



**Universidad Michoacana de San Nicolás  
de Hidalgo**

**Facultad de Ciencias Físico Matemáticas**  
“Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez”



**Tesis**

**Fotoluminiscencia de pozos cuánticos de  
 $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  tratados térmicamente**

**Para obtener el grado de**

**Licenciado**

**En Ciencias Físico Matemáticas**

**Presenta: Miguel Ulises Salazar Tovar**

**Director: Dr. En Ciencias con especialidad en Física, Luis Mariano  
Hernández Ramírez**

**Codirector: Dr. En Ciencias con especialidad en Física, Isaac Hernández  
Calderón**

**Morelia, Michoacán**

**Noviembre de 2013**



## ***Dedicatoria***

*A la memoria de mi madre... Martita.*

*A mis padres Martita y Rafa, que siempre estuvieron apoyándome.*

*A mis hermanos Luis, Rosy y Bere por su valioso apoyo, su gran pasión y optimismo por salir siempre adelante mostrándome el camino hacia un futuro mejor.*

*A mi novia Raque, a mis cuñaditas Liz y Rosa, y a mis grandes amigos Mike, L. Mariano, Anahí, Didier y Eric que me han acompañado en las buenas y en las malas en gran parte de mi vida.*

## *Agradecimientos*



Agradezco al **CINVESTAV-IPN** y al **CONACyT** por el apoyo brindado para la realización de la presente tesis.

Al Dr. Isaac Hernández Calderón por su gran atención, apoyo, compromiso y sobre todo, por todos los conocimientos brindados a mi persona los cuales han sido de gran ayuda para mi formación en el área de Física del Estado Sólido.

Al Dr. Luis Mariano Hernández Ramírez ya que gracias a él, me surgió el gran interés por la Física y sus fenómenos. Además del gran apoyo no sólo como su estudiante sino como un gran amigo.

A los Drs. Mauricio Ortiz, Gonzalo Viramontes y a la Dra. Mary Carmen por su valioso apoyo en la revisión de la presente tesis.

A mis amigos E. Paulí, E. Bermúdez, R. Hernández, K. Navarro, C. Bartolo y M. Lucatero, con los cuales compartí gran parte de esta etapa en la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas además de muchas otras cosas más fuera de la facultad.



# Índice general

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Dedicatoria</b> .....   | <b>iii</b>  |
| <b>Agradecimientos</b> .....   | <b>iv</b>   |
| <b>Índice general</b> .....  | <b>vi</b>   |
| <b>Índice de figuras</b> .....   | <b>viii</b> |
| <b>Índice de tablas</b> .....  | <b>x</b>    |
| <b>Resumen</b> .....   | <b>xi</b>   |
| <b>Capítulo 1. Introducción</b> .....  | <b>2</b>    |
| 1.1. Sistemas de baja dimensionalidad.....   | 3           |
| 1.2. Compuestos II-VI .....  | 5           |
| 1.3. Motivación y objetivo general.....  | 7           |
| 1.4. Objetivos particulares.....   | 7           |
| 1.5. Antecedentes .....  | 8           |
| 1.6. Metodología.....  | 9           |
| <b>Capítulo 2. Fundamentos Teóricos</b> .....  | <b>10</b>   |
| 2.1. Semiconductores.....  | 10          |
| 2.1.1. Banda prohibida de energía .....  | 14          |
| 2.1.2. Dependencia de $E_g$ con la temperatura.....  | 14          |
| 2.2. Pozos cuánticos .....   | 15          |
| 2.2.1. Pozo de potencial de profundidad finita .....   | 16          |
| 2.3. Caracterización óptica.....   | 19          |
| 2.3.1. Espectroscopia de Fotoluminiscencia .....   | 19          |
| 2.4. Procesos básicos de difusión.....   | 23          |
| 2.5. Crecimiento por Epitaxia de Haces Moleculares (MBE, molecular beam epitaxy) ...                           | 25          |
| 2.5.1. El proceso básico en el MBE .....   | 26          |
| 2.6. Crecimiento por Epitaxia de Submonocapas por Haces Pulsados (SPBE, submonolayer pulsed beam epitaxy)..... | 28          |
| <b>Capítulo 3. Detalles Experimentales</b> .....   | <b>29</b>   |
| 3.1. Crecimiento de pozos cuánticos por MBE .....  | 29          |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.2. Sistema de Fotoluminiscencia .....         | 31        |
| 3.3. Sistema de tratamientos térmicos.....      | 31        |
| <b>Capítulo 4. Resultados y discusión .....</b> | <b>35</b> |
| 4.1. Tratamientos térmicos.....                 | 35        |
| 4.2. Fotoluminiscencia.....                     | 37        |
| <b>Capítulo 5. Conclusiones .....</b>           | <b>54</b> |
| <b>Capítulo 6. Proyectos futuros .....</b>      | <b>56</b> |
| <b>Referencias .....</b>                        | <b>57</b> |

## Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1. a) Ilustración de la reducción de una dimensión, b) dos dimensiones y c) tres dimensiones. . 4  | 4  |
| Figura 1.2. Tabla periódica de los elementos..... 5   | 5  |
| Figura 1.3. Celdas unitarias. a) Estructura tipo zincblenda (fcc). b) Estructura tipo wurzita (hexagonal).<br>..... 6   | 6  |
| Figura 2.1. Bandas de valencia y de conducción de un semiconductor puro. a) a 0 K, b) a temperatura ambiente, mostrando los electrones y huecos excitados térmicamente..... 11  | 11 |
| Figura 2.2. a) Estructura cristalina del diamante, b) Celda unitaria. .... 12   | 12 |
| Figura 2.3. Densidad de estados para un semiconductor intrínseco. .... 13   | 13 |
| Figura 2.4. Esquema del proceso de absorción. .... 14   | 14 |
| Figura 2.5. a) Ejemplo de un pozo cuántico (material semiconductor A) crecido sobre un sustrato. b) Representación esquemática de un pozo cuántico cuadrado..... 16   | 16 |
| Figura 2.6. Pozo cuántico cuadrado de profundidad $V_0$ y ancho $L_w$ ..... 17  | 17 |
| Figura 2.7. Transiciones radiativas observadas por medio de la FL en volumen y en un pozo cuántico: a) Recombinación banda-banda; b) Excitón libre; c) Excitón ligado a donador; d) Electrón libre a aceptor; e) Recombinación donor-aceptor; f) $1e-1hh$ y g) Excitón en un pozo cuántico. .... 19 | 19 |
| Figura 2.8. Representación esquemática de niveles de energía excitónicos con respecto a la banda de conducción en un semiconductor en volumen. b) Par electrón-hueco para ambos excitones, ligado y libre. <sup>[34]</sup><br>..... 21  | 21 |
| Figura 2.9. Diagrama esquemático de un arreglo típico para fotoluminiscencia. .... 22   | 22 |
| Figura 2.10. Representación esquemática de a) difusión de vacancias y b) difusión intersticial..... 24  | 24 |
| Figura 2.11. Esquema de una heterounión intermezclada; note que la cantidad total de difusión representada por el área bajo la curva $x(z)$ es constante..... 24  | 24 |
| Figura 2.12. Fotografía del sistema de epitaxia de haces moleculares del grupo NanoSem del departamento de Física del CINVESTAV-IPN. .... 26  | 26 |
| Figura 2.13. Diagrama esquemático de una cámara MBE..... 27   | 27 |
| Figura 3.1. Esquema de la muestra con tres pozos cuánticos de $Zn_{1-x}Cd_xSe$ crecidos por SPBE..... 30  | 30 |
| Figura 3.2. Esquema de la muestra fragmentada mostrando la temperatura de tratamiento térmico realizado en cada uno de los fragmentos..... 30   | 30 |

|  |    |
|--|----|
| <i>Figura 3.3. Diagrama esquemático del horno Thermolyne F21135.</i>   | 32 |
| <i>Figura 3.4. Diagrama esquemático de la cámara de tratamientos térmicos.</i>   | 32 |
| <i>Figura 3.5. Diagrama esquemático del sistema de tratamientos térmicos.</i>  | 33 |
| <i>Figura 3.6. Perfil de temperatura vs tiempo. La línea punteada muestra el perfil de temperatura obtenido con el termopar incluido normalmente en el horno y la sólida el obtenido al cambiar el termopar incluido por uno dentro de la cámara. En ambos casos se deseaba obtener una temperatura de ~375 C.</i> | 34 |
| <i>Figura 4.1. Perfil de temperatura vs tiempo de los TTs para cada uno de los fragmentos (a369, e399, f421, g449, n462 y h743) de la heteroestructura con tres QWs de <math>Zn_{1-x}Cd_xSe</math>.</i>  | 36 |
| <i>Figura 4.2. Espectro de FL @ 14 K de cAG275.</i>  | 38 |
| <i>Figura 4.3. Espectro de FL @ 14 K de a369.</i>  | 40 |
| <i>Figura 4.4. Espectro de FL @ 14 K de e399.</i>  | 41 |
| <i>Figura 4.5. Espectro de FL @ 14 K de f421.</i>  | 42 |
| <i>Figura 4.6. Espectro de FL @ 14 K de g449.</i>  | 43 |
| <i>Figura 4.7. Espectro de FL @ 14 K de n462.</i>  | 44 |
| <i>Figura 4.8. Espectro de FL @ 14 K de h473.</i>  | 45 |
| <i>Figura 4.9. a) Perfil de un pozo cuántico con y sin tratamiento térmico, b) Vista esquemática de la estructura del QW sin TT y c) con TT.</i>   | 47 |
| <i>Figura 4.10. Espectros de FL @ 14 K del fragmento cAG275 y los tratados térmicamente.</i>   | 48 |
| <i>Figura 4.11. Cambio de la emisión excitónica de los QWs debido a los TTs.</i>   | 50 |
| <i>Figura 4.12. FWHM en función de la temperatura de TT en la parte superior, y altura de la emisión excitónica en función de la temperatura de TT en la parte inferior.</i>   | 52 |

## Índice de tablas

|  |           |
|--|-----------|
| <i>Tabla 4.1. Parámetros obtenidos del perfil de temperatura en función del tiempo.....</i>  | <i>37</i> |
| <i>Tabla 4.2. Identificación de los fragmentos con pozos cuánticos de <math>Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe</math> sometidos a TTs. El número en la identificación del fragmento se refiere a la temperatura del TT.....</i> | <i>37</i> |
| <i>Tabla 4.3. Parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de cAG275.....</i>  | <i>39</i> |
| <i>Tabla 4.4. Parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de a369.....</i>  | <i>40</i> |
| <i>Tabla 4.5. Parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de e399.....</i>  | <i>41</i> |
| <i>Tabla 4.6. Parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de f421.....</i>  | <i>42</i> |
| <i>Tabla 4.7. Parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de g449.....</i>  | <i>43</i> |
| <i>Tabla 4.8. Parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de n462.....</i>  | <i>44</i> |
| <i>Tabla 4.9. Parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de h473.....</i>  | <i>45</i> |
| <i>Tabla 4.10. Energías de la emisión excitónica de los pozos cuánticos de cAG275 y de los fragmentos tratados térmicamente.....</i>   | <i>49</i> |

## Resumen

Los semiconductores II-VI son usados en una gran variedad de aplicaciones optoelectrónicas tales como celdas solares, fotodetectores, diodos emisores de luz (LEDs), diodos láser, detectores de radiación, etc. Algunas de esas aplicaciones ya son explotadas comercialmente y otras se encuentran aún en desarrollo. Por ejemplo, sigue siendo vigente la demanda de láseres semiconductores que emitan directamente en color verde. Para este color y muchos otros, los pozos cuánticos (QWs, *quantum wells*) de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  continúan siendo una alternativa interesante ya que presentan emisión excitónica inclusive a temperatura ambiente.

En esta tesis se estudió el efecto de tratamientos térmicos (TT), en el rango de 369 a 473 C, en la emisión excitónica de QWs de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  utilizando la espectroscopia de fotoluminiscencia (FL) a baja temperatura (14 K). Los QWs fueron crecidos por la técnica de epitaxia de submonocapas de haces pulsados (SPBE, *Submonolayer Pulsed Beam Epitaxy*) que gracias a esta técnica pudieron ser crecidos en forma continua sobre un substrato de GaAs en la dirección [001] a una temperatura de 275 C. La estructura estudiada estaba formada por tres QWs de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  con diferente contenido de Cd:  $x = 0.42, 0.34$  y  $0.30$ . En todos los casos el espesor de los pozos fue de 16 monocapas de la aleación ternaria  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ . Las barreras de los QWs fueron crecidas por el método tradicional de epitaxia de haces moleculares (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*). Una vez crecida la muestra se dividió en varias piezas, dejando un fragmento de referencia (*as-grown*). Los tratamientos térmicos fueron realizados en tubo de cuarzo dentro de un horno cilíndrico bajo un flujo de nitrógeno.

Se observaron cambios en la energía, estructura y ancho medio (FWHM, *full width at half maximum*) de los picos principales de los espectros de fotoluminiscencia los cuales están asociados a la emisión excitónica de los QWs. En todos los casos se observó un corrimiento hacia el azul de la emisión. Se observaron dos regiones con afectación diferente a las muestras por los TTs: i) TTs a temperaturas menores a 463 C producen cambios suaves que inclusive mejoran las propiedades de los pozos cuánticos; ii) TTs a temperaturas mayores a 462 C dan lugar a cambios notables en la emisión excitónica y no permiten un control adecuado de las modificaciones de la estructura.

El rango de temperaturas de los TTs de 370 a los 450 C conduce al angostamiento de los picos y al incremento de la emisión excitónica de los QWs, por lo que se propone que TTs a 400 C sean empleados para mejorar las propiedades excitónicas de pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ .



# Capítulo 1.

## Introducción

En la actualidad, los materiales semiconductores han permitido desarrollar dispositivos con capacidades electrónicas muy superiores a los desarrollados a mediados del siglo XX. La primera computadora desarrollada es conocida como ENIAC (*electronic numerical integrator and computer*) la cual data del año 1946, ocupaba una superficie de  $167\text{ m}^2$  y permitía realizar 5000 sumas y 300 multiplicaciones por segundo comparando que hoy día un teléfono celular tiene más capacidades tanto electrónicas como de procesamiento con un tamaño de unos cuantos centímetros cuadrados. Los desarrollos en los dispositivos semiconductores y los descubrimientos experimentales llevaron a fabricar el primer circuito integrado (IC) en 1959 por Jack Kilby.<sup>[1]</sup> Gracias al circuito integrado el mundo de la electrónica ha revolucionado siendo utilizado ampliamente en dispositivos tales como computadoras digitales, celulares, pantallas de alta definición, etc., logrando facilitar casi todas las facetas de nuestra vida cotidiana. Por ejemplo, los materiales semiconductores tales como el IC de la computadora han permitido la elaboración de esta tesis de una forma más sencilla que con la antigua máquina de escribir.

El estudio de los semiconductores se ha ido desarrollando desde ~1930, sin embargo, los primeros estudios se realizaron a finales del siglo XIX y principios de siglo XX con los trabajos de Braun, quien descubrió la asimetría natural de la conducción eléctrica entre contactos metálicos y semiconductores, tal como cobre, hierro y sulfuro de plomo, utilizando estos dispositivos como detectores.<sup>[2]</sup>

Hoy día, un gran número de investigadores se ha enfocado en materiales semiconductores con propiedades de emisión en el azul-verde.<sup>[3, 4]</sup> Este tipo de emisión se

ha hecho posible en parte por las estructuras de baja dimensionalidad, obteniendo semiconductores con una mayor banda prohibida de energía de la cual hablaremos en el capítulo dos. Este aumento en la banda prohibida de energía se ha logrado gracias a diversas técnicas de crecimiento de películas delgadas cristalinas, una de las cuales es la técnica de crecimiento epitaxial obteniendo compuestos semiconductores binarios, ternarios y cuaternarios con una gran pureza y perfección cristalina. Una de las técnicas más utilizadas para el crecimiento epitaxial es la epitaxia de haces moleculares (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*) la cual nos permite un control muy preciso en el crecimiento de heteroestructuras con interfaces muy abruptas además de la monitorización *in-situ* del crecimiento utilizando la difracción de electrones de alta energía (RHEED, *Reflection High-Energy Electron Diffraction*). Dentro de los materiales de interés optoelectrónico contamos con los compuestos semiconductores II-VI y sus aleaciones. La banda prohibida  $E_g$  de esta familia de semiconductores puede variar desde cero (aleaciones de HgCdTe) hasta el ultravioleta (UV). Por ejemplo, se emplean abundantemente las aleaciones de HgCdTe para detectores infrarrojos, el CdTe para fabricación de celdas solares y las aleaciones de ZnCdSe para la fabricación de diodos láser en el azul-verde.

La explotación a escala comercial de diodos láser basados en ZnCdSe se ha visto impedida por la generación de defectos estructurales durante la operación del dispositivo.<sup>[5]</sup> Los defectos estructurales causan sobrecalentamiento durante el funcionamiento de los láseres y en consecuencia su degradación. Entre los fenómenos que se pueden presentar durante el proceso de calentamiento está la difusión del Cd de los pozos cuánticos a las barreras de ZnSe, lo cual modifica sensiblemente las propiedades estructurales y de emisión de los láseres. Sin embargo, este efecto negativo durante la operación del dispositivo puede aprovecharse bajo condiciones controladas por medio de tratamientos térmicos para modificar a voluntad las propiedades tanto estructurales como de emisión de los pozos de ZnCdSe para la elaboración de nuevas heteroestructuras para aplicaciones específicas. Por ejemplo, la obtención de pozos de ZnCdSe con perfil parabólico.

En esta tesis estamos particularmente interesados en estudiar las modificaciones de la emisión fotoluminiscente de pozos cuánticos de ZnCdSe sujetos a tratamientos térmicos (TT) controlados. Esto nos permitirá determinar tanto la estabilidad térmica de estos sistemas como conocer los parámetros adecuados de los TTs que produzcan modificaciones deseadas tanto en su perfil de composición como en su emisión para aplicaciones específicas.

## **1.1. Sistemas de baja dimensionalidad**

En estructuras de escala nanométrica, el movimiento de un electrón puede ser confinado en una o más direcciones del espacio. Cuando una de las dimensiones está restringida y las

otras dos permanecen libres hablamos de un pozo cuántico (QW, *Quantum well* - Figura 1.1.a); cuando dos dimensiones son restringidas y la otra permanece libre, de un hilo cuántico (Qw, *Quantum wire* - Figura 1.1.b); y cuando el movimiento es restringido en las tres direcciones, de un punto cuántico (QD, *Quantum Dot* - Figura 1.1.c). Estas comúnmente son llamadas *estructuras cuánticas de baja dimensionalidad* y han revolucionado la física de los semiconductores. Este tipo de estructura se basa en la tecnología de heterouniones o heteroestructuras, donde la composición puede ser cambiada sobre la escala de un nanómetro. Pocos sistemas de baja dimensionalidad son periódicos (las superredes proporcionan una obvia excepción), pero todos ellos consisten de estructuras superpuestas sobre otra estructura.

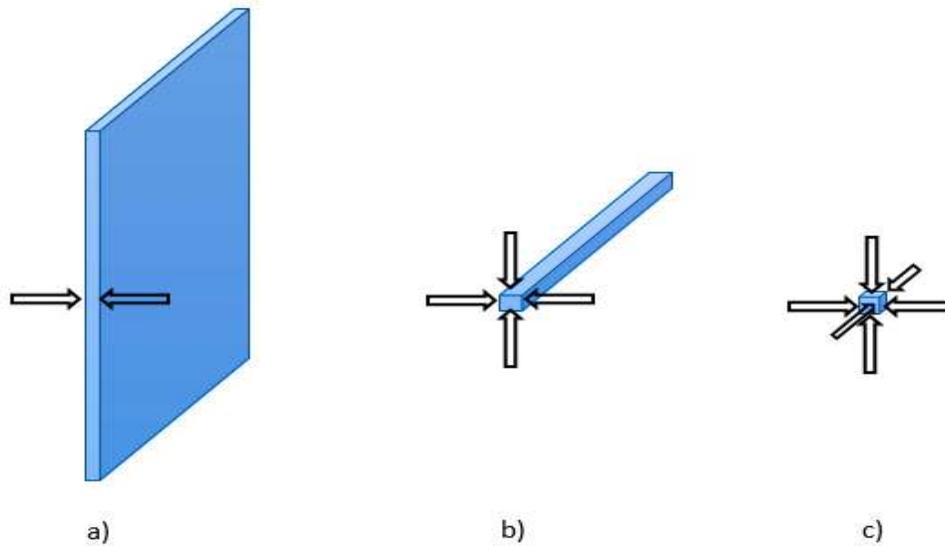


Figura 1.1. a) Ilustración de la reducción de una dimension, b) dos dimensiones y c) tres dimensiones.

Las estructuras de baja dimensionalidad dieron lugar a una mejora en la tecnología de los semiconductores en un gran número de direcciones. Por ejemplo, un dispositivo como un microprocesador puede contener millones de ICs en un  $\text{mm}^2$  dando como resultado grandes capacidades de procesamiento.

