

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE MATERIALES SEMICONDUCTORES PARA APLICACIONES EN OPTOELECTRÓNICA

por

Hernando Ariza Calderón¹

Resumen

Ariza H.: Fabricación y caracterización óptica de materiales semiconductores para aplicaciones en optoelectrónica. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **27**(104): 357-368. 2003. ISSN 0370-3908.

En este trabajo se describen las técnicas de caracterización óptica de fotoluminiscencia y fotorreflectancia, así como la técnica de crecimiento por epitaxia en fase líquida, que han permitido fabricar y realizar estudios de las propiedades físicas más relevantes de películas delgadas semiconductoras ternarias y cuaternarias. Se analizan muestras epitaxiales tipo **p** y **n** de GaAs y $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ dopadas con Ge y Sn desde 10 a 300K, con diferentes variaciones de potencia del láser modulador. Se presenta un estudio de las características morfológicas del cuaternario GaInAsSb y se determinan los valores óptimos de parámetros de crecimiento que han permitido el crecimiento de capas epitaxiales de alta calidad cristalina.

Palabras clave: Semiconductores, fotoluminiscencia, crecimiento epitaxial, fotorreflectancia.

Abstract

In this work we describe two optical characterization techniques, photoluminescence and photoreflectance, and the growth technique liquid phase epitaxy. By means of these techniques we fulfill the growth and the study of the main physical properties of semiconductor thin films formed by ternary and quaternary alloys. Epitaxial films type **p** and type **n** of GaAs and $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, Ge and Sn doped, had been analyzed at different temperatures, from 10 to 300 K, and different modulator laser power. We also present a morphology study of the GaInAsSb quaternary material, and the process to determine the optimal growth parameters for the epitaxial layers with good crystalline quality.

Key words: Semiconductors, photoluminescence, epitaxial growth, photoreflectance.

¹ Laboratorio de Optoelectrónica, Universidad del Quindío, A.A. 460, Armenia – Quindío, E-mail: heariza@uniquindio.edu.co

1. Introducción

Dentro del panorama general del campo de los materiales, el desarrollo de nuevos semiconductores continúa siendo un área de gran actividad y rápido crecimiento. Gracias al perfeccionamiento de sofisticados sistemas de fabricación de dispositivos, es posible crecer mezclas de semiconductores ternarios y cuaternarios. Con ellas, mediante un control en la composición estequiométrica, se pueden obtener materiales con un valor de la energía de banda prohibida de acuerdo con el dispositivo que se quiere desarrollar con base en películas semiconductoras o en estructuras de multicapas semiconductoras (Cohen & Chelikowsky, 1989; Peters *et al.*, 1988; Bouhafs *et al.*, 1997). Todo este desarrollo de nuevos semiconductores conlleva una intensa labor de caracterización para la determinación de sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, así como para la optimización de los parámetros de crecimiento de dichos materiales semiconductores. La posibilidad de calcular la estructura de bandas de mezclas de semiconductores es prerrequisito importante para analizar los fenómenos relacionados con su comportamiento y el de los dispositivos fabricados. Las mezclas producen cambios en el parámetro de red y en la distribución de carga electrónica de los sólidos, y esto produce cambios significativos en la estructura electrónica de bandas que se manifiesta en las propiedades ópticas y eléctricas.

Partiendo de un mismo compuesto binario es posible obtener un amplio espectro de propiedades al introducir un elemento diferente, propiedades que dependen de factores tales como la forma en que este nuevo elemento entre a formar parte del material, de la proporción estequiométrica, de las nuevas interacciones generadas, de las modificaciones que se producen en las estructuras de los compuestos binarios, entre otros. Las aleaciones ternarias pertenecientes a los grupos II-VI, y principalmente a partir del compuesto binario CdTe han sido un campo de estudio de gran interés pero relativamente reciente si se compara con el trabajo desarrollado alrededor de los compuestos III-V, al cual pertenece el GaAs. Como parte del estudio de los semiconductores del grupo II-VI están los ternarios pertenecientes al subsistema Cd-A-Te, siendo A (Mn, Zn) un elemento determinante en las propiedades de las aleaciones. Es así como se pueden obtener, por ejemplo, semiconductores magnéticos diluidos en los que el elemento A es un ión magnético.

