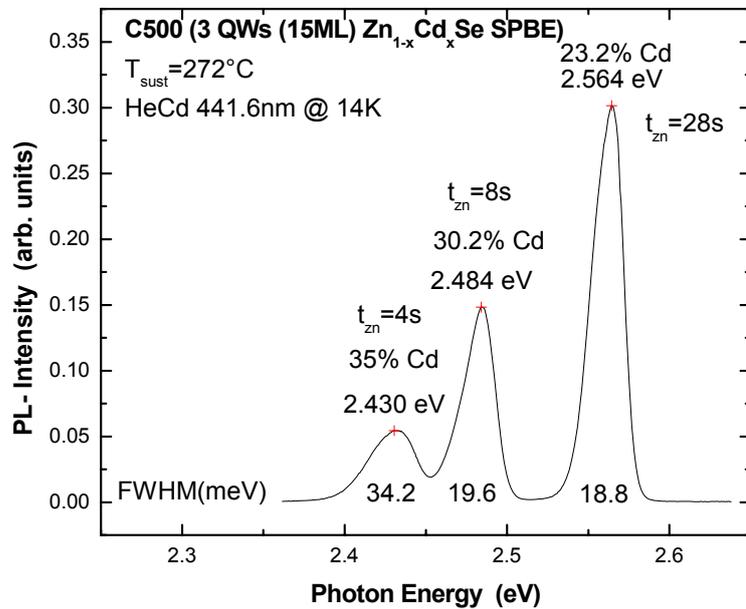


Figura 4.3 Espectro de fotoluminiscencia de la muestra C500

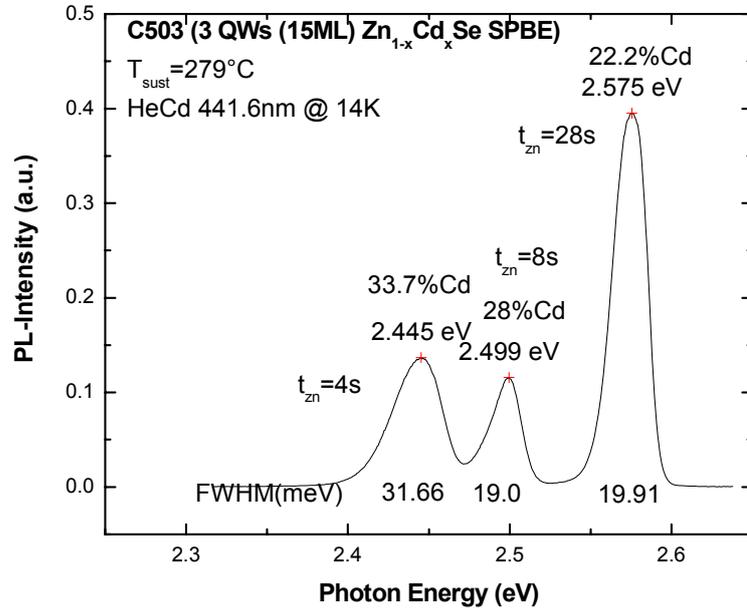


Figura 4.4 Espectro de fotoluminiscencia de la muestra C503

### 4.3 Análisis de la composición de los pozos en función de la dosis de Zn aplicada

Considerando el comportamiento de la concentración de cadmio en los pozos cuánticos crecidos proponemos un modelo empírico que permita conocer la composición (ecuación (34)) de la aleación de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  en función de la temperatura del sustrato, la presión de la celda de Knudsen de zinc y el tiempo que permanece abierta la misma celda.  $X_{Cd}$  se expresa como el producto de dos funciones: 1)  $x_{Cd}(\Delta t_{Zn}, P_{Zn})$  que modela el comportamiento de la remoción de cadmio debido a la presión del flujo de zinc ( $P_{Zn}$ ) aplicada en un lapso de tiempo determinado ( $\Delta t_{Zn}$ ) y 2)  $f(T_s)$  que es una función de peso que pondera la composición de la aleación en función de la temperatura del sustrato ( $T_s$ ).

$$X_{Cd}(\Delta t_{Zn}, P_{Zn}, T_s) = x_{Cd}(\Delta t_{Zn}, P_{Zn})f(T_s) \quad (34)$$