El desarrollo de técnicas para el crecimiento controlado de películas cristalinas semiconductoras fue de gran importancia para tener una metodología que permitiera reducir la dimensionalidad logrando así producir películas cristalinas de alta calidad y pureza. Una propuesta surgió en 1969 por L. Esaki y R. Tsu<sup>[6, 7]</sup> la cual consistía en una ingeniería de superredes semiconductoras, esta quizá fue la primer propuesta de diseño de heteroestructuras cuánticas semiconductoras, anticipándose al desarrollo de la epitaxia.

Cada que alguien estudia, utiliza o desarrolla materiales semiconductores debería ser consciente de la importancia que tienen las estructuras de baja dimensionalidad ya que han

producido grandes cambios en nuestra vida cotidiana. El transistor de campo eléctrico que es utilizado en receptores satelitales de emisión directa forma el primer ejemplo práctico de un gas de electrones bidimensional, el láser del reproductor de discos compactos (CD, DVD, Blu-Ray), los sistemas de telecomunicación y muchos otros dispositivos optoelectrónicos.

## 1.2. Compuestos II-VI

Los compuestos semiconductores II-VI se forman de un elemento del grupo II y un elemento del grupo VIA de la tabla periódica (Figura 1.2) y estos compuestos se cristalizan en muchos casos en dos estructuras cristalinas dependiendo de las condiciones de crecimiento y de la naturaleza química de sus átomos; zincblenda (cúbica) o wurzita (hexagonal), Figura 1.3. Los materiales semiconductores correspondientes a la familia II-VI han sido el foco de atención de muchos investigadores en las últimas décadas. Esto se atribuye tanto a las propiedades optoelectrónicas de estos materiales y a los rápidos avances que se han hecho en su preparación. Una de las principales características de los semiconductores II-VI es amplio rango de variación de su banda prohibida ofreciéndonos un amplio rango de energía desde el infrarrojo hasta el azul.

**Tabla periódica de los elementos**

| Grupo             | 1        | 2        | 3        | 4         | 5         | 6         | 7         | 8         | 9         | 10        | 11        | 12       | 13        | 14        | 15        | 16        | 17       | 18       |
|-------------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
|                   | I        | II       | IIIB     | IVB       | VB        | VIB       | VII B     | VIII B    | VIII B    | IB        | IIB       | III      | IV        | V         | VI        | VII       | VIII     |          |
| Periodo           |          |          |          |           |           |           |           |           |           |           |           |          |           |           |           |           |          |          |
| 1                 | 1<br>H   |          |          |           |           |           |           |           |           |           |           |          |           |           |           |           |          | 2<br>He  |
| 2                 | 3<br>Li  | 4<br>Be  |          |           |           |           |           |           |           |           |           |          | 5<br>B    | 6<br>C    | 7<br>N    | 8<br>O    | 9<br>F   | 10<br>Ne |
| 3                 | 11<br>Na | 12<br>Mg |          |           |           |           |           |           |           |           |           |          | 13<br>Al  | 14<br>Si  | 15<br>P   | 16<br>S   | 17<br>Cl | 18<br>Ar |
| 4                 | 19<br>K  | 20<br>Ca | 21<br>Sc | 22<br>Ti  | 23<br>V   | 24<br>Cr  | 25<br>Mn  | 26<br>Fe  | 27<br>Co  | 28<br>Ni  | 29<br>Cu  | 30<br>Zn | 31<br>Ga  | 32<br>Ge  | 33<br>As  | 34<br>Se  | 35<br>Br | 36<br>Kr |
| 5                 | 37<br>Rb | 38<br>Sr | 39<br>Y  | 40<br>Zr  | 41<br>Nb  | 42<br>Mo  | 43<br>Tc  | 44<br>Ru  | 45<br>Rh  | 46<br>Pd  | 47<br>Ag  | 48<br>Cd | 49<br>In  | 50<br>Sn  | 51<br>Sb  | 52<br>Te  | 53<br>I  | 54<br>Xe |
| 6                 | 55<br>Cs | 56<br>Ba | *<br>La  | 72<br>Hf  | 73<br>Ta  | 74<br>W   | 75<br>Re  | 76<br>Os  | 77<br>Ir  | 78<br>Pt  | 79<br>Au  | 80<br>Hg | 81<br>Tl  | 82<br>Pb  | 83<br>Bi  | 84<br>Po  | 85<br>At | 86<br>Rn |
| 7                 | 87<br>Fr | 88<br>Ra | **<br>Ac | 104<br>Rf | 105<br>Db | 106<br>Sg | 107<br>Bh | 108<br>Hs | 109<br>Mt | 110<br>Ds | 111<br>Rg |          |           |           |           |           |          |          |
| <b>Lantánidos</b> | *        | 57<br>La | 58<br>Ce | 59<br>Pr  | 60<br>Nd  | 61<br>Pm  | 62<br>Sm  | 63<br>Eu  | 64<br>Gd  | 65<br>Tb  | 66<br>Dy  | 67<br>Ho | 68<br>Er  | 69<br>Tm  | 70<br>Yb  | 71<br>Lu  |          |          |
| <b>Actinidos</b>  | **       | 89<br>Ac | 90<br>Th | 91<br>Pa  | 92<br>U   | 93<br>Np  | 94<br>Pu  | 95<br>Am  | 96<br>Cm  | 97<br>Bk  | 98<br>Cf  | 99<br>Es | 100<br>Fm | 101<br>Md | 102<br>No | 103<br>Lr |          |          |

|                      |                 |            |           |                       |
|----------------------|-----------------|------------|-----------|-----------------------|
| Alcalinos            | Alcalinotérreos | Lantánidos | Actinidos | Metales de transición |
| Metales del bloque p | Metaloides      | No metales | Halógenos | Gases nobles          |

Figura 1.2. Tabla periódica de los elementos.

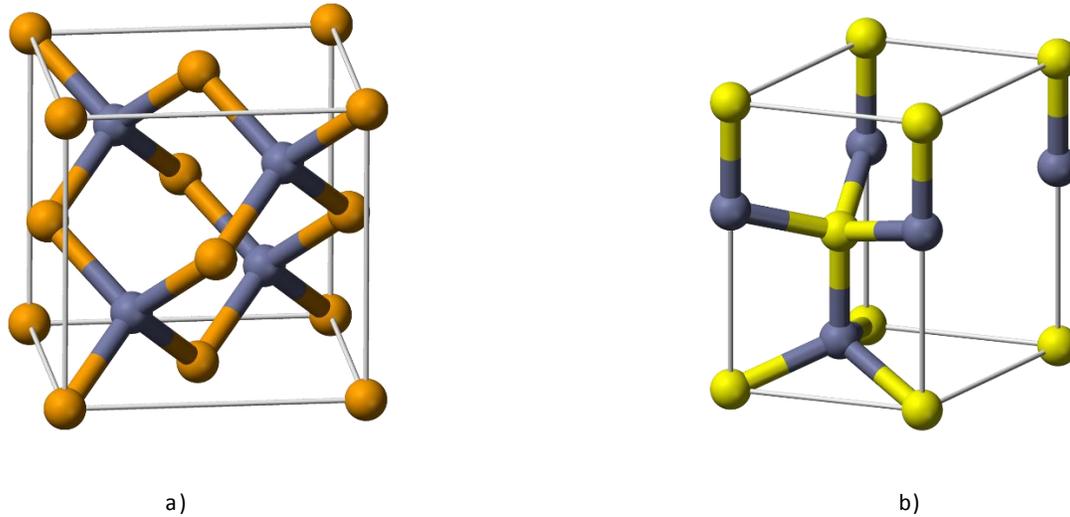


Figura 1.3. Celdas unitarias. a) Estructura tipo zincblenda (fcc). b) Estructura tipo wurzita (hexagonal).

Entre los dispositivos más conocidos de la familia II-VI están los fotodetectores infrarrojos basados en HgCdTe, los dispositivos emisores de luz en el visible basados en ZnSe/ZnCdSe, las celdas solares de CdTe y los detectores de radiación gama basados en ZnTe. El primer diodo láser emisor de luz en el azul basado en ZnSe se reportó en 1991 operando a 490 nm a temperatura de nitrógeno líquido (77 K).<sup>[3]</sup> Posteriormente, se reportó una estructura similar que a temperatura ambiente presentaba una emisión azul-verde (520 nm) con un tiempo de vida de unos pocos minutos.<sup>[8]</sup> Aún en la actualidad no se ha logrado obtener un tiempo de vida medio requerido en tal dispositivo para aplicaciones comerciales, se han realizado esfuerzos para vencer este obstáculo con la finalidad de mejorar la calidad cristalina y las interfaces en este tipo de dispositivos.

Los sistemas que más se han estudiado en la familia II-VI están basados en los compuestos binarios tales como ZnSe, CdSe, ZnS, CdTe y sus aleaciones ternarias. En los semiconductores de la familia II-VI los efectos excitónicos son muy importantes debido a la naturaleza iónica de los enlaces que corresponden a una constante dieléctrica menor y valores mayores de las masas efectivas de los portadores en comparación con la generalidad de los compuestos III-V, lo que resulta en mayores energías de enlace del excitón y menores radios de Bohr. Los efectos excitónicos han sido estudiados extensivamente a bajas temperaturas, tanto en cristales como en pozos cuánticos, es ventajoso que los compuestos II-VI presenten efectos excitónicos inclusive a temperatura ambiente en la forma de pozos cuánticos.

### 1.3. Motivación y objetivo general

Debido a la gran variedad de heteroestructuras semiconductoras II-VI y a sus propiedades estructurales, eléctricas y ópticas no del todo conocidas, en la presente tesis nos enfocamos al estudio de una heteroestructura de tres pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  para investigar, por medio de la espectroscopia de fotoluminiscencia (FL), el efecto de TTs en la emisión excitónica de los QWs. Como veremos posteriormente, existen algunos antecedentes al respecto, pero todavía existen muchos aspectos no bien entendidos ya que hasta la fecha no se ha hecho estudios con suficiente detalle. En este trabajo hacemos un riguroso control y el seguimiento de las variables de los TTs.

Como mencionamos anteriormente, estudiamos el efecto de tratamientos térmicos en el rango de 369 a 473 C, en la emisión excitónica de QWs de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  con la intención de observar la estabilidad térmica de los pozos y de identificar los efectos de la difusión del Cd en las barreras de ZnSe. Nos interesa determinar los cambios permanentes en la emisión excitónica de estos sistemas y en lo posible identificar la modificación estructural de los pozos debido a los procesos de interdifusión. También es de gran interés determinar si podemos aprovechar los cambios inducidos por los TTs para optimizar las propiedades de los QWs. Deseamos poder modificar el perfil de composición de los QWs en forma controlada para modular su estructura electrónica (niveles de energía) para la elaboración de dispositivos con propiedades específicas.

### 1.4. Objetivos particulares

- Implementar un sistema de tratamientos térmicos con un preciso control de temperaturas y tiempos para los tratamientos térmicos de heteroestructuras semiconductoras.
- Crecimiento por SPBE de un heteroestructura conteniendo tres QWs de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  de diferente composición para observar los efectos de los tratamientos en función de la composición.
- Observar por medio de la espectroscopia de fotoluminiscencia el efecto de los tratamientos térmicos en la emisión excitónica de cada uno de los QWs.
- Estudio de la estabilidad térmica de los pozos bajo tratamientos térmicos.
- Correlacionar los resultados de la fotoluminiscencia con las propiedades estructurales y ópticas de los pozos cuánticos tratados térmicamente.

## 1.5. Antecedentes

Como se mencionó anteriormente, los semiconductores II-VI basados particularmente en ZnSe son de gran interés para la creación de dispositivos emisores de luz (LEDs, *light emitting diodes*) y diodos láser (LD, *laser diodes*) en la región azul-verde del espectro visible. Las estructuras de pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  son frecuentemente usadas como la región activa. En la fabricación de dispositivos, el procesamiento a alta temperatura es inevitable y la presencia de interfaces abruptas implica importantes gradientes de composición que bajo TTs ocasionan procesos de difusión que en consecuencia modificarán las propiedades físicas de las estructuras semiconductoras.

Usualmente las heteroestructuras II-VI son crecidas sobre substratos de GaAs, semiconductor perteneciente a la familia III-V, debido a la falta de substratos adecuados de la familia II-VI. El hecho de utilizar estos substratos se debe a que tienen la misma estructura cristalina cúbica centrada en las caras que los compuestos semiconductores II-VI empleados para los pozos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$ . Desafortunadamente, la constante de red del ZnSe es de 5.668 Å y la del GaAs es de 5.653 Å, esto genera un desacople de red en la interfaz GaAs/ZnSe de 0.27 % , dando lugar a deformaciones de las redes cristalinas. El depósito de películas de ZnSe con grosores arriba del espesor crítico genera dislocaciones.<sup>[9, 10]</sup>

Los primeros estudios de difusión en compuestos semiconductores II-VI fueron reportados por Woodbury;<sup>[11, 12]</sup> posteriormente Stevenson observó el mecanismo de difusión en calcogenuros de Zn, Cd y Pb,<sup>[13]</sup> Algunos años después Brown y Willoughby investigaron la difusión en heteroestructuras de HgTe, CdTe y  $Cd_{1-x}Hg_xTe$ .<sup>[14]</sup> A la fecha se han reportado un buen número de estudios de los procesos de difusión en estructuras semiconductoras II-VI, empleando varios métodos para los tratamientos térmicos, <sup>[15, 16, 17, 18, 19, 20, 21]</sup> sin embargo, todavía no existe un pleno conocimiento de estos fenómenos que involucran diversos mecanismos de interdifusión en función del tipo de interfaz. Los resultados principales indican que se altera la geometría de los pozos al modificarse el perfil de composición, con interfaces abruptas en las muestras sin TT e interfaces de composición graduada en aquellos sometidos a TT. También se observó una tendencia de los picos en un corrimiento hacia el azul con el TT y cambios en la intensidad y ancho medio de los picos excitónicos. En algunos casos, se reportó que la intensidad de la emisión aumentaba y el ancho medio se reducía para ciertas temperaturas de los TT. Estos cambios pueden ser interpretados como una mejora de la emisión excitónica.

## 1.6. Metodología

Con la finalidad de analizar el efecto de tratamientos térmicos en la emisión excitónica de los pozos cuánticos de ZnCdSe emplearemos la siguiente metodología.

- Puesta a punto, caracterización y calibración del sistema para tratamientos térmicos empleando un horno cilíndrico. Todo esto es fundamental para obtener los mejores resultados y reproducibilidad en cuanto a los TTs.
- Crear una muestra la cual contenga tres pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  mediante las técnicas de MBE (barreras) y SPBE (pozos) con el fin de analizar el efecto de tratamientos térmicos en la emisión excitónica de pozos con diferentes contenidos de Cd.
- Fragmentar la muestra dejando un pedazo de referencia (*as-grown*). Se realizará un TT diferente para cada fragmento restante, manteniendo el tiempo fijo de la temperatura de tratamiento térmico.
- Caracterizar cada fragmento de la muestra por medio de la espectroscopia de fotoluminiscencia a baja temperatura debido a que bajo estas condiciones podemos observar con mayor facilidad la emisión excitónica de los pozos cuánticos, lo que permitirá un mejor análisis de los espectros de fotoluminiscencia.
- Analizar los resultados de la FL para interpretar los efectos del tratamiento térmico en la emisión excitónica en los diferentes QWs e identificar los procesos físicos y químicos respectivos y así estar en condiciones de correlacionar los resultados de la FL con las propiedades estructurales y ópticas de los pozos cuánticos después de los TTs.

# Capítulo 2.

## Fundamentos Teóricos

En este capítulo se presentará una breve descripción de los materiales semiconductores, su estructura electrónica, su elaboración por métodos epitaxiales y técnicas de caracterización. También damos una generalización de las estructuras de pozos cuánticos y como pueden ser afectados por la temperatura cambiando su perfil debido a la difusión de algunos materiales.

### 2.1. Semiconductores

El término de semiconductor ha sido utilizado para definir materiales con una conductividad superior a la de los aislantes, pero una conductividad mucho menor que la de los metales a temperatura ambiente. Hoy en día sabemos que se trata de un material cristalino que tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos ( $E_v$ , *banda de valencia*) totalmente llena se separa de otra que está totalmente vacía ( $E_c$ , *banda de conducción*) en el cero absoluto. La separación se denomina como banda prohibida de energía  $E_g$ , la cual es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia  $E_g = E_c - E_v$ . La estructura de bandas de un semiconductor se muestra esquemáticamente en la Figura 2.1. A temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de valencia pueden obtener suficiente energía térmica para excitarse a través de la banda prohibida y así convertirse en electrones de conducción. Los estados vacíos que quedan en la banda de valencia contribuyen también a la conductividad comportándose como huecos cargados positivamente. Por lo que al aumentar la temperatura podemos señalar que también

aumenta la conductividad eléctrica ya que los electrones y huecos se incrementan al aumentar la temperatura.<sup>[22]</sup>

Es posible modificar la conductividad eléctrica en los semiconductores mediante una impurificación, es decir, contaminando o dopando con átomos de otro material semiconductor. A este tipo de semiconductores se les conoce como *extrínsecos* y existen otros llamados *intrínsecos* que poseen una conductividad que es característica del material puro. Sin embargo, todos los semiconductores se pueden clasificar como extrínsecos en un rango de temperatura e intrínsecos en otro rango (generalmente mayor). Cada tipo de semiconductor proporciona un medio único para el movimiento de los portadores electrónicos por lo que existe un grupo de propiedades para cada semiconductor y de ello resulta una gran variedad de propiedades y aplicaciones.<sup>[22]</sup>

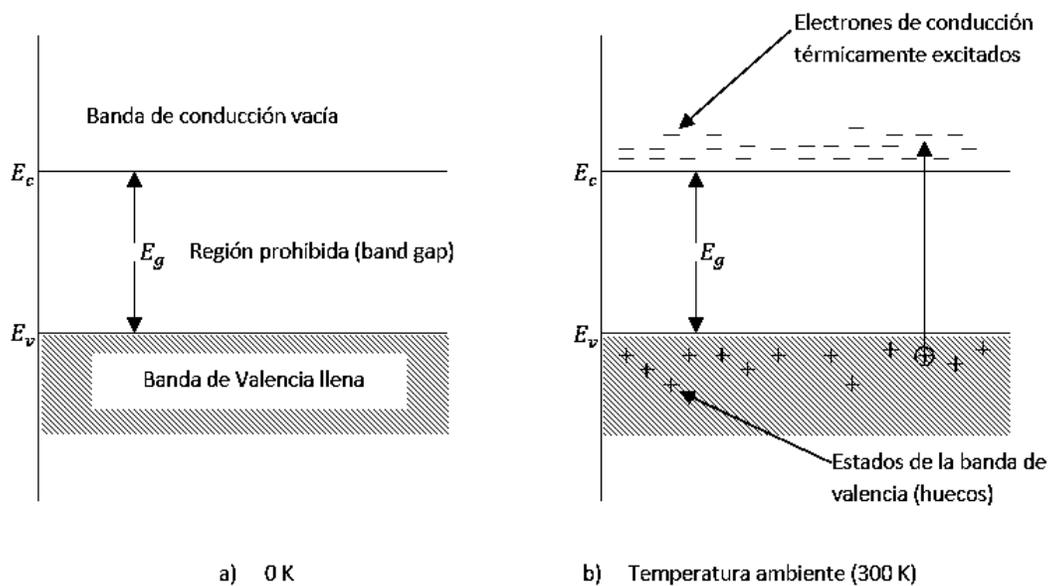


Figura 2.1. Bandas de valencia y de conducción de un semiconductor puro. a) a 0 K, b) a temperatura ambiente, mostrando los electrones y huecos excitados térmicamente.

Uno de los semiconductores más estudiados es el silicio (Si), otro es el germanio (Ge) que son el prototipo de una clase grande de semiconductores con estructuras cristalinas similares. Esta estructura es la misma que la del diamante, Figura 2.2. Las líneas que conectan los átomos de esta estructura representan los enlaces covalentes de los pares de electrones que están dispuestos tetraédricamente alrededor de cada átomo. En esta estructura cada átomo tiene cuatro vecinos continuos y se puede considerar como dos redes cúbicas centradas en la cara (*fcc*) que se intercalan una en la otra, desplazándose entre sí a lo largo de la diagonal del cubo en  $1/4$  de la longitud de dicha diagonal por lo que la red tiene una simetría cúbica.

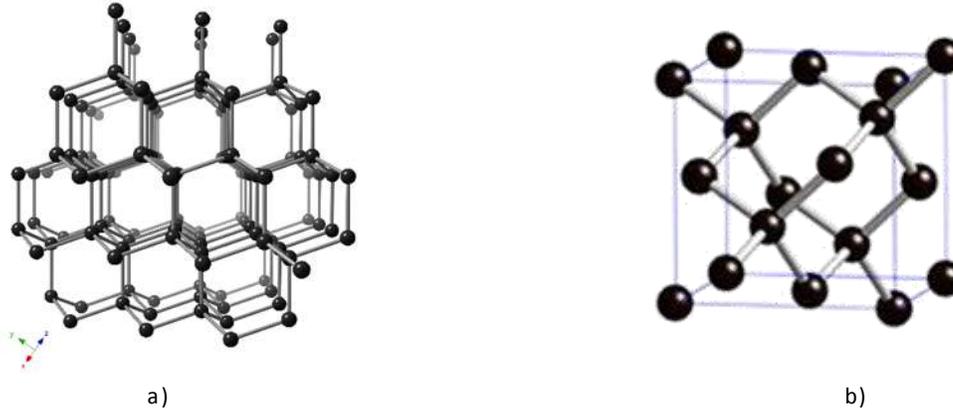


Figura 2.2. a) Estructura cristalina del diamante, b) Celda unitaria.