Otro compuesto de gran interés es el GaAs, el segundo material más usado en la industria de los semiconductores. Su brecha de energía directa y la alta movilidad de los electrones lleva a muchas aplicaciones diferentes donde están involucradas tanto la velocidad de los electrones

como la luz. Su bajo costo con respecto a la tecnología del Si lo hace el semiconductor del futuro. La aleación $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ha recibido considerable atención en los últimos años debido a las grandes aplicaciones en dispositivos tales como láseres de pozos cuánticos, transistores de heterouniones y diodos túnel, entre otros (Schuppler *et al.*, 1995; Suesawa, M., 1998).

En vista de la enorme aplicabilidad del Arsenuro de Galio, se ha llegado a conocer en profundidad su estructura electrónica, y los parámetros físicos, ópticos y eléctricos están bien estudiados. Existe una amplia literatura al respecto, incluyendo compendios y textos tanto para el GaAs como para el $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Pero la alta impurificación produce en el GaAs dos problemas aún no entendidos: la desactivación electrónica o disminución de los portadores libres con el aumento de la concentración y la dispersión en los procesos de generación-recombinación de portadores. Igualmente, no se ha podido entender la formación de defectos, y la literatura es abundante, porque todavía no se tiene un modelo de cómo entran las impurezas en el material. Por lo tanto, es de gran interés hacer un estudio amplio de la impurificación del GaAs y AlGaAs, en particular en capas epitaxiales de buena calidad, en el rango de leve hasta fuerte dopaje. Dos técnicas muy poderosas como son la fotoluminiscencia y la fotorreflectancia nos permiten hacer este tipo de estudio (Godoy *et al.*, 1997; Schuppler *et al.*, 1995).

Otras aleaciones semiconductoras formadas por más de dos elementos de los grupos III y V de la tabla periódica, son ampliamente utilizadas en los dispositivos optoelectrónicos, dado que los valores de los parámetros determinantes en la operación de estos, tales como la brecha de energía prohibida E_0 y el parámetro de red a , se pueden fijar de acuerdo con los requerimientos propios de cada aplicación. Pero en muchos casos se debe poder controlar por separado el valor de la brecha de energía prohibida y del parámetro de red, situación que no es permitida en los compuestos binarios y ternarios por la correlación directa existente entre estos dos parámetros. Por el contrario, cuando se tiene una aleación formada por cuatro elementos, conocida como material cuaternario, se puede tener un control independiente de estos parámetros variando su estequiometría (Shim *et al.*, 2000).

Las películas semiconductoras de GaInAsSb pueden ser fabricadas por diversas técnicas, tales como epitaxia por haces moleculares (MBE), epitaxia en fase de vapor por gases metalorgánicos (OMVPE) y epitaxia en fase líquida (EFL) entre otras. Lo que hace interesante fabricar este material por EFL, es que esta técnica es la más utilizada en la industria para fabricar dispositivos en masa,

dado que ofrece la mejor relación entre calidad cristalina de la película fabricada y precio de fabricación de la misma (Zheng *et al.*, 1974; Wang *et al.*, 1998).

2. Teoría

2.1. Técnicas de caracterización óptica

Explicar y predecir las propiedades de los sólidos a partir de los átomos constituyentes, es uno de los principales objetivos de la física de la materia condensada. La utilización de mediciones ópticas ha sido una de las formas tradicionales para lograr un entendimiento de las propiedades de los átomos, y posteriormente se ha convertido en una de las herramientas más poderosas para obtener las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores. A diferencia de los espectros de los átomos (gases) cuyos espectros son líneas angostas que llevan a una interpretación directa en términos de transiciones electrónicas, los sólidos presentan espectros más anchos que implican experimentos y teorías más sofisticadas para su interpretación.

Entre los estudios ópticos están las mediciones de absorción y transmisión, que presentan dificultades debido a la poca longitud de penetración de la radiación óptica en los semiconductores, razón por la cual se requiere de películas delgadas sobre sustratos transparentes; las mediciones de emisión de radiación entre las que está la técnica de fotoluminiscencia, y las mediciones de reflectividad que no exigen espesores determinados y son relativamente fáciles de realizar, pues en principio se necesitaría solamente una fuente de luz, un monocromador y un detector. Esta última es una técnica en que la respuesta no es sensible a las perturbaciones intrínsecas de la superficie, pues éstas son del orden de decenas de \AA mientras que la longitud de onda de la radiación es del orden de 10^3\AA , por lo que la respuesta es del bloque. Pero los espectros de reflectividad no son ricos en estructura; su forma de línea es ancha y continua, con las estructuras debidas a los puntos críticos traslapadas, por lo que no se obtienen los valores absolutos de las energías de los niveles en estudio sino que obtenemos las diferencias relativas en energía. Para poder definir la posición energética de los puntos críticos y su ubicación en la zona de Brillouin, se han desarrollado las técnicas de reflectividad modulada. Para la caracterización óptica hemos utilizado, además de estas técnicas, la técnica de fotoluminiscencia, las cuales se describen a continuación.