$f(T_s)$ , como lo muestra la ecuación (35), está gobernada por una distribución de Maxwell para la temperatura  $T_s$  de un fluido con una energía de activación ( $E_a$ ). la cual al ser alcanzada, (es decir cuando  $K_B T_s = E_a$ ) se optimiza la función  $f$  obteniendo el valor de 1 (ecuación (36)), por lo que con estas condiciones  $f(T_s)$  toma la forma de la ecuación (37)

$$f(T_s) = C e^{-\frac{E_a}{k_B T_s}} \quad (35)$$

$$f(E_a) = C e^{-1} = 1 \Rightarrow C = e \quad (36)$$

$$f(T_s) = e^{1 - \frac{E_a}{k_B T_s}} \quad (37)$$

$$X_{Cd}(\Delta t_{zn}, P_{zn}) = X_{Cd}^0 e^{-\frac{\Delta t_{zn} P_{zn}}{D_\infty}} + X_{Cd}^R \quad (38)$$

Como se mencionó en capítulos anteriores es esencial conocer la cantidad de Zn aplicado a los pozos cuánticos ya que ésta es la que determina la composición de la aleación. El flujo incidente al que se expone la superficie por unidad de tiempo se obtiene de la ecuación (29), para nuestros intereses resulta necesario conocer la dosis aplicada durante el tiempo que permanece abierta la celda de Zn:

$$D_i \propto P \Delta t_{zn} [\text{Torr x Segundo}] \quad (39)$$

donde:  $D_i$  = Dosis de zinc incidente  
 $P$  = presión de flujo de la celda de Zn  
 $t_{zn}$  = tiempo que permanece abierta la celda de Zn

Por lo que sustituyendo la ecuación (39) en (38), y esta con (37) en la ecuación (34) obtenemos la expresión final para  $X_{Cd}$ :

$$X_{Cd}(D_i, T_s) = e^{1 - \frac{E_a}{k_B T_s}} \left( X_{Cd}^0 e^{-\frac{D_i}{D_\infty}} + X_{Cd}^R \right) \quad (40)$$

Utilizando los datos de las tablas: Tabla 3.3, Tabla 3.4 Tabla 3.5 y la ecuación (39) podemos calcular la dosis aplicada para cada pozo cuántico:

QW	Dosis	%Cd	Tsust(°C)	TZn(seg.)	PZn(Torr)
QW3_C488	1.42E-05	19	270	24	5.90E-07
QW2_C488	4.52E-06	25	269	8	5.65E-07
QW1_C488	5.20E-07	43	269.5	1	5.20E-07
QW3_C500	1.39E-05	23	268.5	28	4.95E-07
QW2_C500	4.00E-06	30	267.5	8	5.00E-07
QW1_C500	2.06E-06	35	268	4	5.15E-07
QW3_C503	1.12E-05	22	279	28	4.00E-07
QW2_C503	3.60E-06	28	278.5	8	4.50E-07
QW1_C503	1.92E-06	34	275	4	4.80E-07

**Tabla 4.3** En esta tabla se muestra el cálculo de las dosis aplicadas para cada pozo cuántico, el promedio de la temperatura del sustrato registrada antes y después del crecimiento de cada uno de los mismos así como el tiempo de exposición y el promedio de la presión del flujo de Zn de la celda de efusión.

Es de resaltar que la dosis aplicada no corresponde exactamente a la dosis de zinc que contiene cada pozo cuántico debido a los procesos de reevaporación y la variación en la temperatura del sustrato durante el crecimiento que se ve reflejado en el coeficiente de pegado del material. Es todavía motivo de investigación establecer una relación que permita conocer el coeficiente de pegado en función de la temperatura, aunque ya se han propuesto algunos modelos<sup>17</sup> que tratan de describir el tiempo de cobertura superficial y el coeficiente de pegado en función del tiempo.

La graficación de los datos correspondientes a la Tabla 4.3 es mostrada en la Figura 4.5. Para el conjunto de datos de cada muestra se realiza un ajuste empírico de una función exponencial decadente de primer grado debido a que ésta se asemeja a comportamientos observados en fenómenos de pegado de naturaleza similar (referencia o quitarlo)