Como se había mencionado antes, en el caso de los compuestos binarios II-VI es muy común obtener la estructura zincblenda y wurzita (Figura 1.3) dependiendo de las condiciones del crecimiento. La estructura zincblenda es idéntica a la del diamante, tiene dos redes *fcc*, pero en este caso una de ellas es formada por aniones y la otra por cationes. Las dimensiones de la celda unitaria son definidas en términos de la constante de red *a*. La estructura wurzita presenta características de unión similares a la zincblenda, pero en este caso se tiene un empaquetamiento hexagonal la cual requiere de dos constantes de red en el caso ideal para quedar definida, la constante de red *a* contenida en el plano basal del prisma hexagonal y la constante de red *c* o altura del prisma hexagonal.

Las expresiones generales para las densidades en equilibrio de electrones y huecos en un semiconductor se describen estadísticamente de acuerdo a la función de distribución de Fermi-Dirac (F-D) y por la función de estados para electrones libres en un metal dada por

$$g(E) = 2 \left( \frac{1}{2\pi} \right)^3 \int \frac{dS_k}{|\nabla_k E|} \quad (2.1)$$

donde  $dS_k$  es el elemento de superficie en el *espacio-k*,  $\nabla_k E$  es el gradiente de energía y el factor 2 es por la degeneración del espín. La función de distribución de F-D para electrones en la banda de conducción es dada por

$$f_c(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/K_B T} + 1} \quad (2.2)$$

y para el caso de huecos en la banda de valencia se puede expresar por

$$f_v(E) = \frac{1}{e^{(E_f - E)/K_B T} + 1} \quad (2.3)$$

La función de densidad de estados dada por (2.1) para electrones en un metal puede ser aplicado para electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia de un semiconductor. Suponiendo bandas parabólicas (Figura 2.3) y usando el borde de las bandas de conducción y de valencia como nivel de referencia, la función de densidad de estados por unidad de volumen en la banda de conducción puede ser expresada por

$$g_c(E)dE = \frac{4\pi}{h^3} (2m_e^*)^{3/2} \sqrt{E - E_c} dE, \quad (E > E_c) \quad (2.4)$$

La densidad de estados en la banda de valencia es dada por

$$g_v(E)dE = \frac{4\pi}{h^3} (2m_h^*)^{3/2} \sqrt{E_v - E} dE, \quad (E < E_v) \quad (2.5)$$

en donde  $m_e^*$  es la masa efectiva de los electrones de la banda de conducción y  $m_h^*$  es la masa efectiva de los huecos de la banda de valencia. En la Figura 2.3 se muestra la gráfica de la curva de densidad de estados. Si  $m_h^*$  y  $m_e^*$  son iguales entonces la energía de Fermi queda exactamente en el centro de la banda prohibida de energía, en el caso contrario la energía de Fermi sufre un pequeño ajuste ascendente (para semiconductores tipo n) o descendente para (semiconductores tipo p) a la posición asociada con el cristal puro o intrínseco.<sup>[23]</sup>

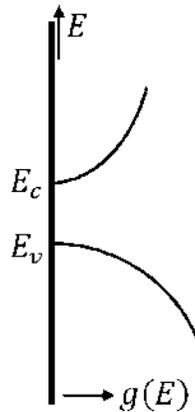


Figura 2.3. Densidad de estados para un semiconductor intrínseco.

### 2.1.1. Banda prohibida de energía

El parámetro más relevante en los semiconductores es la banda prohibida de energía  $E_g$  la cual está estrechamente relacionada con las transiciones luminiscentes, conductividad eléctrica, índice de refracción, absorción óptica entre otras. La banda prohibida de energía puede ser afectada por condiciones aplicadas externamente tales como la temperatura y la presión.<sup>[5]</sup>

Muchos métodos han sido empleados para la determinación de  $E_g$  de los semiconductores. Su medición experimental depende mucho de la calidad de las muestras y su cristalinidad. Existen diversos métodos y modelos teóricos para su cálculo, algunos de ellos ofreciendo buenos resultados, sin embargo, en algunos casos, por ejemplo MgSe, ni los experimentos ni los cálculos han dado valores definitivos para  $E_g$ . Una técnica experimental muy precisa es la absorción óptica, de acuerdo a una imagen simple de teoría de bandas (Figura 2.4), la luz que incide sobre un semiconductor debe pasar a través del semiconductor sin ser absorbida hasta que la energía del fotón sea la adecuada para crear un par electrón-hueco (e-h), a partir de lo cual la absorción debería aumentar rápidamente.<sup>[24]</sup>

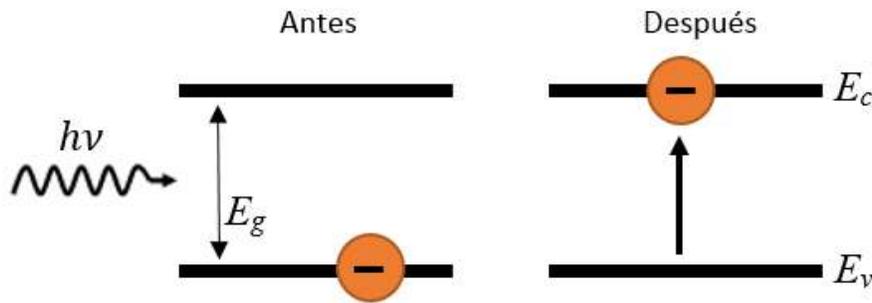


Figura 2.4. Esquema del proceso de absorción.

### 2.1.2. Dependencia de $E_g$ con la temperatura

Es necesaria una corrección a la banda prohibida de energía debido a que  $E_g$  decrece con el incremento de la temperatura. El cambio de  $E_g$  debido al calentamiento interno puede equivaler alrededor de 10 meV en dispositivos típicos operando a temperatura ambiente, este valor puede ser crítico en dispositivos producidos para aplicaciones específicas. El coeficiente térmico negativo de la banda prohibida ( $dE_g/dT$ ) tiene su origen en *i*) un cambio en la posición relativa de las bandas de valencia y de conducción debido a la dilatación de la red con una dependencia lineal de la temperatura a altas temperaturas y *ii*) la temperatura depende de la interacción electrón-fonón que es proporcional a  $T^2$  a bajas temperaturas y lineal a  $T$  a altas temperaturas.<sup>[5]</sup> Con base en estas consideraciones,

Varshni<sup>[25]</sup> propuso una relación para explicar el comportamiento de la banda prohibida con la temperatura.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (2.6)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes y  $T$  está dado en la temperatura Kelvin.  $\beta$  se espera que este cerca de la temperatura de Debye. La relación (2.6) también llamada relación de Varshni<sup>[25]</sup> ha sido ampliamente utilizada para describir la dependencia de la banda prohibida con la temperatura de los semiconductores. En temperaturas altas obtenemos

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T \quad \text{y} \quad \frac{dE_g}{dT} = -\alpha \quad \text{si} \quad T \gg \beta \quad (2.7)$$

Aunque los resultados experimentales son generalmente bien representados por esta ecuación, la constante  $\beta$  no ha demostrado una buena correlación con la temperatura de Debye y el significado físico de  $\alpha$  y  $\beta$  siguen sin explicación, por lo que es difícil establecer un buen criterio para decidir los mejores valores cuando varios pares de estas constantes con grandes diferencias parecen dar ajustes similares.

## 2.2. Pozos cuánticos

Las partículas libres (electrones y huecos) en un cristal se mueven en tres dimensiones, pero podemos hacer que se comporten de tal manera que su movimiento sea en menos dimensiones, por ejemplo, confinándolas en un pozo de potencial muy estrecho en una dimensión, digamos, a lo largo del eje  $z$ , se puede restringir su movimiento en  $z$ , continuando con plena libertad de movimiento en las otras dos dimensiones espaciales. Al resolver la ecuación de Schrödinger para este sistema encontramos niveles de energía discretos para la partícula dentro de ese pozo. En este caso estamos idealmente trabajando con un sistema de dos dimensiones (2D), es decir un pozo cuántico.<sup>[26]</sup>

Los pozos cuánticos se forman por heterouniones entre diferentes semiconductores, es decir, un QW simple en sí es una capa delgada de un material semiconductor  $A$  insertado entre un material semiconductor  $B$  (Figura 2.5.a) el cual tiene una mayor banda prohibida de energía que  $A$  ( $E_{g(B)} > E_{g(A)}$ ). Para el caso en que las discontinuidades son tales que ambos tipos de portadores están confinados en el material  $A$  tendremos un pozo conocido como tipo I. Notemos de la Figura 2.5.b que el QW está representado en realidad por dos pozos cuánticos, uno para la banda de conducción (electrones) y otro para la banda de valencia (huecos). Cada pozo se representa mediante la especificación de una banda de desajuste llamada *band offset* la cual es etiquetada como  $\Delta E_c$  para la banda de conducción y

$\Delta E_v$  para la banda de valencia. Este tipo de estructura generalmente es crecido mediante técnicas epitaxiales, una de las más importantes es la de MBE. En el grupo NanoSem, se ha desarrollado la técnica de SPBE<sup>27</sup>, de la cual hablaremos más adelante, la cual permite el crecimiento capa por capa atómica de los pozos cuánticos.

En la sección posterior discutiremos las soluciones para un QW de potencial  $V_0$  el cual puede ser substituido por cualquiera de los *band offset* del QW de la Figura 2.5.b

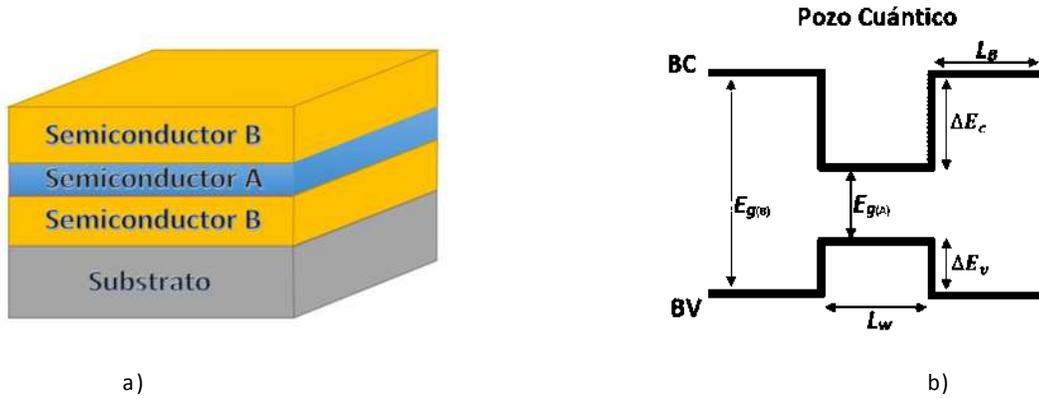


Figura 2.5. a) Ejemplo de un pozo cuántico (material semiconductor A) crecido sobre un sustrato. b) Representación esquemática de un pozo cuántico cuadrado.

### 2.2.1. Pozo de potencial de profundidad finita

El pozo cuadrado con profundidad  $V_0$  y ancho  $L_w$  se muestra en la Figura 2.6, los estados con  $E < V_0$  son atrapados dentro del pozo mientras que con  $E > V_0$  se pueden propagar de  $z = \infty$  a  $z = -\infty$ . Los estados ligados a menudo son descritos por su energía de enlace  $E_B$ , la energía requerida para levantar un electrón de su estado ligado a fin de que pueda escapar del pozo claramente es  $E_B = V_0 - E$ .

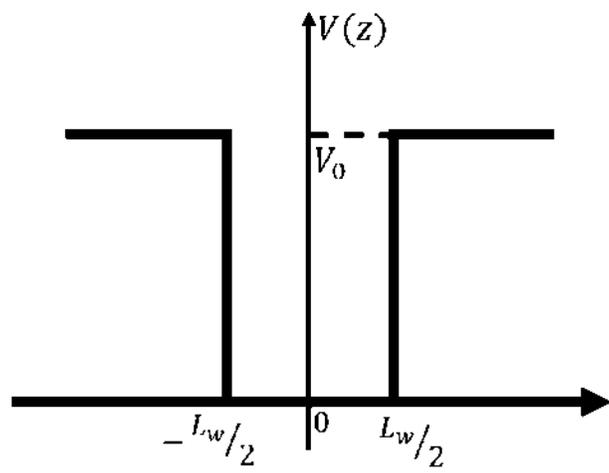


Figura 2.6. Pozo cuántico cuadrado de profundidad  $V_0$  y ancho  $L_w$ .

Considerando el movimiento unidimensional de una partícula en un pozo de potencial  $V_0$  alineado a lo largo del eje  $z$ , la ecuación de Schrödinger se puede escribir como

$$-\frac{\hbar^2}{2m_b^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V_0 \psi(z) = E\psi(z), \quad |z| > \frac{L_w}{2} \quad (2.8)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_w^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) = E\psi(z), \quad |z| \leq \frac{L_w}{2} \quad (2.9)$$

Notemos que la ecuación de Schrödinger para el movimiento dentro del pozo (2.9) es idéntica a la ecuación para una partícula libre, debido a que ahí no hay energía potencial, sin embargo aquí  $m_w^*$  representa la masa efectiva del pozo ( $m_b^*$  es la masa efectiva de la barrera). Considerando soluciones para la ecuación de Schrödinger para la región del pozo se tiene que la solución general será una suma de términos de senos y cosenos. Debido a que el potencial es *simétrico*, entonces los eigenestados también tienen una simetría definida, es decir, pueden ser *simétricos* o *antisimétricos*. Con el origen colocado en el centro, los eigenestados simétricos (paridad par) estarán en términos de ondas cosenoidales mientras que los eigenestados antisimétricos (paridad impar) estarán en términos de ondas sinusoidales.

Para los estados confinados al pozo, la energía  $E$  debe ser menor que la altura de la barrera  $V_0$ , así reescribiendo la ecuación de Schrödinger para la barreras tenemos

$$\frac{\hbar^2}{2m_b^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) = (V_0 - E)\psi(z) \quad (2.10)$$

Donde las soluciones son de la forma  $\exp(\pm \kappa z)$ . De tal manera que sea posible normalizar las funciones de onda, es decir, que sea de cuadrado integrable, la exponencial positiva es válida para  $z < 0$  y la negativa para  $z > 0$ . Ahora bien, ya que las funciones de onda son pares e impares, podemos concentrarnos sobre  $z > 0$  con la exponencial negativa y usar la simetría para encontrar  $\psi(z)$  para  $z < 0$ . Por lo tanto las soluciones para los estados de paridad par del sistema, siguen como

$$\psi(z) = A \text{Cos}(kz), \quad -\frac{L_w}{2} \leq z \leq \frac{L_w}{2} \quad (2.11)$$

con  $k^2 = \frac{2m_w^* E}{\hbar^2}$ , o bien,  $k = \frac{\sqrt{2m_w^* E}}{\hbar}$ , además

$$\psi(z) = B \exp(\kappa z), \quad z < -\frac{L_w}{2} \quad (2.12)$$

$$\psi(z) = B \exp(-\kappa z), \quad z > \frac{L_w}{2} \quad (2.13)$$

$$\text{con } \kappa^2 = \frac{2m_b^*}{\hbar^2}(V_0 - E), \text{ o bien, } \kappa = \frac{\sqrt{2m_b^*(V_0 - E)}}{\hbar}$$

Se debe satisfacer que la función de onda y su derivada sea suave y continua en las interfaces de acuerdo a las condiciones de continuidad de Ben Daniel-Duke ( $\psi(z)$  y  $\frac{1}{m^*} \frac{\partial}{\partial z} \psi(z)$ ). Entonces, considerando la interfaz en  $z = L_w/2$  e igualando las funciones de onda (2.11) y (2.13) se tiene

$$A \cos\left(\frac{kL_w}{2}\right) = B \exp\left(-\frac{\kappa L_w}{2}\right) \quad (2.14)$$

similarmente, igualando sus derivadas se obtiene

$$-\frac{kA}{m_w^*} \sin\left(\frac{kL_w}{2}\right) = -\frac{\kappa B}{m_b^*} \exp\left(-\frac{\kappa L_w}{2}\right) \quad (2.15)$$

Dividiendo la ecuación (2.15) entre la ecuación (2.14) obtenemos

$$\frac{k}{m_w^*} \tan\left(\frac{kL_w}{2}\right) = \frac{\kappa}{m_b^*} \quad (2.16)$$

Ahora bien, para los estados de paridad impar requieren la elección de la función seno en la región del pozo, es decir,  $\psi(z) = A \sin(kz)$  y siguiendo el mismo análisis se obtiene

$$\frac{k}{m_w^*} \cot\left(\frac{kL_w}{2}\right) = -\frac{\kappa}{m_b^*} \quad (2.17)$$

Los niveles de energía de los estados ligados se pueden encontrar resolviendo las ecuaciones trascendentales (2.16) y (2.17) ya sea de manera numérica o gráfica. Debido a que se trata de un problema unidimensional, los niveles de energía son no degenerados y son finitos debido a que se tiene un potencial finito.<sup>[26, 28]</sup>

## 2.3. Caracterización óptica

Una de las múltiples formas de estudiar y caracterizar los semiconductores es mediante el uso de técnicas espectroscópicas tal como la espectroscopia de fotoluminiscencia (FL), entre otras, esta es una técnica extremadamente poderosa utilizada para identificar las propiedades físicas de los materiales así como las transiciones ópticas y calidad estructural del sistema. Posiblemente en una de las técnicas más útiles en el desarrollo, estudio o investigación de los nuevos materiales basados en heteroestructuras semiconductoras.

### 2.3.1. Espectroscopia de Fotoluminiscencia

La espectroscopia de FL es un método no destructivo el cual se basa en la detección de la emisión de fotones de una muestra, es decir, se obtiene información sobre la diferencia de energía entre los estados ocupados y desocupados, energía que corresponde a transiciones radiativas debidas a recombinaciones excitónicas, recombinaciones entre estados libres y ligados o entre estados libres, y a recombinaciones entre estados dentro de la banda prohibida, Figura 2.7.

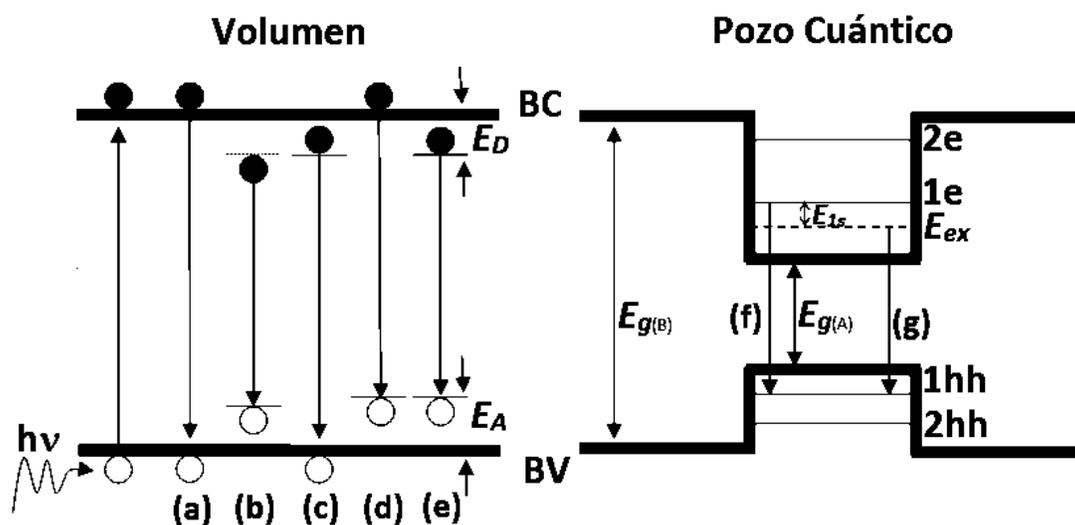


Figura 2.7. Transiciones radiativas observadas por medio de la FL en volumen y en un pozo cuántico: a) Recombinación banda-banda; b) Excitón libre; c) Excitón ligado a donador; d) Electrón libre a aceptor; e) Recombinación donor-aceptor; f)  $1e-1hh$  y g) Excitón en un pozo cuántico.

La FL se realiza mediante excitación óptica, es decir, si un fotón tiene una energía superior que la energía de la banda prohibida  $E_g$ , entonces puede ser absorbida y así lograr que un electrón de la banda de valencia pase a la banda de conducción atravesando la banda prohibida. El electrón tiene energía generalmente en exceso y esta se pierde antes de llegar

al estado con el mínimo de energía de la banda de conducción, algo similar sucede con los huecos, entonces el electrón finalmente vuelve a caer a la banda de valencia. Cuando el electrón regresa al estado de equilibrio el exceso de energía es liberado y puede incluir emisión de luz (proceso radiativo) o no (proceso no-radiativo). La energía de la luz emitida se refiere a la diferencia en los niveles de energía entre los dos estados de electrones implicados en la transición, es decir, el estado de excitación y el de equilibrio.<sup>[29, 30, 31, 32]</sup>

La recombinación excitónica es una característica importante de la fotoluminiscencia de ciertos materiales semiconductores. Generalmente se observa a baja temperatura ya que las energías de enlace son relativamente bajas, es decir, de unos pocos meV, a altas temperaturas el excitón tiende a desasociarse y en su lugar observará la emisión banda-a-banda y otras que han sido anteriormente descritas.