2.2. Fotoluminiscencia (FL)

La emisión de radiación es un proceso inverso a la absorción, en donde los electrones que están ocupando

estados de energía mayor al que ocuparían en condiciones de equilibrio, realizan una transición siendo la diferencia de energía de los dos estados emitida como radiación electromagnética. Es decir, para la emisión se requiere que el sistema esté en condición de no equilibrio, contrario al proceso de absorción. Una característica importante de los espectros de emisión, particularmente de fotoluminiscencia, es que se trata de espectros con bandas de emisión estrechas, a diferencia de los espectros de absorción en los que está involucrada una alta densidad de estados con energías mayores y menores que la energía del nivel de Fermi. Para el caso de la emisión, sólo interviene bandas estrechas de estados ocupados que contienen electrones en estados de mayor energía, y bandas de estados desocupados de menor energía que contienen huecos. Por lo tanto, la generación de fotones por unidad de volumen está determinada por la densidad de los estados ocupados de mayor energía y los estados desocupados de menor energía, y por la probabilidad de que un electrón por unidad de volumen, en un estado ocupado, realice la transición a un hueco por unidad de volumen, de menor energía. Para lograr el estado de no equilibrio se hace necesario excitar el material en estudio; la fuente de excitación en fotoluminiscencia es radiación láser (Pankove *et al.*, 1971).

Mediante la posición en energía de la banda de emisión, se obtiene información sobre la diferencia de energía entre los estados ocupados y desocupados, energía que corresponde a transiciones radiactivas debidas a recombinaciones excitónicas, a recombinaciones entre estados libres y ligados o entre estados libres, y a recombinaciones entre estados dentro de la brecha prohibida. Entre estas transiciones están las que se conocen como transiciones fundamentales que ocurren cerca de los bordes de banda. También podemos obtener información cualitativa acerca de la calidad cristalina de la muestra, teniendo en consideración factores como el ancho de los picos a la altura media y la intensidad relativa de las bandas asociadas a estados dentro de la brecha prohibida (Perkowitz, 1993; Pavesi & Guzzi, 1994).

2.3. Fotorreflectancia (FR)

La fotorreflectancia es una técnica modulada que, así como la fotoluminiscencia, es muy poderosa para determinar la microestructura de los semiconductores. La fotorreflectancia en particular, es la técnica más importante para obtener información precisa acerca de las energías de los puntos críticos y los campos eléctricos internos de semiconductores de brecha directa. Estas cantidades son claves para determinar otros parámetros del material tales como la brecha de energía, niveles de dopamiento,

densidad de estados superficiales y la dirección de la curvatura de la banda, los cuales son importantes para el desempeño de cualquier dispositivo electrónico que se fabrique con el material (Yu & Cardona, 1996).

La fuente de luz de bombeo modula el campo eléctrico superficial de la muestra a través de la creación de pares electrón hueco fotoexcitados. Esta espectroscopía de modulación da características espectrales precisas que revelan la estructura electrónica del semiconductor dentro del rango de energía de la luz de prueba. Características finas que podrían no ser detectadas en la reflectividad absoluta se resaltan en esta técnica, así como los valores de energías y de parámetros de ensanchamiento de transiciones interbandas. La FR es extremadamente útil porque es una técnica sin contactos eléctricos y no requiere montajes ni tratamientos especiales de la muestra. Ella puede ser realizada a bajas o a altas temperaturas y ha sido usada *in situ* como técnica de caracterización de crecimiento de materiales. La FR es una técnica que también permite obtener información sobre el campo eléctrico asociado a la superficie o a la interfaz de un semiconductor, y con ella determinar la densidad de impurezas eléctricamente activas en el semiconductor (Lastras-Martínez *et al.*, 1999).