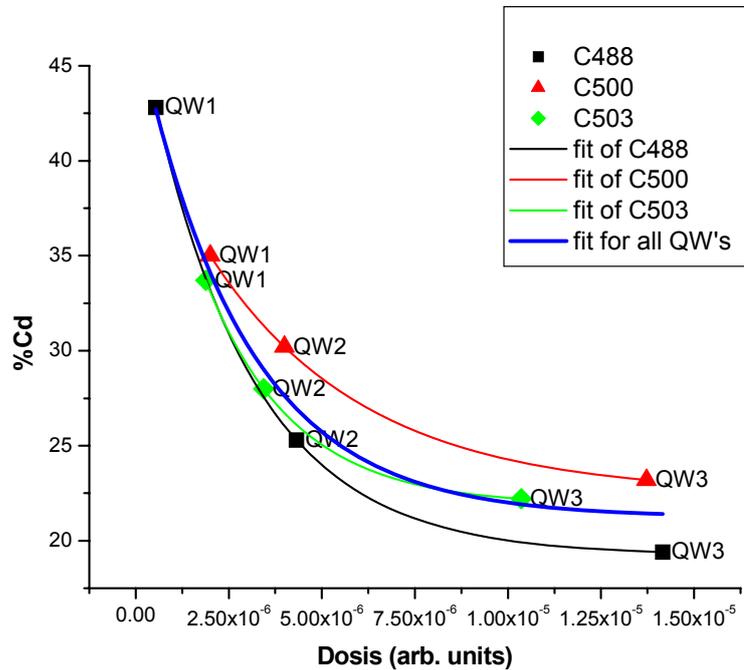


Figura 4.5 Gráfica de la dosis aplicada a cada QW contra la composición del mismo y el ajuste a una ecuación exponencial decadente de primer orden.

Aunque los pozos cuánticos C488\_QW2, C500\_QW2 y C503\_QW2 tienen el mismo tiempo de exposición al flujo de Zn, la presión al flujo de éste no es la misma por lo que se puede apreciar en la Figura 4.5 y en la Tabla 4.3 que las dosis aplicadas no son iguales. La variación de la dosis del QW 503\_QW2 (que fue crecidos con el mismo blanco de cadmio) es de cerca de un -14% y la variación para el QW C488\_QW2 y C500\_QW2 es de un +8%, siendo calculados ambos porcentajes con respecto al pozo C500\_QW2. Tomando en cuenta las temperaturas registradas al final del crecimiento de cada pozo cuántico

QW	Dosis	%Cd	Tsust(°C)	TZn(seg.)	PZn(Torr)
C488_QW2	4.32E-06	25.3	270°	8	5.9X10-7
C500_QW2	4.00E-06	30.2	268°	8	5.0X10-7
C503_QW2	3.44E-06	28.0	279°	8	4.3X10-7

# CAPÍTULO 5

# CONCLUSIONES

Con la elaboración del presente trabajo se confirma que la técnica de crecimiento epitaxial de submonocapas por haces pulsados SPBE desarrollada por el grupo NanoSem del CINVESTAV México permite crecer muestras con sistemas de múltiples pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  con variación en la composición sin alterar las condiciones de crecimiento con una excelente calidad cristalina que se ve reflejada en la emisión de la fotoluminiscencia y la espectroscopia de la misma donde se aprecia la distinción de la emisión de cada uno de los pozos cuánticos crecidos en las muestras.

Bajo las presiones de trabajo para el flujo de Zn y las condiciones de crecimiento utilizadas obtenemos una dosis mínima aplicable de Zn que nos permite cubrir todo el rango composicional del  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  para  $x=.19$  a  $x=.43$ .

El desarrollo del modelo empírico que predice la sustitución de átomos de Cd por Zn a partir de una saturación superficial total de Cd para el desarrollo de películas  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  y en específico de pozos cuánticos en un sistema de crecimiento epitaxial por el método SPBE realiza una aportación sustancial dentro del grupo de investigación y en general para el mejor entendimiento del comportamiento de semiconductores del grupo II-VI. Dentro de NanoSem, este resultado facilita el modelamiento de los crecimientos de este tipo de sistemas en un ambiente con condiciones específicas. Con la obtención del modelo es posible desarrollar dispositivos emisores de luz que cubran el espectro verde-azul con una excelente precisión facilitando (hasta este momento de manera teórica) la realización de dispositivos semiconductores novedosos como pozos cuánticos triangulares, tipo sierra, y parabólicos, siendo estos últimos intensamente utilizados en aplicaciones como láseres de cascada lo cuales presentan una alta eficiencia luminosa.

# CAPÍTULO 6

# TRABAJOS

# FUTUROS

Realizar crecimientos con presiones extremas (altas y bajas) del flujo de Zn para obtener una cobertura mayor en los rangos de la dosis y así obtener un mayor número de datos, además de establecer mayores tiempos de exposición para encontrar la máxima concentración de Zn que se puede obtener por este método, crecimiento de interfaces triangulares y parabólicas.

Generar un modelo teórico que permita comprender y predecir de manera más efectiva el comportamiento de la remoción de cadmio y la incorporación de zinc en el pozo cuántico que incluya la temperatura del sustrato como variable en la determinación de la concentración de Cd en el pozo.