Nos referimos a recombinación excitónica cuando un fotón con una energía mayor que la energía de la banda prohibida excita a un electrón en la banda de valencia y esté cruza a través de la banda prohibida hacia la banda de conducción quedando como una partícula cargada negativamente en un entorno neutro dejando inevitablemente atrás un hueco (partícula cargada positivamente) en la banda de valencia. Este par de partículas cargadas es creado localmente y se atraen entre sí debido a la fuerza de Coulomb, formando una unidad llamada *excitón*. En un semiconductor excitado, el electrón y el hueco se atraen entre sí y se mueven juntos como una sola partícula que consiste de un par electrón-hueco, este par, llamado excitón libre, se asemeja a un átomo de hidrogeno donde el papel del núcleo es interpretado por el hueco. A bajas temperaturas el excitón es bastante estable y puede tener un tiempo de vida relativamente grande (del orden de cientos de picosegundos o nanosegundos). Existen dos tipos de excitones, libres y ligados (Figura 2.8).<sup>[28, 30, 33]</sup> Uno de los atractivos de los QWs de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  es que la energía de enlace de los excitones es grande y por lo tanto pueden ser observados a temperatura ambiente.

La energía del excitón en un semiconductor en volumen es simplemente la energía de un par electrón-libre hueco menos la energía de enlace del excitón  $E_{1s}$ , y en una heteroestructura como QWs hay dos componentes adicionales debido a las energías de confinamiento del electrón ( $E_{ne}$ ) y del hueco ( $E_{nhh}$ ) del nivel  $n$ , es decir,

$$E = E_g - E_{1s} \quad (\text{Volumen}) \quad (2.18)$$

$$E_{ex} = E_g + E_{nhh} + E_{ne} - E_{1s} \quad (\text{Heteroestructura}) \quad (2.19)$$

La energía total del excitón es claramente una función de la estructura debido a la dependencia estructural de las energías de confinamiento.<sup>[28]</sup>

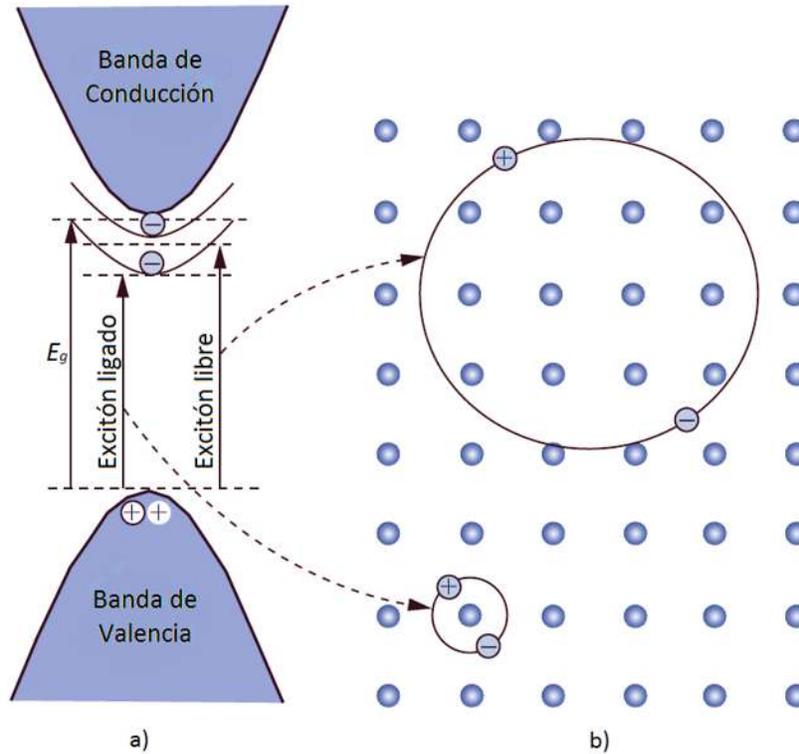


Figura 2.8. Representación esquemática de niveles de energía excitónicos con respecto a la banda de conducción en un semiconductor en volumen. b) Par electrón-hueco para ambos excitones, ligado y libre. [33]

Una característica importante de los espectros de fotoluminiscencia es que se trata de espectros con bandas de emisión estrechas. Dentro de las ventajas de la espectroscopia de FL podemos encontrar que es una técnica bastante sensible, que en el caso de heteroestructuras de baja dimensionalidad como QWs podemos incidir una pequeña fracción de luz sobre estos la cual será absorbida, entonces la intensidad de la luz emitida se puede observar fácilmente, sin embargo, sólo los niveles más bajos del QW son vistos usualmente por lo que el espectro de FL debe mostrar una línea en  $\hbar\omega$ .

Se puede extraer mucha información útil de los espectros de FL, por ejemplo:

- Determinación del ancho de la banda prohibida: La transición radiativa más común en semiconductores es entre los estados en la banda de valencia y de conducción, las cuales igualan la energía de la banda prohibida del semiconductor.
- Niveles de impureza y detección de defectos: Las transiciones radiativas en los semiconductores involucran niveles de defectos localizados. La energía de FL asociada con estos niveles puede ser usada para identificar defectos específicos.

- Mecanismos de recombinación: Cuando los electrones regresan a su estado de equilibrio, también conocido como recombinación, pueden ocurrir ambos procesos, radiativos y no radiativos. La intensidad del pico de FL y su dependencia en el nivel de foto-excitación y temperatura es directamente relacionado por el proceso de recombinación dominante.
- Calidad del material: La intensidad y el ancho de la línea (FWHM, *full width at half maximum*) de un espectro de FL son representativos de la calidad del material, adicionalmente, la presencia de defectos relacionados en los picos de FL es indicativo de imperfecciones en la capa epitaxial.

Un arreglo típico de la técnica de FL se muestra en la Figura 2.9 La muestra es colocada en un criostato sobre un dedo frio y enfriada a temperaturas cercanas a las del Helio líquido. La baja temperatura de medición es necesaria para obtener toda la información espectroscópica relevante minimizando los procesos de recombinación no radiativos térmicamente activados y el ensanchamiento térmico.

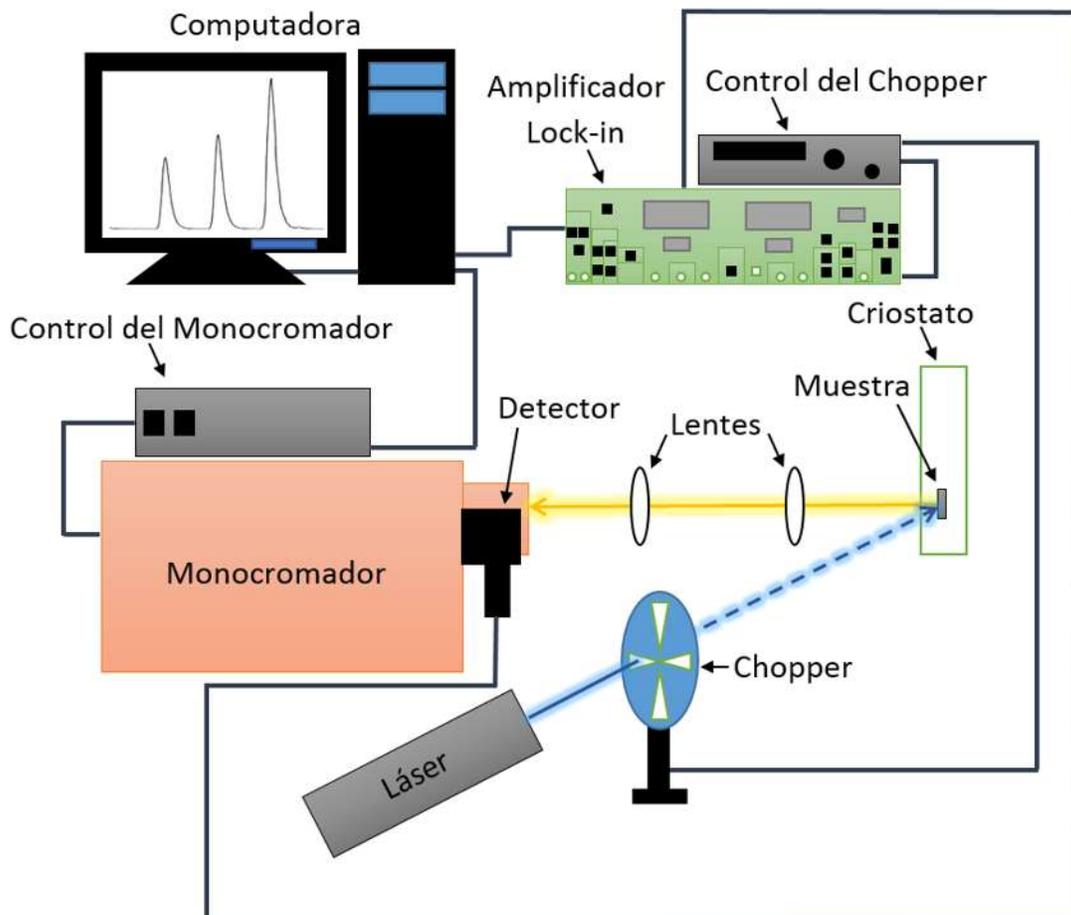


Figura 2.9. Diagrama esquemático de un arreglo típico para fotoluminiscencia.

## 2.4. Procesos básicos de difusión

En el contexto de semiconductores y en particular en heteroestructuras semiconductoras es claro que la difusión de una especie de material puede ser de gran importancia debido a que esta deriva cambios discontinuos en los materiales y con ello se logran cambios en las propiedades ópticas, eléctricas y de estructura. Los materiales de todos los tipos a menudo son tratados térmicamente con el fin de mejorar estas propiedades. El fenómeno que ocurre durante un tratamiento térmico casi siempre involucra difusión atómica, a menudo, se desea mejorar la velocidad de difusión y en otras ocasiones se toman medidas para reducirla.

Desde una perspectiva atómica, la difusión es simplemente la migración paso a paso de átomos de un lugar de la red a otro, de hecho, los átomos en materiales sólidos están en constante movimiento cambiando rápidamente sus posiciones. Para que un átomo haga tal movimiento se deben cumplir dos condiciones:

1. Debe haber un sitio vacío adyacente.
2. El átomo debe tener suficiente energía para romper los enlaces con sus átomos vecinos y así causar alguna distorsión de la red durante su desplazamiento.

Para el último caso, la energía es de naturaleza vibracional. En una temperatura específica algunas fracciones pequeñas del número total de átomos es capaz de un movimiento difusivo en virtud de las magnitudes de sus energía vibracionales, esta fracción se incrementa con el aumento de la temperatura.

Existen dos mecanismos de difusión esencialmente, 1) difusión de vacancias y 2) difusión intersticial. La primera de ellas involucra el intercambio de un átomo de una posición de la red a una vacante adyacente de la red la cual es denominada comúnmente como vacancia (Figura 2.10.a), por supuesto, este proceso necesita la presencia de vacancias y la extensión a la que la difusión de vacancias puede ocurrir es una función del número de estos defectos que estén presentes. Debido a que los átomos difundidos y las vacancias intercambian las posiciones, la difusión de átomos en una dirección corresponde al movimiento de vacancias en la dirección opuesta. Ahora bien, la autodifusión que es el intercambio de átomos de una misma especie y la interdifusión la cual es el intercambio de átomos de diferentes especies corresponden a este mecanismo de difusión. El segundo mecanismo involucra átomos que migran de una posición intersticial a un vecino que está vacío (Figura 2.10.b).<sup>[34]</sup>

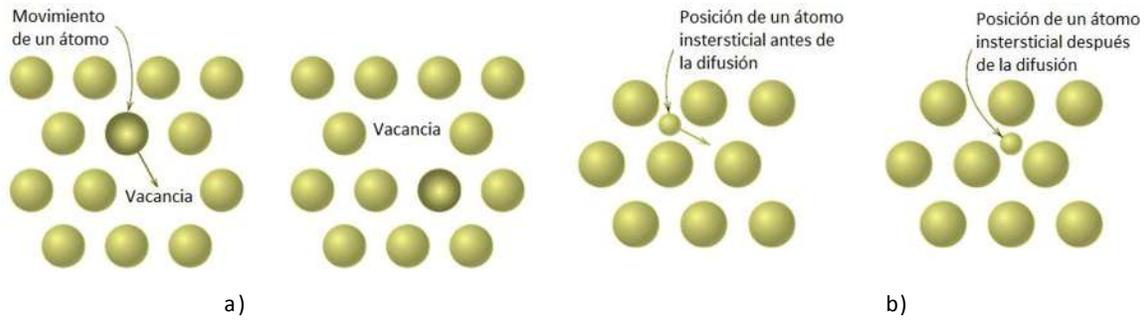


Figura 2.10. Representación esquemática de a) difusión de vacancias y b) difusión intersticial.

En muchas aleaciones, la difusión intersticial ocurre mucho más rápido que la difusión de vacancias debido a que los átomos intersticiales son más pequeños que las vacancias, por lo tanto, la probabilidad de un movimiento intersticial es más grande que para la difusión de vacancias.

Para el caso de una heteroestructura como los pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  la difusión en las interfaces es una gran posibilidad, particularmente a temperaturas elevadas utilizadas durante el crecimiento o durante el calentamiento a menores temperaturas por tiempos prolongados, lo cual sucede durante el funcionamiento normal de un dispositivo. Entonces, la difusión de los átomos de Cd en la heterounión de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  producirá una interfaz con un cambio de composición gradual, lo cual se representa esquemáticamente en la Figura 2.11.

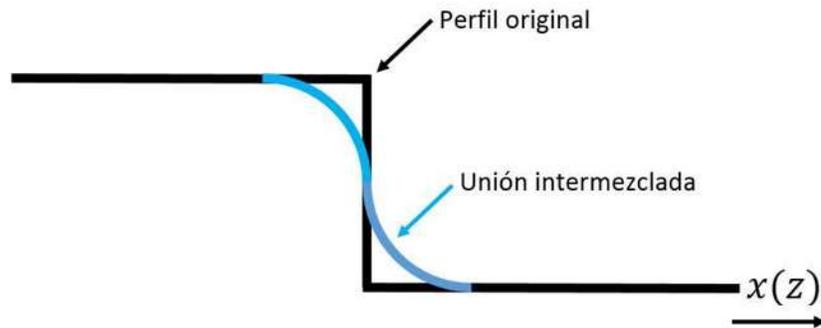


Figura 2.11. Esquema de una heterounión intermezclada; note que la cantidad total de difusión representada por el área bajo la curva  $x(z)$  es constante.

La difusión fue puesta sobre una base cuantitativa por primera vez por Adolf Fick<sup>[35]</sup> en 1855 quien derivó dos leyes. La primera de ellas establece que el flujo de estado estacionario a través de un plano es proporcional al gradiente de concentración pero en dirección opuesta, es decir,

$$flujo = -D\nabla c \quad (2.20)$$

Mientras que la segunda muestra que la dependencia del tiempo de la concentración es dada por la siguiente ecuación

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot flujo \quad (2.21)$$

$$\therefore \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla c) \quad (2.22)$$

La cual en una dimensión se convierte en

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2.23)$$

Muchas soluciones pueden ser encontradas para la primer y segunda ley de Fick, sin embargo, la más común podría ser la *función error* para la difusión, descrita por una constante  $D$  en la interfaz entre dos laminas infinitas. Tal modelo se emplea comúnmente para la difusión en una heterounión semiconductor<sup>[36, 37, 38, 39, 40]</sup> el cual va más allá de los resultados presentados en esta tesis.

## 2.5. Crecimiento por Epitaxia de Haces Moleculares (MBE, molecular beam epitaxy)

La epitaxia de haces moleculares (MBE) es una técnica avanzada para el crecimiento de capas epitaxiales de semiconductores. Una fotografía del sistema MBE es mostrada en la Figura 2.12. El crecimiento epitaxial es un proceso mediante el cual una capa delgada de un material monocristalino se crece en la superficie de un sustrato monocristalino. En el proceso epitaxial el sustrato monocristalino actúa como la base, es decir, en condiciones adecuadas la capa epitaxial es inducida a reproducir la estructura cristalina del sustrato y este proceso se lleva a cabo muy por debajo de la temperatura de fusión del material. Cuando una capa epitaxial se crece en un sustrato del mismo material se le denomina proceso de homoepitaxia y cuando la capa epitaxial y el sustrato son de diferentes materiales se le denomina proceso de heteroepitaxia. En un proceso de heteroepitaxia, aunque el sustrato y los materiales epitaxiales no son iguales, las dos estructuras cristalinas deben ser muy similares con el propósito de evitar un gran número de defectos en la interfaz epitaxia-sustrato, entonces, epitaxia de haces moleculares se puede definir

como el crecimiento epitaxial sobre un sustrato, resultante de una condensación de haces directos de moléculas o átomos en un sistema vacío.<sup>[2, 30]</sup>



Figura 2.12. Fotografía del sistema de epitaxia de haces moleculares del grupo NanoSem del departamento de Física del CINVESTAV-IPN.

La técnica de crecimiento epitaxial ha desempeñado un papel fundamental en la realización de dispositivos optoelectrónicos, tales como; diodos láser (LDs), dispositivos emisores de luz (LEDs), fotodetectores (PDs), transistores de alta movilidad electrónica (HBTs) y heteroestructuras semiconductoras como pozos, hilos y puntos cuánticos. Un atributo clave del MBE es la precisión con el cual la composición y el dopaje de una estructura pueden ser crecidas, de tal manera que características atómicamente abruptas son reproducibles. Esta técnica fue desarrollada por A. Y. Cho<sup>[41]</sup> y J. R. Arthur<sup>[42]</sup> en los Laboratorios Telefónicos Bell en los años 60, desde entonces se ha vuelto la técnica más empleada para el crecimiento de semiconductores de alta calidad con interfaces muy abruptas y un buen control del espesor, perfil dopante y composición.

### 2.5.1. El proceso básico en el MBE

Un proceso de crecimiento se desarrolla dentro de la cámara del MBE (Figura 2.13) en la cual los haces de átomos o moléculas reaccionan en una superficie limpia de un sustrato monocristalino el cual se mantiene a altas temperaturas (normalmente en un rango de 250 a 800 °C) bajo condiciones de ultra alto vacío ( $\sim 10^{-10}$  a  $10^{-11}$  torr) para formar una película

epitaxial. Los átomos de la fuente material escapan de una celda de efusión (celda *Knudsen*) por emisión termoiónica dentro de la cámara, los haces de los flujos son una función de su presión de vapor la cual puede ser controlada por la temperatura de la fuente. El espesor y las composiciones de las capas epitaxiales son controladas por la interrupción del haz atómico no deseado utilizando un obturador (*shutters*) el cual es controlado por una computadora. Los haces de átomos y moléculas atacan al sustrato formando así las capas epitaxiales. Las capas cristalizan a través de la reacción entre los haces atómicos o moleculares de los materiales de la fuente y la superficie del sustrato el cual se mantiene a una cierta temperatura. Con el fin de crecer superficies lisas, los átomos que inciden sobre la superficie del sustrato se debe dar tiempo suficiente para alcanzar una posición apropiada antes de formar la siguiente capa, esto reduce la formación de defectos y dislocaciones.<sup>[30]</sup>

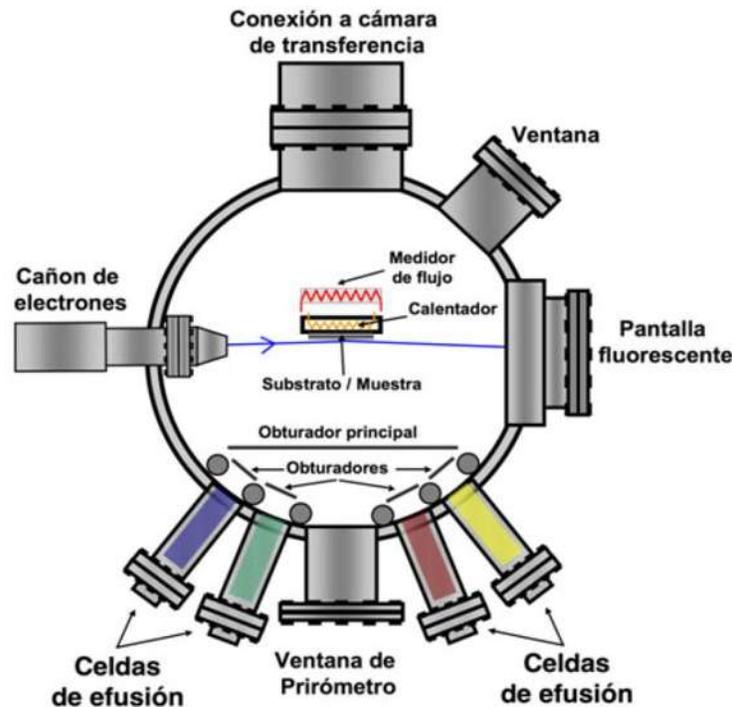


Figura 2.13. Diagrama esquemático de una cámara MBE.

Una de las ventajas de tener ultra alto vacío en la cámara de crecimiento del MBE es que se pueden agregar herramientas (*in-situ*) para monitorear la capa epitaxial durante el crecimiento, una de estas herramientas es la difracción de electrones de alta energía reflejados (RHEED, *reflection high-energy electron diffraction*) el cual nos puede dar información sobre la construcción atómica superficial de acuerdo a los patrones de difracción así como el cambio en la rugosidad de la superficie en función del tiempo de acuerdo al cambio en la intensidad de la línea (*streak*) central del patrón de difracción,

además, podemos saber el tiempo que tarda en crecer cada capa atómica con la observación de las oscilaciones RHEED.

## 2.6. Crecimiento por Epitaxia de Submonocapas por Haces Pulsados (SPBE, *submonolayer pulsed beam epitaxy*)

Utilizando el sistema epitaxial para crecimiento de películas delgadas en ultra-alto vacío se puede emplear una sofisticada técnica de crecimiento que permite la elaboración de QWs de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  capa por capa atómica. Esta técnica ha sido desarrollada en el Laboratorio de Nanoestructuras Semiconductoras (NanoSem) del Departamento de Física del Cinvestav. Esta técnica se conoce como *epitaxia de submonocapas por haces pulsados* (SPBE, *submonolayer pulsed beam epitaxy*) [27, 43, 44]. Esta técnica permite el crecimiento de aleaciones ternarias de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  variando en forma controlada el contenido de Cd, lo que facilita el depósito de varios pozos cuánticos de diferente composición en una mismo sustrato sin cambiar los parámetros de crecimiento, lo cual es una gran ventaja sobre otros métodos. Este método ha demostrado la elaboración de QWs con excelentes propiedades excitónicas (picos angostos e intensos) y control óptimo de su espesor y composición. Normalmente uno pararía el crecimiento y cambiaría la temperatura de la celda de efusión con el fin de modificar la razón del flujo de cationes (Cd/Zn) para obtener una determinada composición; luego habría que esperar que las celdas alcancen condiciones estables para proceder con el crecimiento de cada pozo. SPBE produce capas de cationes homogéneas con la composición requerida y que puede ser variada sin parar el crecimiento y sin cambiar las temperaturas de la celda de efusión.

En este método, la superficie del sustrato es expuesta a ciclos del material a crecer, por ejemplo,  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  es expuesto a ciclos de Cd-Zn-Se, es decir, una celda es abierta permitiendo el flujo del material evaporado mientras que las otras celdas permanecen cerradas, se cierra la celda y se abre otra para permitir el flujo de otro material evaporado y así sucesivamente. Al crecer la aleación  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  luego de una capa de ZnSe, se inicia con un flujo de Cd completando una capa atómica, se cierran las celdas permitiendo que se establezca la capa, posteriormente se abre la celda de Zn permitiendo el flujo de estos átomos, algunos desplazan a los átomos de Cd debido al fuerte enlace químico Zn-Se siendo evaporados de la superficie. Notemos que el tiempo de exposición del flujo de Zn juega un papel muy importante en la composición final de la aleación por lo mencionado anteriormente. Se deja que la capa atómica formada por los cationes Zn-Cd se establezca, luego se abre la celda de Se y se forma una capa atómica completa para posteriormente seguir con el procedimiento anterior hasta tener el espesor deseado.

# Capítulo 3.

## Detalles Experimentales

En este capítulo se presenta una breve descripción de cómo se creció la muestra y como fue fragmentada para los diversos tratamientos térmicos. También describimos brevemente en que consiste el experimento de tratamientos térmicos y de fotoluminiscencia, además, damos algunos detalles adicionales que se obtuvieron para el sistema de tratamientos térmicos.

### 3.1. Crecimiento de pozos cuánticos por MBE

Se creció una muestra con tres pozos cuánticos de  $\text{Zn}_{1-x}\text{C}_x\text{dSe}/\text{ZnSe}$  en el Laboratorio de Epitaxia del grupo *NanoSem* del departamento de *Física* del *CINVESTAV*, en un sistema MBE 32P de Riber. El crecimiento se realizó sobre un sustrato de GaAs (001) a una temperatura de sustrato de  $\sim 275$  C creciendo inicialmente una capa colchón (*buffer layer*) de ZnSe de  $\sim 325$  nm por MBE; posteriormente se creció un pozo cuántico ( $\text{QW}_1$ ) con un espesor de 16 monocapas (ML) por SPBE con un tiempo de exposición de Zn de 2 segundos, luego se creció una barrera de ZnSe de 50 nm continuando con el segundo pozo cuántico ( $\text{QW}_2$ ) con un espesor de 16 ML y con un tiempo de exposición de Zn de 4 segundos, luego se creció otra barrera de ZnSe de 50 nm y se continuó con el tercer pozo cuántico ( $\text{QW}_3$ ) con un espesor de 16 ML y un tiempo de exposición al Zn de 8 segundos, finalizando con una barrera de ZnSe de 70 nm como capa final de la heteroestructura. En todos los casos las barreras de los pozos cuánticos fueron crecidos por el método de MBE y los pozos cuánticos se crecieron por el método de SPBE, la Figura 3.1 muestra esquemáticamente esta estructura.

Posterior al crecimiento, la muestra fue fragmentada, Figura 3.2, para utilizar cada uno de los pedazos a una temperatura definida del tratamiento.



Figura 3.1. Esquema de la muestra con tres pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  crecidos por SPBE.

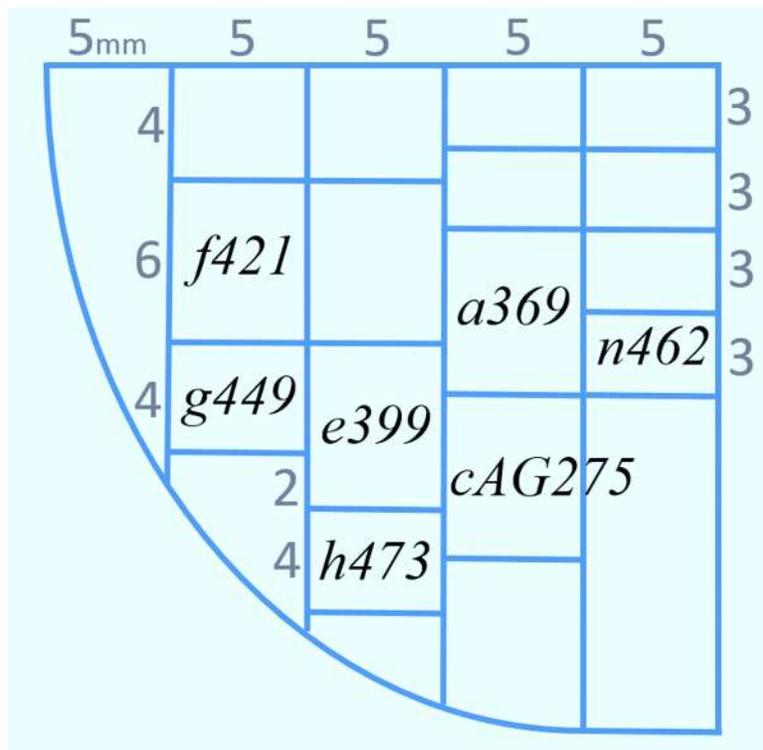


Figura 3.2. Esquema de la muestra fragmentada mostrando la temperatura de tratamiento térmico realizado en cada uno de los fragmentos.

### 3.2. Sistema de Fotoluminiscencia

En el sistema de fotoluminiscencia empleamos como fuente de excitación un láser de HeCd con una línea de 442 nm pulsado mecánicamente por un cortador óptico (*chopper*) a una frecuencia (137 Hz) de referencia fija. La muestra es colocada en el dedo frío dentro de un criostato en el que se regula la temperatura con un refrigerador de ciclo cerrado de Helio cuya temperatura de medición fue de 14 K. La luz procedente de la muestra se dirige mediante un sistema óptico hacia la entrada de un monocromador simple de 0.5 m de longitud focal, a la salida del monocromador se tiene un fotomultiplicador de GaAs como detector, la medición se envía hacia el *lock-in* con la señal de referencia del cortador óptico (Figura 2.9), se hace entonces un barrido en longitud de onda para obtener el espectro de FL.

### 3.3. Sistema de tratamientos térmicos

El sistema que utilizamos para la elaboración de los tratamientos térmicos consiste de un horno Thermolyne F21135, Figura 3.3. El control electrónico de este horno consiste de un microprocesador basado en un control de temperatura de tres modos (PID, *proporcional*, *integral* y *derivativo*) y un punto de ajuste (*set-point*). Además se puede ajustar la razón del incremento de la temperatura en función del tiempo (*rampa*). Otro aspecto importante es que se puede hacer un ajuste (*Tune*) previo a la temperatura deseada para tratamiento térmico en la cual el control electrónico incorpora una característica de auto-ajuste para una mejor aproximación a la temperatura deseada. Además, el horno tiene una forma cilíndrica la cual nos permite tener un mejor control sobre la temperatura debido a que la cámara es “uniformemente” calentada. También está equipado para utilizar un flujo de algún tipo de gas inerte (por ejemplo,  $N_2$ ) con el fin de evitar que al realizar un tratamiento térmico la muestra se oxide o contamine, ya que al elevar la temperatura en cualquier muestra esta incrementa la probabilidad de que esto suceda.

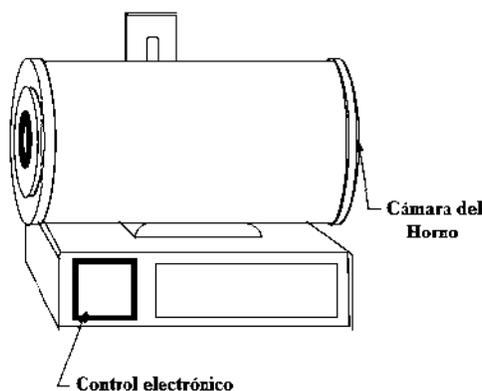


Figura 3.3. Diagrama esquemático del horno Thermolyne F21135.

Con el fin de tener un mejor control en las temperaturas de tratamiento térmico se utilizaron tres termopares para medir con mayor precisión, de los cuales, dos se colocaron dentro de la cámara (tubo cilíndrico de cuarzo) de TTs, Figura 3.4. El otro termopar es el que viene por default en el horno (fuera de la cámara de TTs). El tubo cilíndrico de cuarzo es colocado dentro del círculo más pequeño mostrado en la Figura 3.3. Los dos termopares dentro del tubo se conectaron a dos multímetros que a su vez están conectados por medio de una interface a una computadora permitiéndonos así el constante monitoreo de la temperatura cerca de la muestra, Figura 3.5. La muestra es colocada en un porta-substratos dentro del tubo cilíndrico de cuarzo en el centro de la cámara del horno a una distancia de ~9 mm entre cada termopar. En todos los TTs se mantiene el mismo flujo de  $N_2$  con el fin de evitar cambiar el gradiente de temperatura de una forma no controlada. La razón del incremento en la temperatura de los TTs se propone de manera que no haya choque térmico en los fragmentos de la muestra ni tampoco sea demasiado lento como para que afecte la estimación del tiempo de TT, esta razón se mantiene igual para todos los TTs.

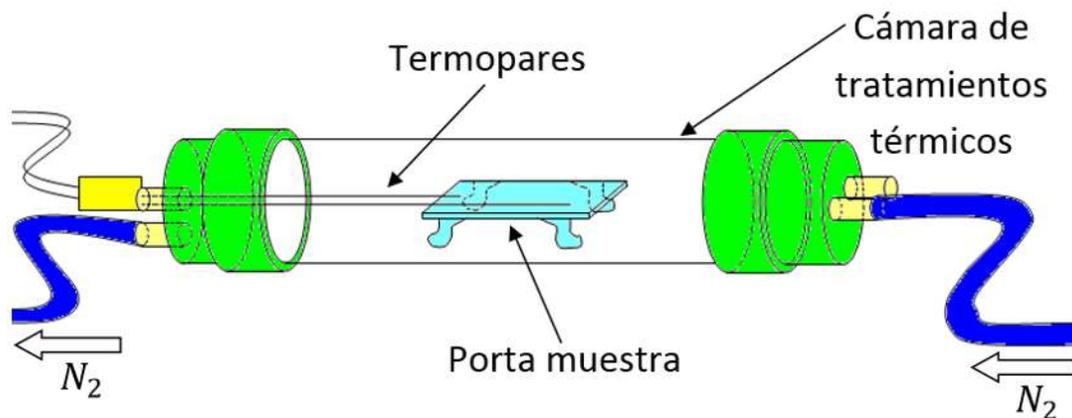


Figura 3.4. Diagrama esquemático de la cámara de tratamientos térmicos.

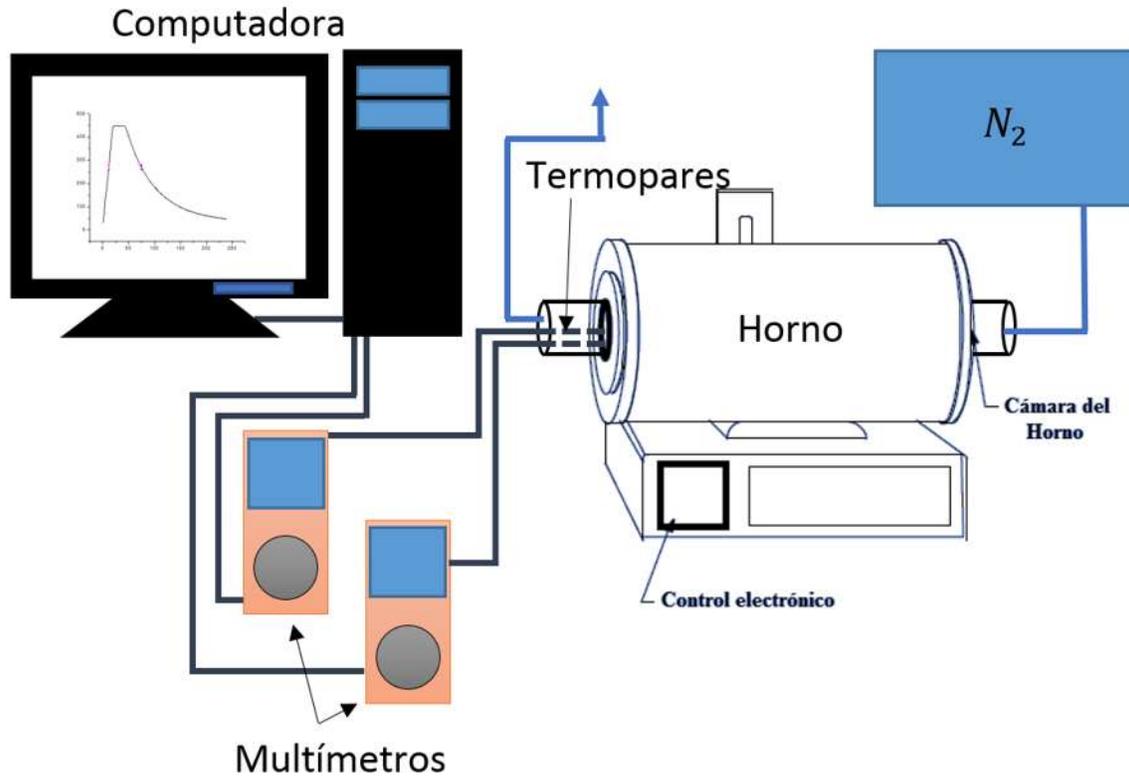


Figura 3.5. Diagrama esquemático del sistema de tratamientos térmicos.

Teniendo en cuenta lo anterior y después de una serie de pruebas y adquisición de parámetros (PID) al sistema de tratamientos térmicos, obtuvimos un muy buen comportamiento en la rampa del incremento de la temperatura, en el comportamiento cuando se llega a la temperatura deseada y en la estabilidad de esta temperatura, Figura 3.6 – línea sólida. Cabe mencionar, que debido a la gran variedad de sistemas para tratamientos térmicos, está fue una etapa muy laboriosa ya que cada sistema es diferente y se ajusta a los requisitos de cada laboratorio. En nuestro caso, fue requisito indispensable hacer un autoajuste (*Tune*) previo a la temperatura deseada para el TT el cual determina los parámetros PID para un control óptimo teniendo así la mejor aproximación de la temperatura deseada. Otra elemento importante en nuestro caso fue el cambio del termopar que va del exterior de la cámara de TT (termopar incluido en el horno normalmente) hacia el controlador del horno por un termopar del interior de la cámara de TT hacia el controlador del horno. Con este cambio los resultados dieron un giro drásticamente de poco eficientes a un muy buen comportamiento el cual podemos corroborar en la gráfica mostrada en la Figura 3.6, donde en ambos casos quisimos obtener una temperatura de  $\sim 375$  C, posteriormente esperamos un lapso de tiempo analizando su estabilidad y por último se llevó a temperatura ambiente en condiciones normales. Notemos que en el caso de la línea punteada la temperatura excedió alrededor de  $\sim 65$  C la temperatura deseada y también hizo una especie de hombro el cual para nuestro caso es ineficiente ya que no se

sabríamos cual fue la temperatura de tratamiento térmico mientras que en el caso de la línea sólida se obtuvo aproximadamente la temperatura deseada y se mantuvo razonablemente estable en esa temperatura antes de llevar a temperatura ambiente.

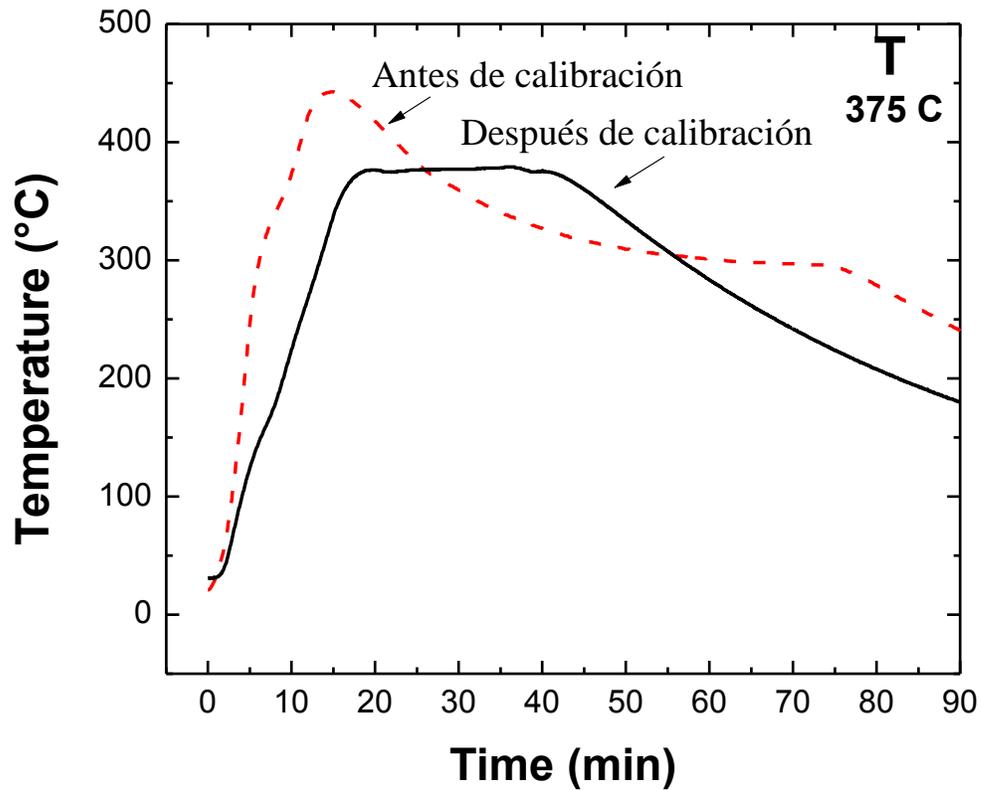


Figura 3.6. Perfil de temperatura vs tiempo. La línea punteada muestra el perfil de temperatura obtenido con el termopar incluido normalmente en el horno y la sólida el obtenido al cambiar el termopar incluido por uno dentro de la cámara. En ambos casos se deseaba obtener una temperatura de ~375 C.

# Capítulo 4.

## Resultados y discusión

En este capítulo presentamos los espectros de fotoluminiscencia de una heteroestructura crecida con tres pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  sobre un mismo sustrato por la técnica de SPBE que fue sometida a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas en el rango de 369 a 473 C. El análisis de los espectros nos permite identificar el efecto de los TTs en la emisión excitónica en pozos cuánticos con diferentes concentraciones de Cd. En base a estos análisis se determina la estabilidad térmica de los pozos y se infieren sus modificaciones estructurales. Se hace notar que se identifica un rango de temperaturas para los TTs en el cual hay una mejora de las propiedades excitónicas de los pozos cuánticos.