# CAPÍTULO 7

# REFERENCIAS

- <sup>1</sup> N. Holonyak Jr, S. F. Bevaqua, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 82 (1962).
- <sup>2</sup> A. A. Bergh, P. J. Dean, *Light Emitting Diodes*, Clarendon Press, Oxford (1976).
- <sup>3</sup> C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987)
- <sup>4</sup> J. H. Burroughes et al., *Nature* **347**, 539 (1990)
- <sup>5</sup> C. P. Kuo, R. M. Fletcher, T. D. Osentowski, M. C. Lardizabal, M. G. Craford, V. M. Robbins, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2937 (1990)
- <sup>6</sup> H. Sugawara, M. Ishikawa, G. Hatakoshi, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1010 (1991).
- <sup>7</sup> G. H. Olsen, M. S. Abrahams, C. J. Buiocchi, and T. J. Zamerowski. *J. Appl. Phys.* **46**, 1643 (1975)
- <sup>8</sup> H. Jeon, J. Ding, A. V. Nurmikko, H. Luo, N. Samarth, J. K. Furdyna, W. A. Bonner, and R. E. Nahory. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2413 (1990)
- <sup>9</sup> R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. DePuydt, and M. A. Haase. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2127 (1990)
- <sup>10</sup> M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, and H. Cheng. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1272 (1991)
- <sup>11</sup> H Luo *et al Semicond. Sci. Technol.* **10** 1041-1048 (1995)
- <sup>12</sup> Hasse M. A., Qiu J., Cheng H., *Appl. Phys. Lett.* (b), 241, 558, 1991
- <sup>13</sup> Isaac Hernández Calderón in *II-VI semiconductor materials and their applications* Edit by Maria C. Tamargo. (Optoelectronic properties of semiconductor and superlattice vol 12)
- <sup>14</sup> L Esaki and R Tsu, *IBM J. Res. Develop.*, 14, 61 (1970)
- <sup>15</sup> L Esaki and R Tsu, *IBM Research Note RC-2418* (1969)
- <sup>16</sup> L Esaki, *Les Prix Nobel en 1973*, Imprimerie Royale, P A Norsted & Soner, Stockolm (1974)
- <sup>17</sup> E. López Luna, Tesis Doctoral, CINVESTAV, Mexico DF (2004)
- <sup>18</sup> E. López-Luna, P. Díaz-Arencibia, and I. Hernández-Calderón, *Phys. Stat.Solida (c)* 1, 819 (2004)
- <sup>19</sup> A. Alfaro-Martínez, I. Hernández-Calderón, *Microelectr. J.* **36**, 362 (2005)
- <sup>20</sup> E.M. Larramendi, O. de Melo, and I. Hernández-Calderón, *Phys. Stat. Sol. (b)* 242, 1946 (2005)
- <sup>21</sup> L.Vegard, *Z Phys.*, **5** 17 (1921).
- <sup>22</sup> *Phys. Status. Solida B*, **115**, K151 (1983)
- <sup>23</sup> *J. Appl. Phys.* **47**, 2604 (1976)
- <sup>24</sup> *Phys. Rev.* **172**, 798 (1968)
- <sup>25</sup> *J. Phys. C* **6**, L115 (1973)
- <sup>26</sup> *J. Phys. Chem.* **18**, 455 (1985)
- <sup>27</sup> D. L. Fedorov, S. A. Permogorov, A. S. Nasibov, P. V. Shapkin, and Y. A. Korostelin, *Phys. Solid State*, **35**, 1065 (1993)
- <sup>28</sup> I. Hernández Calderón, "Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors", in *II-VI semiconductor materials and their applications*, Taylor and Francis New York, 113-170 (2002)
- <sup>29</sup> *Phys. Rev. B*, **49**, 7262 (1994)