### 4.1. Tratamientos térmicos

Una vez optimizado el sistema de calentamiento se procedió a la realización de los tratamientos térmicos de la heteroestructura de tres pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$ . En la Figura 4.1 presentamos los perfiles de temperatura en función del tiempo de los TTs. La línea punteada señala la temperatura de sustrato  $T_s$  a la cual fue crecida la muestra (~270 C). Consideramos que sólo después de esta temperatura inicia el TT, ya que a una temperatura inferior la muestra no debería sufrir cambio alguno, debido a que ya ha estado a esas temperaturas inferiores durante el crecimiento. Observemos que para los tratamientos térmicos a 369, 421, 449, 462 y 473 C se obtuvo un comportamiento en general muy bueno mientras que en el tratamiento de 399 C hubo un ligero sobrecalentamiento y luego un ligero enfriamiento, sin embargo, esta variación fue de  $\pm 10$  C, la cual está dentro de un rango aceptable para nuestros fines. Los TTs fueron llevados a cabo manteniendo un flujo

constante de  $N_2$  para evitar la contaminación y oxidación superficial de la muestra, éstos se iniciaron con una rampa de temperatura de 22.5 C/min. Una vez llegado a la temperatura deseada esta se mantuvo por un tiempo de ~20 min y posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente manteniendo el flujo de  $N_2$ . En general los tratamientos térmicos fueron realizados satisfactoriamente.

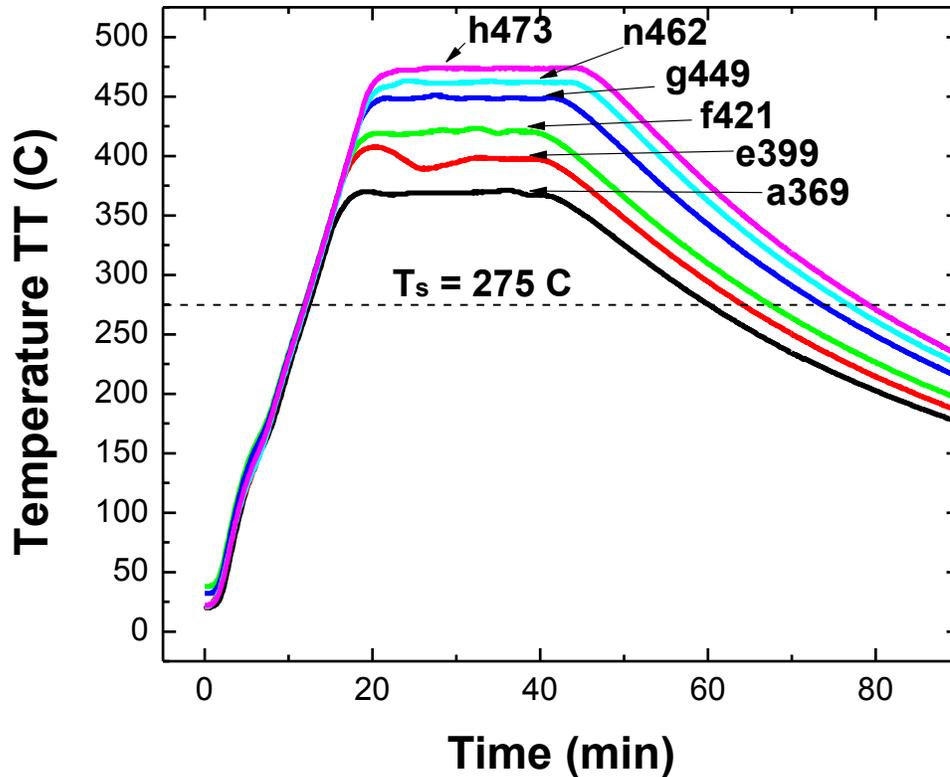


Figura 4.1. Perfil de temperatura vs tiempo de los TTs para cada uno de los fragmentos (a369, e399, f421, g449, n462 y h743) de la heteroestructura con tres QWs de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ .

En la Tabla 4.1 mostramos las temperaturas de tratamiento térmico con su respectivo margen de error obtenidas de la Figura 4.1. En esa misma tabla se muestran los tiempos de TT (nominalmente todos serían de 20 min) en la temperatura deseada y también se presenta el tiempo durante el cual  $T > T_s$ , es decir, el tiempo para el cual la muestra estuvo expuesta a temperaturas mayores que la temperatura de crecimiento. En la última columna incluimos el área bajo la curva del perfil de temperatura entre la temperatura deseada de TT y la temperatura de crecimiento; este valor lo interpretamos como el área integrada del tratamiento térmico total.

Tabla 4.1. Parámetros obtenidos del perfil de temperatura en función del tiempo.

| <i>Fragmento</i> | $\Delta T_{TT}$ (C) | <i>Tiempo de TT</i><br>(min) | <i>Tiempo para</i><br>$T > T_s$ (min) | <i>Área bajo la</i><br><i>curva <math>T &gt; T_s</math></i> |
|------------------|---------------------|------------------------------|---------------------------------------|---|
| a369             | $\pm 2$             | $20 \pm 0.5$                 | $49.1 \pm 0.2$                        | $3619 \pm 49$   |
| e399             | $\pm 10$            | $21 \pm 0.5$                 | $53.3 \pm 0.2$                        | $4870 \pm 53$   |
| f421             | $\pm 2$             | $20 \pm 0.5$                 | $56.7 \pm 0.2$                        | $5836 \pm 57$   |
| g449             | $\pm 2$             | $21 \pm 0.5$                 | $63 \pm 0.2$                          | $7529 \pm 63$   |
| n462             | $\pm 2$             | $20 \pm 0.5$                 | $66.1 \pm 0.3$                        | $8460 \pm 66$   |
| h473             | $\pm 1$             | $21.5 \pm 0.5$               | $68.3 \pm 0.3$                        | $9238 \pm 69$   |

## 4.2. Fotoluminiscencia

Una vez realizado los tratamientos térmicos realizamos las mediciones de FL para observar las modificaciones de la emisión excitónica. El crecimiento de los pozos fue realizado sobre un cuarto de una oblea de 2 pulgadas de GaAs(001), el substrato con forma de una mitad de semicírculo fue dividido en diversos fragmentos como se indica en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Identificación de los fragmentos con pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  sometidos a TTs. El número en la identificación del fragmento se refiere a la temperatura del TT.

| <i>Fragmento</i> | <i>Figura</i> |
|------------------|---------------|
| cAG275           |               |
| a369             |               |
| e399             |               |
| f421             |               |
| g449             |               |
| n462             |               |
| h473             |               |

En la Figura 4.2 presentamos el espectro de FL del fragmento cAG275 (*as-grown*) con su ajuste tipo gaussiano debido a la forma de línea de la emisión de los QWs. Se muestran tres emisiones excitónicas centradas en 2.360, 2.441 y 2.488 eV, correspondientes a los pozos cuánticos QW<sub>1</sub>, QW<sub>2</sub> y QW<sub>3</sub>, respectivamente. El QW cuya emisión excitónica es de menor energía corresponde al pozo con mayor concentración de Cd (QW<sub>1</sub>) y la emisión excitónica de mayor energía es el corresponde al de menor concentración de Cd, QW<sub>3</sub>. Podemos observar que debido a la cercanía de las emisiones excitónicas de los diferentes QWs se presenta un cierto traslape de los picos correspondientes, sin embargo, a bajas temperaturas de los TTs esto no impide la identificación de las transiciones individuales. Resolviendo de manera numérica las ecuaciones (2.16) y (2.17) obtenemos la energía de los niveles de los QWs y de acuerdo con la ecuación (2.19) hacemos una aproximación de la composición de los QWs las cuales están dadas alrededor de  $x = 0.42$ ,  $0.34$  y  $0.30$  para los QWs 1, 2 y 3, respectivamente. En la Tabla 4.3 mostramos los parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de cAG275.

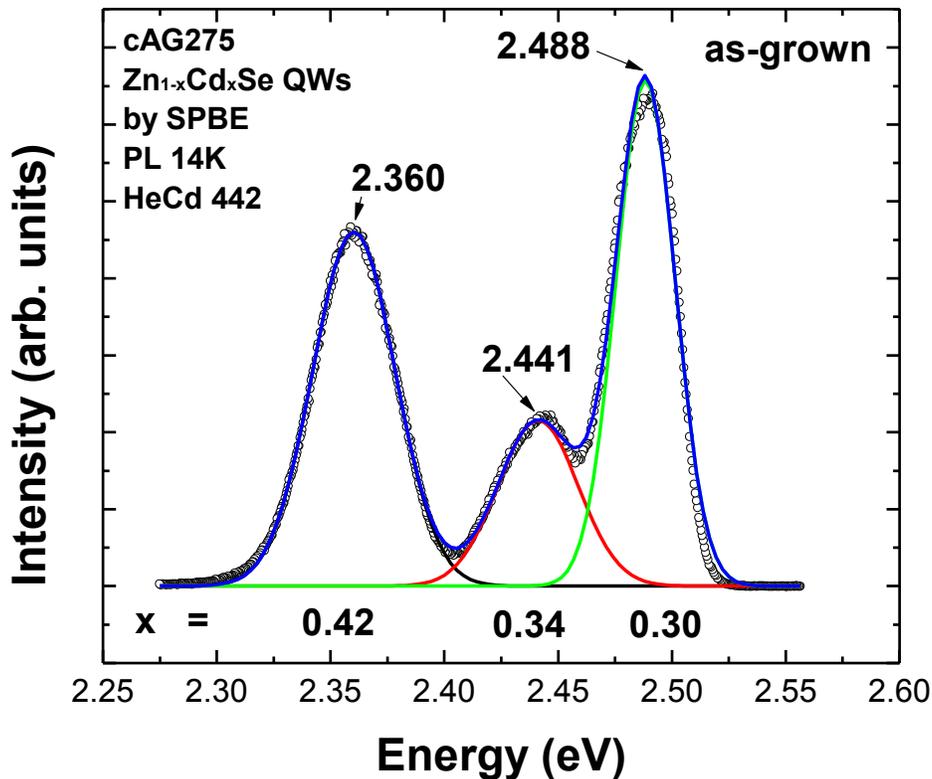


Figura 4.2. Espectro de FL @ 14 K de cAG275.

Tabla 4.3. Parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de cAG275.

| <i>QW</i> | <i>Energía (eV)</i> | $\Delta E$ (meV) | <i>FWHM (meV)</i> |
|-----------|---------------------|------------------|-------------------|
| 1         | 2.360               | $\pm 2$          | $42.8 \pm 0.4$    |
| 2         | 2.441               | $\pm 3.2$        | $41.6 \pm 0.4$    |
| 3         | 2.488               | $\pm 1.5$        | $30.6 \pm 0.3$    |

En la Figura 4.3 se muestra el espectro de a369. Observemos que el ajuste, aunque es muy bueno, no reproduce totalmente el espectro medido ya que a energías menores a la emisión del  $QW_1$  se tiene una contribución de alguna otra transición, lo que produce una pequeña diferencia entre el ajuste y el espectro. Notemos que las emisiones excitónicas de los QWs después del TT presentan un corrimiento hacia el azul con respecto a cAG275, la muestra sin TT, llama la atención notar que los picos presentan una reducción en el FWHM, mejorando ligeramente la intensidad, lo que podría interpretarse como una mejora de la emisión excitónica.

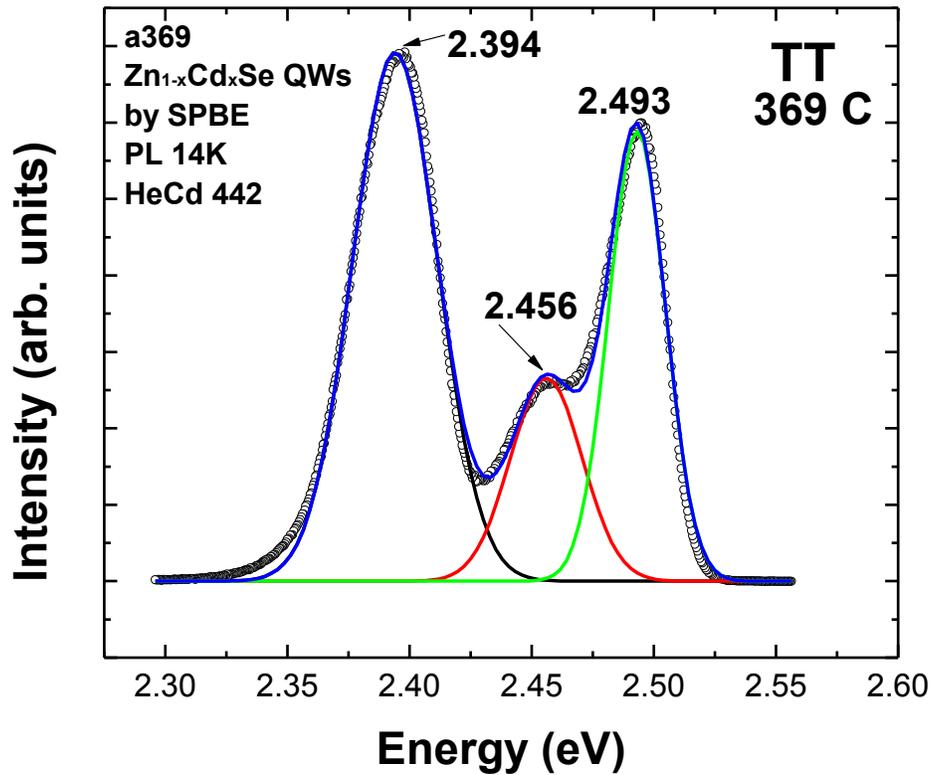


Figura 4.3. Espectro de FL @ 14 K de a369.

Tabla 4.4. Parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de a369.

| <i>QW</i> | <i>Energía (eV)</i> | $\Delta E$ (meV) | <i>FWHM (meV)</i> |
|-----------|---------------------|------------------|-------------------|
| 1         | 2.394               | $\pm 1.8$        | $41.0 \pm 0.4$    |
| 2         | 2.456               | $\pm 4.8$        | $34.7 \pm 0.3$    |
| 3         | 2.493               | $\pm 1.5$        | $27.4 \pm 0.2$    |

En la Figura 4.4 mostramos el espectro excitónico de e399, en el cual vemos que se hace más evidente la transición antes de la emisión del QW<sub>1</sub>. Tomando en cuenta esta transición, el ajuste reproduce fielmente el espectro medido. Notemos también que el FWHM de las emisiones excitónicas es menor aún que en los casos anteriores lo cual nos sugiere que la interfaz entre los QWs y las barreras es más homogénea, aun cuando se esté

presentando un proceso de interdifusión, Cd hacia las barreras y Zn hacia el pozo. Es decir, la interfaz se está suavizando en forma homogénea, lo que finalmente se puede interpretar como una mayor calidad estructural. En este espectro vemos que las emisiones excitónicas de los QWs nuevamente presentan un corrimiento hacia el azul, ya que tienen energías mayores que en los casos anteriores. La Tabla 4.5 presenta los parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de e399.

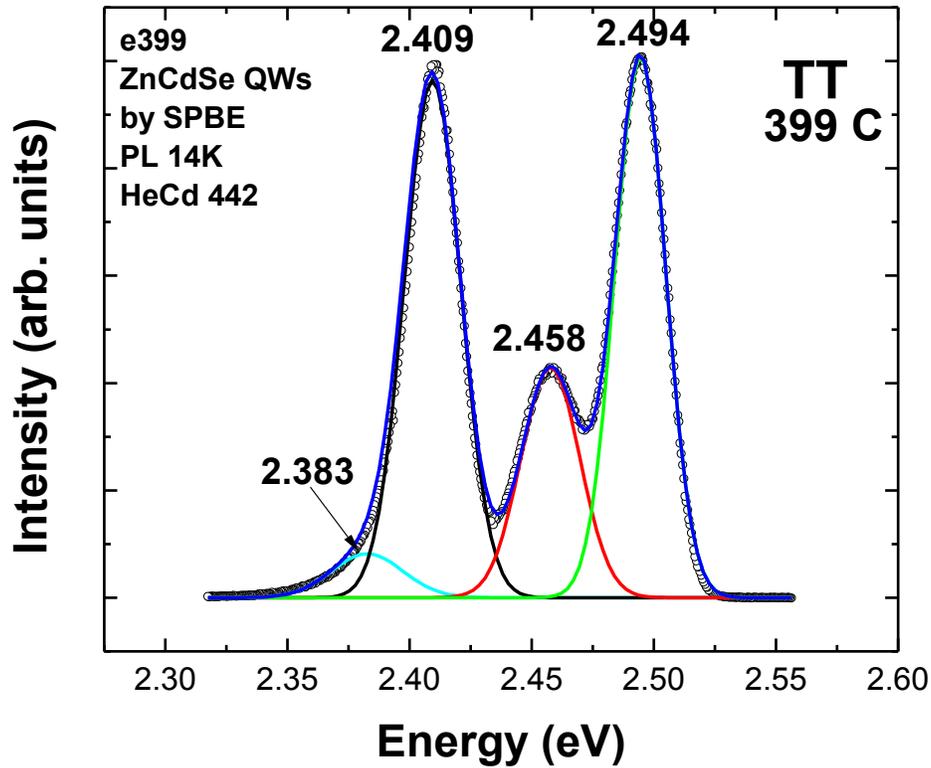


Figura 4.4. Espectro de FL @ 14 K de e399.

Tabla 4.5. Parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de e399.

| <i>QW</i> | <i>Energía (eV)</i> | $\Delta E$ (meV) | <i>FWHM (meV)</i> |
|-----------|---------------------|------------------|-------------------|
| 1         | 2.409               | $\pm 1.8$        | $27.3 \pm 0.2$    |
| 2         | 2.458               | $\pm 4.1$        | $28.4 \pm 0.2$    |
| 3         | 2.494               | $\pm 1.5$        | $24.6 \pm 0.2$    |

En la Figura 4.5 mostramos el espectro de f421 donde seguimos observando un corrimiento hacia el azul, sin embargo, el FWHM ahora es un poco más ancho con respecto al medido para e399, sugiriendo que la interdifusión está induciendo inhomogeneidades en la composición de Cd de la interfaz graduada en composición. La Tabla 4.6 presenta los parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de f421.

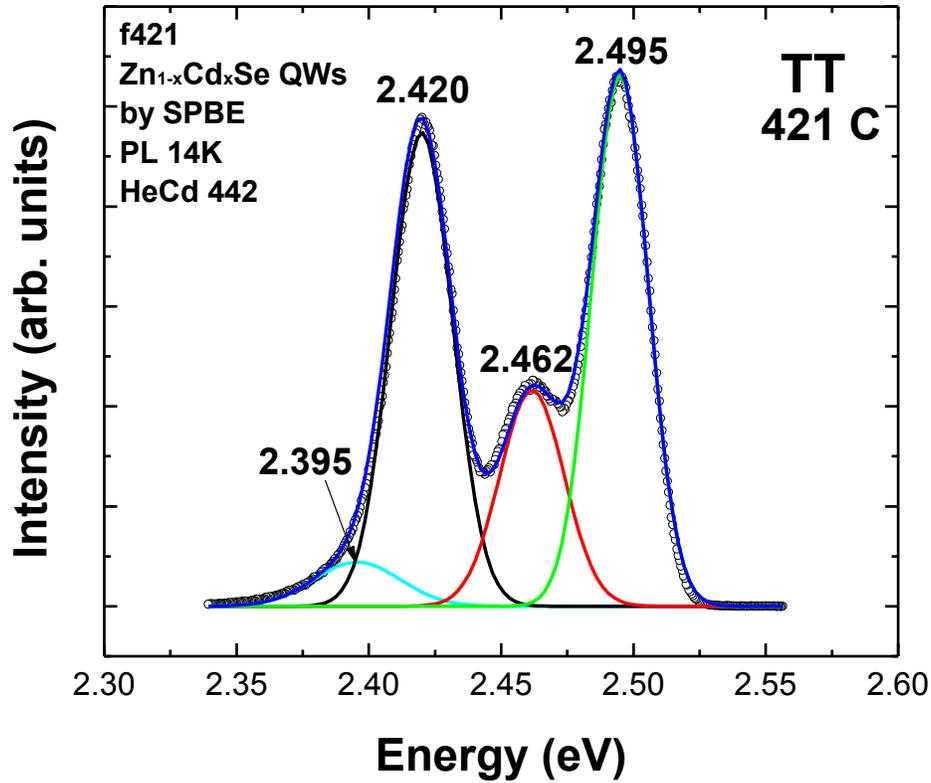


Figura 4.5. Espectro de FL @ 14 K de f421.

Tabla 4.6. Parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de f421.

| <i>QW</i> | <i>Energía (eV)</i> | $\Delta E$ (meV) | <i>FWHM (meV)</i> |
|-----------|---------------------|------------------|-------------------|
| 1         | 2.420               | $\pm 1.6$        | $27.4 \pm 0.4$    |
| 2         | 2.462               | $\pm 4.1$        | $28.7 \pm 0.2$    |
| 3         | 2.495               | $\pm 1.6$        | $25.1 \pm 0.2$    |

En la Figura 4.6 mostramos el espectro de g449. Observemos que las emisiones excitónicas del QW<sub>1</sub> y QW<sub>2</sub> se traslapan bastante y también hay un traslape notable con la transición que esta antes del QW<sub>1</sub> (2.409 eV). Sin embargo, siguiendo con el análisis de los parámetros anteriores podemos inferir razonablemente los máximos de las emisiones de los QWs y entonces hacer el ajuste respectivo. La Tabla 4.7 presenta los parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de g449.

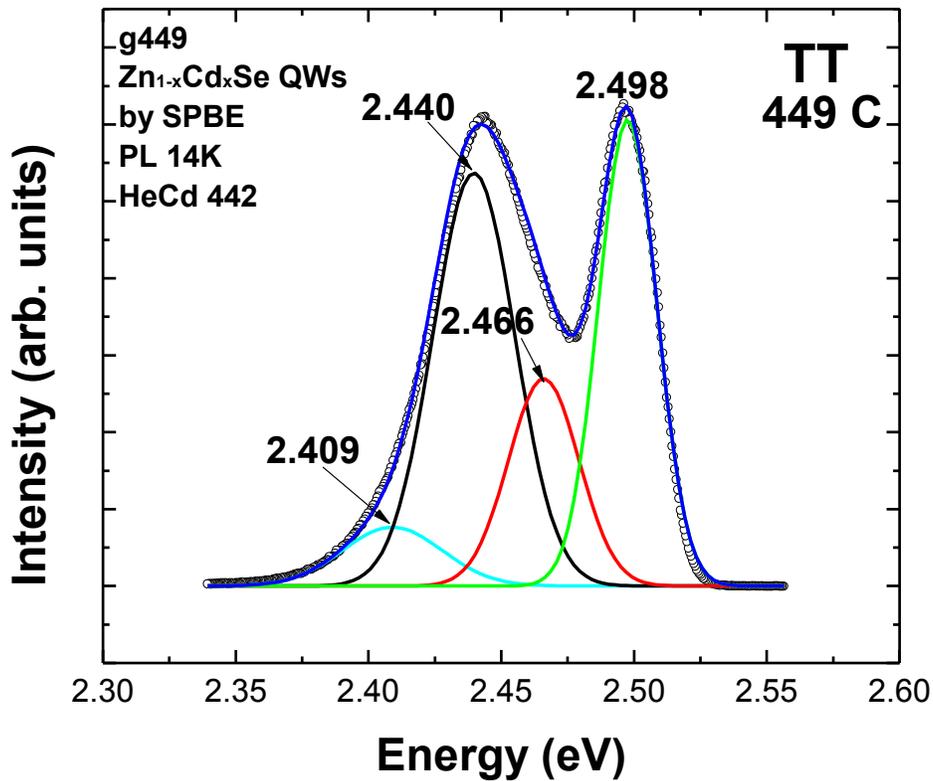


Figura 4.6. Espectro de FL @ 14 K de g449.

Tabla 4.7. Parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de g449.

| <i>QW</i> | <i>Energía (eV)</i> | $\Delta E$ (meV) | <i>FWHM (meV)</i> |
|-----------|---------------------|------------------|-------------------|
| 1         | 2.440               | $\pm 3.6$        | $36.4 \pm 0.3$    |
| 2         | 2.466               | $\pm 5.2$        | $31.4 \pm 0.3$    |
| 3         | 2.498               | $\pm 1.9$        | $25.9 \pm 0.2$    |

En la Figura 4.7 mostramos el espectro de n462. En este espectro al igual que el espectro de g449 (Figura 4.6) también se traslapan las emisiones de los QWs 1 y 2, pero en este caso la forma de la emisión nos permite ubicar mejor las emisiones excitónicas, sigue observándose un corrimiento hacia el azul. La Tabla 4.8 presenta los parámetros del ajuste correspondientes al espectro de FL de n462.

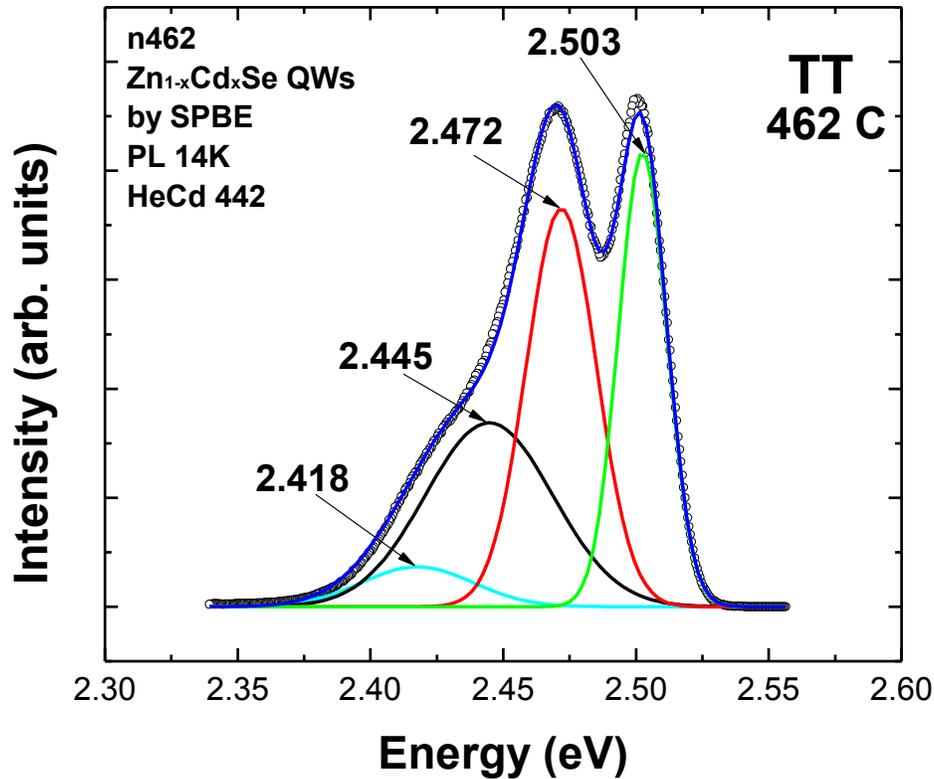


Figura 4.7. Espectro de FL @ 14 K de n462.

Tabla 4.8. Parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de n462.

| <i>QW</i> | <i>Energía (eV)</i> | $\Delta E$ (meV) | <i>FWHM (meV)</i> |
|-----------|---------------------|------------------|-------------------|
| 1         | 2.445               | $\pm 7.1$        | $56.5 \pm 0.6$    |
| 2         | 2.472               | $\pm 6.7$        | $31.1 \pm 0.3$    |
| 3         | 2.503               | $\pm 2.8$        | $21.5 \pm 0.2$    |

En la Figura 4.8 mostramos el espectro de h473 donde se tiene la impresión de que la emisión excitónica del QW<sub>2</sub> es de mayor intensidad que la de los otros QWs, pero esto no es claro ni tampoco es claro porque las intensidades se modificarían en forma diferente para cada QW. La Tabla 4.9 muestra los parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de h473.

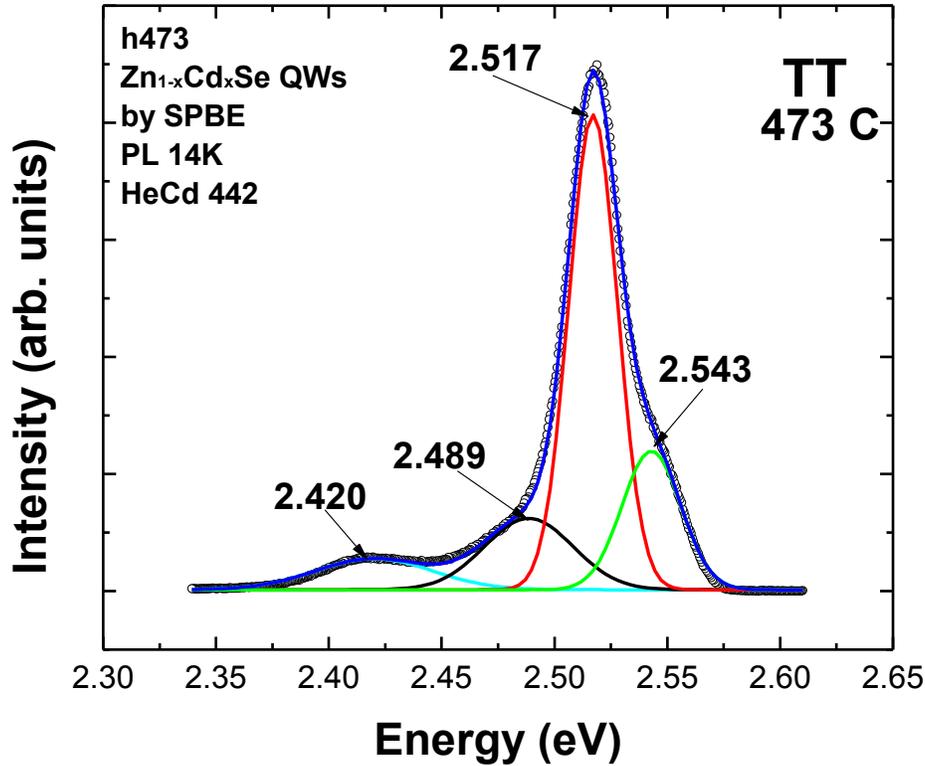


Figura 4.8. Espectro de FL @ 14 K de h473.

Tabla 4.9. Parámetros obtenidos del ajuste del espectro de FL de h473.

| <i>QW</i> | <i>Energía (eV)</i> | $\Delta E$ (meV) | <i>FWHM (meV)</i> |
|-----------|---------------------|------------------|-------------------|
| 1         | 2.489               | $\pm 7.2$        | $46.2 \pm 0.5$    |
| 2         | 2.517               | $\pm 7.1$        | $25.5 \pm 0.2$    |
| 3         | 2.543               | $\pm 3.3$        | $30.7 \pm 0.3$    |

De los parámetros obtenidos de todos los espectros de FL analizados, Tabla 4.3-4.9, podemos apreciar que invariablemente las energías de los pozos cuánticos se van corriendo hacia el azul, efecto que se atribuye a la disminución del Cd en los QWs provocada por su difusión hacia las barreras.<sup>[18, 19, 20, 21]</sup> Esta difusión modifica el perfil de cada pozo, inicialmente abrupto, a un perfil graduado en composición como se ilustró en la Figura 2.11. Siendo así, podemos considerar que después de los TTs los perfiles de composición se van modificando gradualmente para producir pozos con composición variable a lo largo de  $z$ , como se ilustra en la Figura 4.9. Entonces, el perfil de composición del QW es alterado de tal manera que el fondo se hace más angosto y la parte superior se ensancha, Figura 4.9.a. Para el caso del pozo en la banda de valencia sucede lo mismo. De acuerdo con las energías de los niveles de los QWs obtenidos de las ecuaciones (2.16) y (2.17), obtenemos que cerca del fondo de los pozos se encuentran los niveles  $1e$  y  $1hh$  para la banda de conducción y de valencia, respectivamente. En forma cualitativa esto conduce a un corrimiento hacia mayores energías de esos niveles debido al angostamiento del pozo donde se encontraban los niveles, lo que se refleja entonces en un corrimiento hacia el azul de las transiciones excitónicas, corrimiento consistente con la disminución del contenido de Cd en el pozo difundido. Al mismo tiempo, la región con presencia de Cd se ha extendido, lo que a primera vista indica un pozo cuántico más ancho Figura 4.9.c. Sin embargo, dado que el pozo no es más de tipo rectangular, no se puede considerar que también habría una contribución hacia el rojo para los niveles fundamentales de los pozos, pero sí para el caso de los niveles cercanos a la parte superior de los pozos.

En la Figura 4.9 se ilustra el cambio estructural del QW debido al cambio del perfil de composición ocasionado por el tratamiento térmico. Notemos de esta figura, como mencionamos anteriormente, si el nivel de energía  $1e$  se encuentra por debajo de  $\Delta E_c/2$  entonces el nivel  $1e$  subirá debido a que el espesor efectivo del QW tratado térmicamente es menor, por otro lado, si el nivel  $1e$  se encuentra por arriba de  $\Delta E_c/2$  entonces el nivel  $1e$  tenderá a bajar debido a que el espesor efectivo del QW tratado térmicamente es mayor, esto es cierto si el perfil del QW no se modifica mucho con respecto al original, es decir, que no hubo demasiada interdifusión entre el QW y las barreras. Por otro lado, si el Cd del QW se diluye en las barreras genera un perfil muy suave, en el cual, el fondo del QW podría estar a unos cuantos meV de las barreras, esto también da lugar a que el nivel de energía  $1e$  suba ya que se tiene este efecto además del ensanchamiento del QW. Para la banda de valencia ocurre algo similar sólo que cambiamos  $1e$  por  $1hh$  y  $\Delta E_c$  por  $\Delta E_v$ .

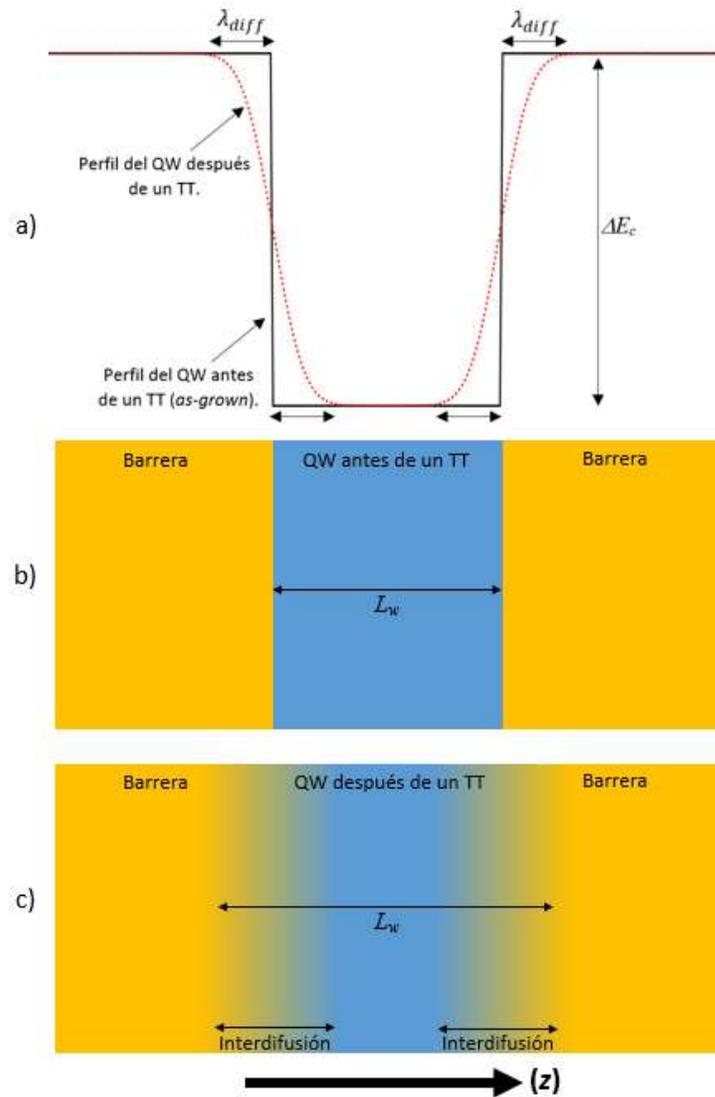


Figura 4.9. a) Perfil de un pozo cuántico con y sin tratamiento térmico, b) Vista esquemática de la estructura del QW sin TT y c) con TT.

Para observar mejor la evolución de la emisión excitónica de los QWs como resultado de los TTs se muestra la Figura 4.10, los espectros están normalizados y todos fueron medidos en condiciones similares. Podemos ver que el QW<sub>3</sub> (menor contenido de Cd) presenta un corrimiento hacia el azul apenas notable para temperaturas de TT menores a 473 C. Para los pozos con mayor contenido de Cd el corrimiento es muy notable.

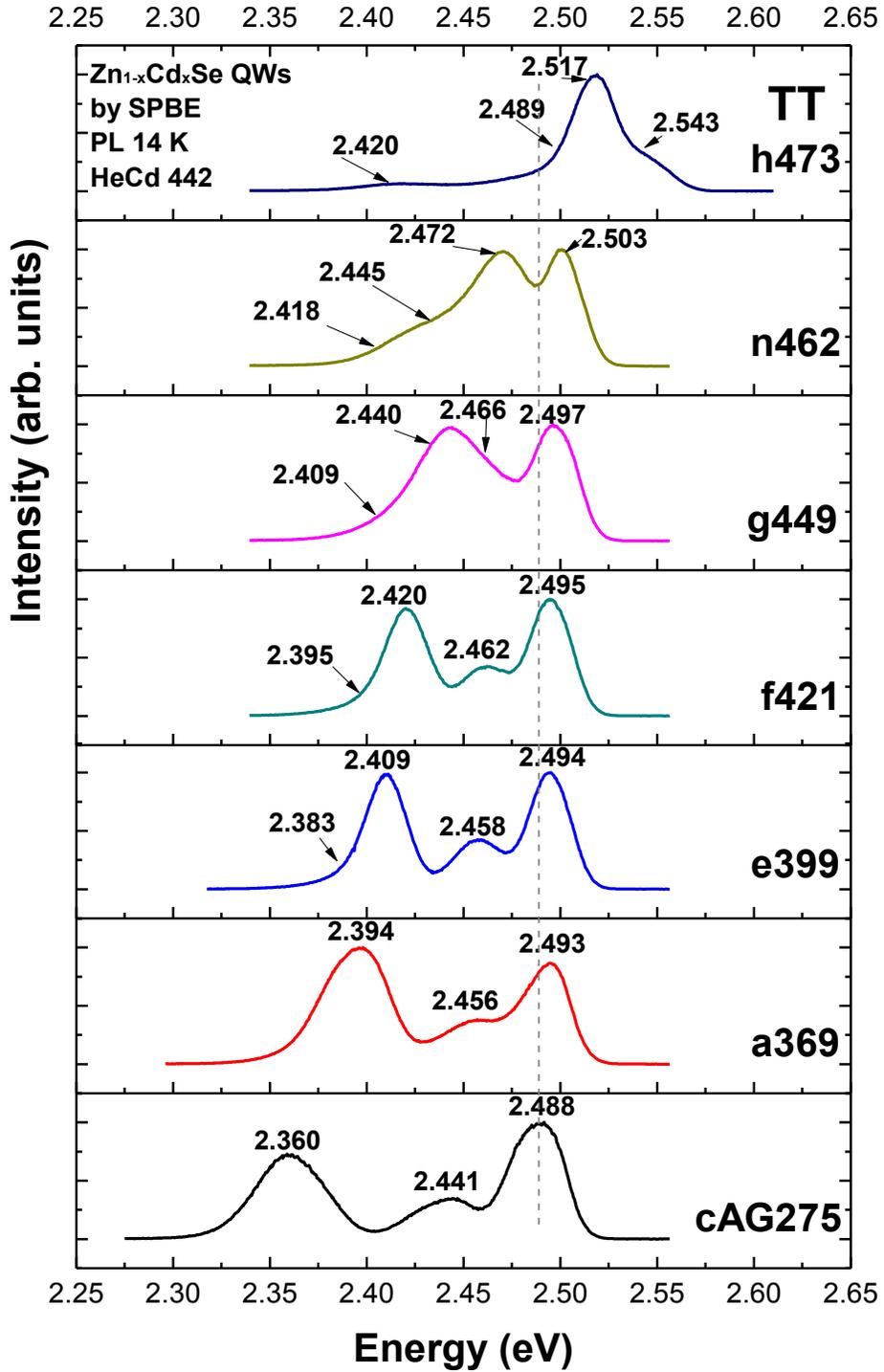


Figura 4.10. Espectros de FL @ 14 K del fragmento cAG275 y los tratados térmicamente.

La Tabla 4.10 muestra en forma resumida las transiciones excitónicas identificadas a través de los ajustes gaussianos de los espectros anteriores. Con los valores de esta tabla obtenemos la Figura 4.11.

Tabla 4.10. Energías de la emisión excitónica de los pozos cuánticos de cAG275 y de los fragmentos tratados térmicamente.

| <i>Muestra</i> | <i>E(eV) QW<sub>1</sub></i> | <i>E(eV) QW<sub>2</sub></i> | <i>E(eV) QW<sub>3</sub></i> |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| cAG275         | 2.360 ± 0.002               | 2.441 ± 0.0032              | 2.488 ± 0.0015              |
| a369           | 2.394 ± 0.0018              | 2.456 ± 0.0048              | 2.493 ± 0.0015              |
| e399           | 2.409 ± 0.0018              | 2.458 ± 0.0041              | 2.494 ± 0.0015              |
| f421           | 2.420 ± 0.0016              | 2.462 ± 0.0041              | 2.495 ± 0.0016              |
| g449           | 2.440 ± 0.0036              | 2.466 ± 0.0052              | 2.498 ± 0.0019              |
| n462           | 2.445 ± 0.0071              | 2.472 ± 0.0067              | 2.503 ± 0.0028              |
| h473           | 2.489 ± 0.0072              | 2.517 ± 0.0071              | 2.543 ± 0.0033              |

De la Figura 4.11 observamos que el mayor cambio de la emisión excitónica es del QW<sub>1</sub>, esto es esperado ya que tiene una mayor concentración de Cd, es decir, tiene un mayor gradiente de concentración en la interfaz pozo/barrera, dando lugar a una mayor difusión y con ello un cambio más notable en el perfil del QW que a su vez da lugar a un mayor cambio de los niveles de energía del pozo y que, como se explicó antes, resulta en una emisión excitónica de mayor energía. Siguiendo con el razonamiento anterior podemos entender porque la emisión del QW<sub>3</sub> tiene un menor corrimiento de energía.