- <sup>30</sup> M. J. S. P. Brasil, M. C. Tamargo, R.E. Nahory, H. L. Gilchrist, and R. J. Martín, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1206 (1991)
- <sup>31</sup> Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967)
- <sup>32</sup> U. Lunz, J. Jun, F. Goschenhofer, U. Schüssler, S. Einfeldt, C. R. Becker, and G. Landwehr, *J. Appl. Phys.* **80**, 6861 (1996)
- <sup>33</sup> N. Benosman, N. Amrane, H. Aourag, *Physica B* **275**, 316 (2000)
- <sup>34</sup> Bastard G, *Phys. Rev. B* **24**, 5693 (1981); 7584 (1982)
- <sup>35</sup> Kane E O, *J. Phys. Chem. Solids*, **1**, 249 (1957)
- <sup>36</sup> White S R, And Sham L J, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 879(1981)
- <sup>37</sup> Van de Walle C G, *Phys. Rev. B*, **39**, 1871(1989)
- <sup>38</sup> M. Volmer and A. Weber, *Z. Physik. Chem.* **119**, 277 (1926)
- <sup>39</sup> F. C. Frank and J. H. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London* **A198**, 216 (1949)
- <sup>40</sup> I. N. Stranski and L. Krastanow, *Sitz. Ber. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl. Abt. IIb* **146**, 797 (1928)
- <sup>41</sup> M. B. Small and R. Ghez. *J. Appl. Phys.* **50**, 5322 (1979)
- <sup>42</sup> A.Y. Cho and J. R. Arthur. *Prog Solid-State Chem* **10** 157 (1975)
- <sup>43</sup> M. Razeghi, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia (1989)
- <sup>44</sup> John E. Mahan, Kent M. Geib, G. Y. Robinson and Robert G. Long. *J. Vac Sci. Technol. A* **8** (5), 3692 (1990)
- <sup>45</sup> S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, N. Nakayama, A. Ishibashi and M. Ikeda. *Electron Lett.* **32**, 552 (1995)
- <sup>46</sup> Thin Film Deposition Principles & Practice, Donald L. Smith, Mc Graw Hill (1995)
- <sup>47</sup> C. P. Flynn *J. Phys.* **F18**, L195 (1988)
- <sup>48</sup> M. Kanudsen *Ann. Phys.* **4**, 999 (1909)
- <sup>49</sup> M. Pessa, R. Mäkelä, and T. Suntola *Appl. Phys. Lett.* **38**, 131 (1981)
- <sup>50</sup> D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, H. Preis, S. Bauer, and E. Kurtz *J. Appl. Phys.* **89**, 4150 (2001)
- <sup>51</sup> Meiso Yokoyama, Nyen-Ts Chen, and Heng-Yih Ueng *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **39**, 1665 (2000)
- <sup>52</sup> B. Soenen, J. Van den Bossche, and P. De Visschere *J. Appl. Phys.* **82**, 5241 (1997)
- <sup>53</sup> C. D. Lee, B. K. Kim, J. W. Kim, S. K. Chang, and S. H. Suh *J. Appl. Phys.* **76**, 928 (1994)
- <sup>54</sup> Okuyama H., *J Cryst. Growth*, **117**, 139 (1992)
- <sup>55</sup> J. Ren et al, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1262 (1994)
- <sup>56</sup> T. Seedorf, M. Corneliben, K Leonardi, D. Hommel, H. Selke, P. L. Ryader. *J. Cryst. Growth* **214/215**, 602 (2000)
- <sup>57</sup> S. Tatarenko, P.H. Jouneau, K. Saminadayar and J. Eymery, *J. Appl. Phys.* **77** 3104 (1995)
- <sup>58</sup> S. Ivanov, S. Sorokin, I. Krestnikov, N. Fleev, B. Ver, I. Sedova, Yu. Kudryavtsev and P. Kop'ev, *J. Cryst Growth* **184/815**, 70 (1998)
- <sup>59</sup> H. Neureiter, S. Tatarenko, S. Spranger and M. Socolowski *Phys. Rev. B* **62**, 2542 (2000)
- <sup>60</sup> E. M. Larramendi, E. López-Luna, O. De Melo and I. Hernández-Calderón, *Surf. Rev. Lett.* **9**, 1725 (2002)
- <sup>61</sup> A. Ohtake, T. Hamada, T. Yasuda, K. Arai and T. Yao, *Phys. Rev. B* **60**, 8326 (1999)
- <sup>62</sup> K. Leonardi, H. Heinke, K. Ohkawa, D. Hommel, H. Seike, F. Guíndele and Woggon, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1510 (1997)
- <sup>63</sup> J. M. Hartmann, G. Feuillet, M. Chardeux and H. Mariette *J. Appl. Phys.* **79**, 3035 (1996)
- <sup>64</sup> C. Vargas-Hernández, O. De Melo and, I. Hernández-Calderón *Phys. Status Solidi (b)* **230**, 331 (2002)
- <sup>65</sup> A. Guillén-Cervantes, et al, *Thin Solid Films*, **373**, 159(2000)
- <sup>66</sup> M. García-Vázquez, I. Hernández-Calderon M.A. Vidal-Barbolla and L.M Hernández Ramírez "Photoluminescence and secondary ion mass spectroscopy determination of the Cd content of ZnCdSe quantum wells grown by submonolayer pulsed beam epitaxy" 2nd Workshop. Nanoscience for Advanced Application: on the Crossroad of Disciplines, León, Guanajuato, México Septiembre 2006