Observamos que el QW<sub>3</sub> se mantiene relativamente estable hasta la temperatura de TT de 462 C, alrededor de 190 C arriba de la temperatura a la cual fue crecida la muestra, con un corrimiento total hacia el azul de 15 meV, lo que en el caso de pozos rectangulares de 16 ML de Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se sería equivalente a una disminución de aproximadamente 1.5% de Cd en el pozo, es decir, un cambio de ~ 30 a 28.5% de Cd, pero esto es sólo una estimación gruesa, pues en realidad los pozos con TT presentan interfaces graduadas. Los QW 1 y 2 tienen un corrimiento de 85 y 31 meV respectivamente; una estimación similar sugiere una reducción de ~7.9 y ~2.8 % de Cd para cada uno de esos pozos, respectivamente. Para la temperatura de TT de 473 C hay un cambio de la emisión excitónica muy notable para los tres QWs con corrimientos de 44, 45 y 40 meV para los pozos 1, 2 y 3, respectivamente, lo

que nos genera un corrimiento total de 129, 76 y 55 meV, implicando modificaciones importantes tanto en la composición como en la estructura de los pozos.

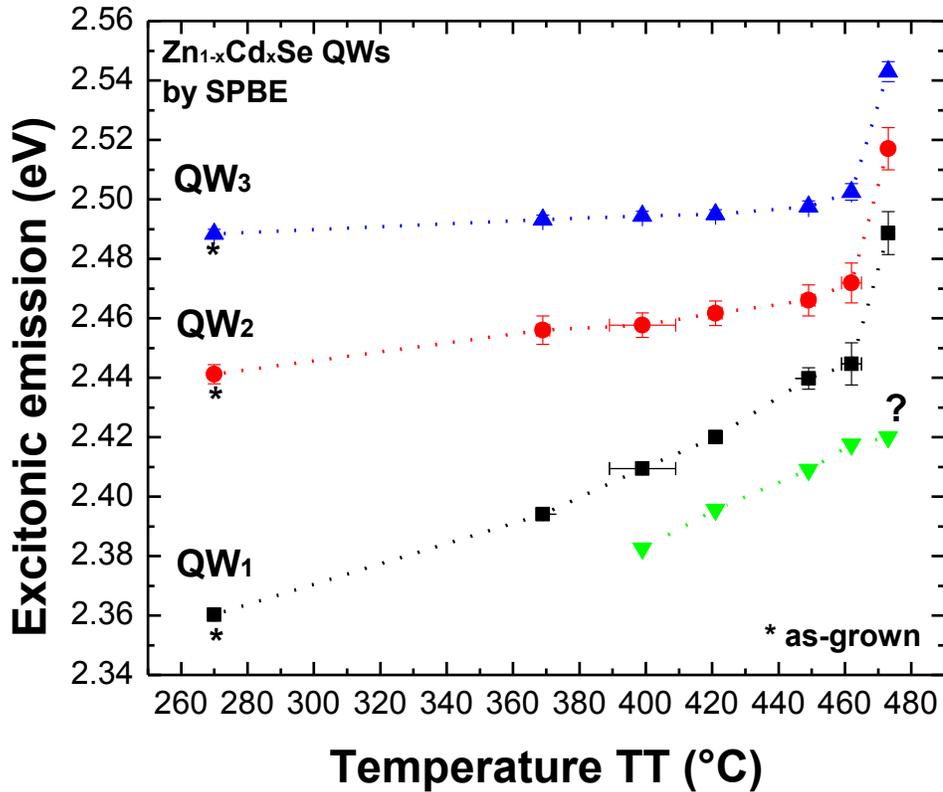


Figura 4.11. Cambio de la emisión excitónica de los QWs debido a los TTs.

De este análisis se puede decir que el un perfil rectangular del QW<sub>3</sub> antes del TT a 473 C ha sufrido una ligera modificación, siendo mayor para los otros QWs. De la Figura 4.11 observamos que hasta temperaturas de TT de 462 C los cambios son suaves y que a mayor temperatura hay un corrimiento notable en la emisión, lo que indicaría que temperaturas superiores a los 462 C son demasiado altas para mantener la integridad y calidad de los pozos cuánticos. La observación simultánea de los corrimientos en energía de las emisiones excitónicas y la evolución de los anchos (FWHM) y las intensidades de los picos, Figura 4.11 y Figura 4.12, nos permite observar los efectos de los TTs:

Los cambios en energía, y por lo tanto en composición, son suaves hasta TT = 462 C

El FWHM disminuye con los primeros TTs, teniendo valores mínimos para TTs a 399 y 421 C.

Las intensidades de la emisión aumentan considerablemente con el primer TT a 369 C y después disminuyen, aunque siguen siendo mayores que en la muestra sin TT inclusive a TT = 449 C.

Los tres QWs presentan un abrupto aumento en energía después del TT = 462 C, indicando una clara tendencia a la dilución del Cd en las barreras, lo que a su vez sugiere que las emisiones excitónicas converjan a un mismo valor de energía el cual estaría dado por la difusión total de todos los átomos de Cd en las barreras de ZnSe, aunque también podría presentarse el caso de que a partir de cierta dilución la composición se mantuviera relativamente estable en la región donde se encontraban originalmente los pozos. El comportamiento de los anchos medios (FWHM) y las intensidades de los picos para TTs arriba de 449 C no es fácil de explicar, no se observa una clara consistencia entre los tres pozos, Figura 4.12. El comportamiento, aparentemente errático, puede ser una indicación de los problemas para identificar la evolución de las transiciones de cada QW en las temperaturas altas, es decir, no se puede garantizar que los picos de cada QW están bien identificados y que los ajustes son los más adecuados; hay mucho traslape y la forma del espectro presenta grandes modificaciones. Por ejemplo, para la muestra n462 el pico ancho en 2.472 eV podría ser debido al traslape de los QWs 1 y 2. Es probable que los TTs a altas temperaturas se estén produciendo zonas con variaciones notables de la composición debido a un proceso de difusión inhomogéneo.

Un aspecto muy interesante que podemos observar de la Figura 4.11, es que el QW<sub>1</sub> tratado térmicamente a 449 C tiene una energía de emisión excitónica muy parecida a la del QW<sub>2</sub> de cAG275, algo semejante puede decirse en relación al QW<sub>1</sub> con TT a 473 C y el QW<sub>3</sub> de cAG275, con sólo una diferencia de 1 meV en ambos casos. Lo anterior significa que es posible obtener emisión excitónica con la misma energía pero con características diferentes (intensidad, FWHM) con estructuras de diferentes características inducidas por los TTs.

La observación del angostamiento del ancho medio de los picos y el incremento en la luminiscencia como resultado de los TTs a bajas temperaturas es una fuerte sugerencia de que las propiedades excitónicas han mejorado debido a la homogeneización estructural de los pozos cuánticos, es decir, aun cuando las interfaces ya no son tan abruptas debido a los procesos de interdifusión, los perfiles de composición, y por lo tanto los potenciales de los pozos, presentan mucho menos fluctuaciones que los pozos crecidos originalmente, aun cuando para estos pozos estas fluctuaciones son pequeñas. Es decir, los TTs están produciendo estructuras de muy alta calidad cristalina. Tomando en cuenta que los TTs también producen un corrimiento hacia el azul, podríamos concluir que los TTs pueden ser empleados ventajosamente para mejorar su calidad estructural y para sintonizar con precisión la emisión excitónica para aplicaciones específicas de los QWs en dispositivos optoelectrónicos.

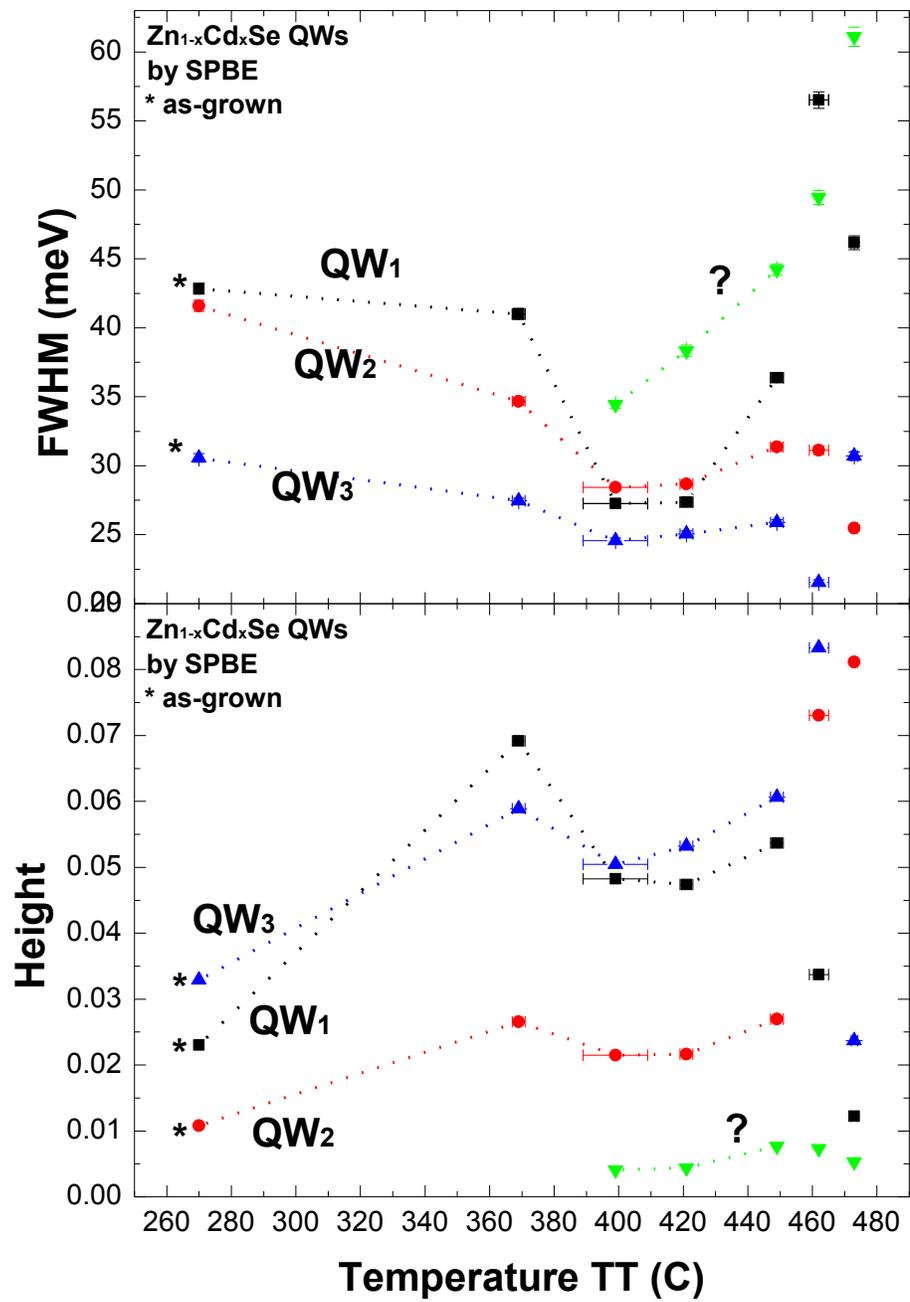


Figura 4.12. FWHM en función de la temperatura de TT en la parte superior, y altura de la emisión excitónica en función de la temperatura de TT en la parte inferior.



# Capítulo 5.

## Conclusiones

Se logró satisfactoriamente la implementación de un sistema de tratamientos térmicos en el cual se tiene un muy buen control de las temperaturas. Este sistema puede realizar tratamientos térmicos en el rango de temperatura ambiente a 900 C.

Se realizaron tratamientos térmicos entre 369 y 473 C a fragmentos de un heteroestructura con tres pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  con valores de  $x = 42, 34, 30$ . Cada muestra se mantuvo en la temperatura deseada por un periodo de ~20 min. Para la subida se empleó una rampa de 22.5 C/min. Al final del TT la muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Se estudió el efecto de tratamientos térmicos en la emisión excitónica de los QWs por medio de la espectroscopia de fotoluminiscencia a baja temperatura (14 K). En todos los casos los picos de la emisión excitónica de los QWs presentaron un corrimiento al azul como resultado de la aplicación de los tratamientos térmicos.

Los TTs inducen un proceso de interdifusión de Cd hacia las barreras y de Zn hacia la región de los pozos. Este proceso depende del contenido de Cd de los pozos: a mayor contenido mayor interdifusión y por lo tanto mayor modificación de la estructura y perfil de composición de los pozos.

La difusión de los átomos de Cd de los QWs hacia las barreras se interpreta como un ensanchamiento del pozo y la consecuente reducción de la máxima concentración de Cd del QW. Esto modifica el perfil de composición del pozo cuántico, es decir, el perfil de los

pozos ya no es de tipo rectangular con interfaces abruptas sino de una interfaz graduada que se extiende más allá de la región original del pozo.

Identificamos dos regiones de temperatura en los cambios de la energía de la emisión excitónica de los QWs: i) uno donde los cambios son suaves y el QW<sub>3</sub> presenta una cierta estabilidad comparado con los otros dos pozos; ii) la otra región presenta un cambio muy abrupto en las emisiones de los tres QWs, arriba de 462 C, dando lugar a un cambio muy notable de sus propiedades excitónicas.

Nuestros resultados indican que pozos cuánticos de Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se/ZnSe con  $x \leq 0.30$  presentan la estabilidad térmica adecuada para ser la región activa de láseres en la región azul-verde del espectro visible.

En la segunda región de temperaturas los cambios en los espectros de fotoluminiscencia son muy grandes, indicando que la estructura de los QWs se está modificando en forma significativa, lo que indica que los procesos de difusión son más violentos y que se pierde la estabilidad térmica de los pozos.

Es muy importante hacer notar que en todos los casos los TTs a temperaturas menores a 463 C resultaron en una emisión excitónica más intensa, inclusive hay una zona de temperaturas en la cual el ancho medio (FWHM) disminuye. Por lo tanto, la aplicación de TTs con los parámetros adecuados puede emplearse para mejorar tanto la calidad estructural como la emisión excitónica de los pozos cuánticos de Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se/ZnSe.

Para el caso de las muestras estudiadas el rango de temperaturas de los TTs que conduce al mejoramiento de las propiedades de los QWs fue de los 370 a los 450 C. Por lo tanto, TTs a 400 C de pozos cuánticos de Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se/ZnSe son recomendables para mejorar sus propiedades excitónicas.

# Capítulo 6.

## Proyectos futuros

Implementar un modelo teórico que permita realizar cálculos del perfil de composición de la interfaz pozo/barrera de las estructuras tratadas térmicamente.

Establecer un procedimiento que permita determinar el coeficiente de difusión para el Cd a partir de las mediciones de los espectros excitónicos de pozos cuánticos de  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  tratados térmicamente.

Realizar tratamientos térmicos a temperaturas más elevadas para determinar la temperatura a la cual desaparece la emisión originada por confinamiento cuántico (desaparición de los pozos).

Obtener por TTs pozos parabólicos a partir de pozos rectangulares. Estas estructuras serían de gran interés para su aplicación en emisores y detectores en el infrarrojo.

Desarrollar un modelo teórico el cual nos permita obtener los niveles de energía de un pozo modificado por los TTs.

# Referencias

- 
- [1] [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2000/index.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2000/index.html)
- [2] Donald A. Neamen, *Semiconductors Physics and Devices - Basic Principles*, Third Edition.
- [3] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt and H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1272 (1991).
- [4] H. Jeon, J. Ding, A. V. Nurmiko, H. Luo, N. Samarth, and J. Furdyna, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1293 (1991).
- [5] I. Hernández-Calderón, María C. Tamargo, 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, 2002.
- [6] L. Esaki and R. Tsu, IBM Research Note RC-2418 (1969).
- [7] L. Esaki and R. Tsu, *IBM J. Res. Develop.*, 14, 61 (1970).
- [8] G. F. Neumark, R. M. Park and J. M. DePuydt, *Phys. Today* 47, 6, 26 (1994).
- [9] I. Hernández-Calderón, E. López-Luna, J. Luyo, M. Meléndez-Lira, O. de Melo, P. Díaz, L. Hernández, J. Fuentes, R. León, and H. Sitter. *J. Crystal Growth*, 175/176, 571 (1997).
- [10] J. Luyo-Alvarado, M. Meléndez-Lira, M. López-López, I. Hernández-Calderón, M. E. Constantino, H. Navarro-Contreras, M. A. Vidal, Y. Takagi, K. Samonji, and H. Yonezu, *J. Appl. Phys.* 84, 1551 (1998).
- [11] H. H. Woodbury, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*. Eds. M. Aven and J. S. Prener (1967) ch. 5.
- [12] H. H. Woodbury, *II-VI Semiconducting Compounds*. Ed. D. G. Thomas (1967), p. 244.
- [13] D. A. Stevenson, *Atomic Diffusion in Semiconductors*. Ed. D. Shaw (1973), cp. 7.
- [14] M. Brown and A. F. W. Willoughby, *J. Crystal Growth* 59, 27 (1982).

- 
- [15] W. E. Martin, *J. Appl. Phys.* 44, 5639 (1973).
- [16] A. Rosenauer, T. Reisinger, E. Steinkirchner, J. Zweck, W. Gebhardt, *J. Crystal Growth*, 152, 42 (1995).
- [17] E. M. Dianov, P. A. Trubenko, E. E. Filimono, and E. A. Shcherbarov, *Fiz. Tekh. Poluprovodn* 31, 296-298 (February 1997).
- [18] M. Momose, A. Taike, M. Kawata, J. Gotoh, and S. Nakatsuka, *Appl. Phys. Lett.* 69, 3572 (1996).
- [19] M. K. Chai, S. F. Wee, K. P. Homewood, W. P. Gillin, T. Cloitre, and R. L. Aulombard, *Appl. Phys. Lett.* 69, 1579 (1996).
- [20] G. Bacher, D. Tönnies, D. Eisert, A. Forchel, M. O. Möller, M. Korn, B. Jobst, D. Hommel, G. Landwehr, J. Söller, and M. Heuken, *J. Appl. Phys.* 79, 4368 (1996).
- [21] R. C. Tu and Y. K. Su, Y. S. Huang, S. T. Chou, *J. Appl. Phys.* 84, 6017 (1998).
- [22] John P. Mckelvey, *Física del estado sólido y de semiconductores* (1987).
- [23] Shenh S. Li, *Semiconductors Physical Electronics*, Second Edition.
- [24] Michael P. Marder, *Condensed Matter Physics*, Second Edition.
- [25] Y. P. Varshni, *Physica* 34, 149-154 (1967).
- [26] John H. Davies, *The physics of low-dimensional semiconductors, an introduction* (1998).
- [27] E. López-Luna, P. Díaz-Arencibia and I. Hernández Calderón, *Phys. Stat. Sol. C*, 1, 4, 819-822 (2004).
- [28] Paul Harrison, *Quantum Wells, Wires and Dots*, Second Edition.
- [29] D. Heimann, *Photoluminescence Spectroscopy, Physics of Waves and Optics* (2004).
- [30] Manijeh Razeghi, *Fundamental of Solid State Engineering*, Third Edition.
- [31] *Thin Solid Films* 84, 171-182 (1981).
- [32] Luis Mariano Hernández Ramírez, *Caracterización óptica de las propiedades electrónicas y estructurales de pozos cuánticos de materiales II-VI* (2000).
- [33] Omar Manasreh, *Semiconductor Heterojunctions and Nanostructures*.
- [34] William D. Callister Jr, David G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering an Introduction*.
- [35] A. Fick, *Ann. Phys.* 170, 59 (1855).
- [36] E. H. Li, *Appl. Phys. Lett.* 69, 460 (1996).
- [37] P. Harrison, W. E. Hagston, and T. Stimer, *Phys. Rev. B*, 47, 16404 (1993).
- [38] Nguyen The Khoi, P. Kossaki, J. A. Gaj, G. Karozewski, T. Wojtowicz, E. Janik, A. Zakrzewski, M. Kutrowski, and J. Kossut, *Superlatt. Microstruct.* 16, 63 (1994).

- 
- [39] M. T. Furtado, and M. S. S. Loral, *Superlatt. Microstruct.* 14, 21 (1993).
- [40] D. Tönnies, G. Bacher, A. Forchel, A. Waag, and G. Landwehr, *Appl. Phys. Lett.* 64, 766 (1994).
- [41] A. Y. Cho, *Film Deposition by Molecular-Beam Techniques*, Bell Telephone Laboratories, Incorporated, Murray Hill, New Jersey 07974.
- [42] J. R. Arthur Jr., *Interaction of Ga and As<sub>2</sub> Molecular Beams with GaAs Surfaces*, Bell Telephone Laboratories, Incorporated, Murray Hill, New Jersey 07974.
- [43] I. Hernández-Calderón, M. García-Vázquez, L. M. Hernández Ramírez, M. A. Vidal, *J. Vac. Sci. Technol. B* 29, 3 (2011).
- [44] I. Hernández-Calderón, *Epitaxial growth of thin films and quantum structures of II-VI visible-bandgap semiconductors*. In: *Molecular Beam Epitaxy: From research to mass production*. Elsevier Inc.: Elsevier Science; 2013. p. 311-346.