3. Montajes de las técnicas de caracterización y de fabricación de materiales semiconductores

3.1 Montaje de fotoluminiscencia

La fuente de excitación utilizada es un haz de 488 nm de longitud de onda (2.54 eV) proveniente de un láser de Ar⁺. Con el fin de hacer incidir sobre la muestra un haz monocromático y evitar la incidencia de longitudes de onda provenientes del plasma del láser, se coloca un filtro de interferencia correspondiente a esta longitud de onda. La muestra se coloca en el dedo frío de un crióstato, con circuito cerrado de helio líquido, y con un controlador de temperatura que utiliza dos sensores de Si y un calefactor de 50 W para variar la temperatura de la muestra desde 11 K hasta 300 K, con una precisión de 1K. A la entrada del espectrómetro se utiliza un filtro que impide pasar radiaciones cuya longitud de onda esté por debajo de 540 nm para evitar el apantallamiento de la respuesta de la muestra con la línea del láser.

La emisión producida por la muestra excitada se focaliza mediante un sistema óptico formado por un juego de lentes, orientado hacia la entrada del espectrómetro. En las mediciones aquí presentadas se utilizó un monocromador de 50 cm de distancia focal, con una rejilla de 1.200 ranuras/mm y un máximo de difracción en 500 nm. La resolución del sistema es de 0.2 Å para una

apertura de las rendijas de 6 mm. A la salida del espectrómetro se tiene un fotomultiplicador polarizado a alto voltaje, cuya respuesta se lleva a un amplificador de cuadratura lock-in, previa amplificación y conversión de la señal de corriente a voltaje. Para lograr realizar la lectura de la señal mediante el lock-in, el haz de la luz láser se corta mecánicamente con un chopper, a cuya frecuencia se sintoniza el lock-in. Las respuestas obtenidas del fotomultiplicador son del orden de los nanoamperios, razón por la cual se requiere además de un detector de alta sensibilidad, un dispositivo de pre-amplificación. Todos los espectros, para efectos de comparación, se toman utilizando 900 V de polarización del fotomultiplicador, para así garantizar que la amplitud relativa de la señal en los diferentes espectros no está siendo modificada por el detector. La frecuencia de corte de la luz de excitación es de 83 Hz, y también se mantiene en este mismo valor en todas las mediciones.

3.2 Montaje de fotorreflectancia

La fotorreflectancia es una técnica en la que el parámetro de modulación es el campo eléctrico superficial de la muestra. Para lograr la modulación de este campo eléctrico, se hace incidir sobre la muestra un haz de radiación láser generando una modificación en las bandas. Se ha utilizado la línea 488 nm de un láser de Ar⁺, el cual permite un control de la potencia de salida. La potencia utilizada es del orden de 20 mW, y el haz tiene una región de máxima intensidad de 2 mm² aproximadamente, lo que corresponde a una intensidad de incidencia alrededor de 1 Watt/cm². La respuesta no depende sensiblemente de la intensidad de la luz incidente siempre y cuando se trabaje dentro del régimen de campo bajo. Antes de incidir sobre la muestra, el haz del láser se hace pasar a través de un cortador mecánico de luz, con el fin de que la luz incidente no sea continua, lo que permite la modulación o variación periódica del campo eléctrico. Se utilizó una frecuencia de incidencia de la luz de 211 Hz.

Sobre la muestra se hace incidir un haz monocromático que se obtiene a partir de una lámpara cuya emisión se hace pasar por un monocromador de una resolución de 0.094 nm para una abertura de las rendijas de entrada y salida de 13 mm. Se varía la longitud de onda de la luz incidente sobre la muestra y se registra la respuesta del detector de estado sólido. Para evitar que las reflexiones del láser interfieran en la medida, se coloca a la entrada del detector un filtro que permite sólo la incidencia de longitudes de onda mayores o iguales a 540 nm. La respuesta del detector debe llevarse a un amplificador de cuadratura, sensible a la fase y a la frecuencia, con el fin de separar de la señal de fondo la respuesta de la muestra que presenta una frecuencia coincidente con la frecuen-

cia de modulación. Esto se logra sintonizando el amplificador lock-in a la frecuencia y fase del chopper. Se hace incidir sobre la muestra la radiación del monocromador, registrando la longitud de onda y las lecturas correspondientes del amplificador lock-in DR y del milivoltímetro R , obteniéndose así el espectro $(I, DR/R)$.

3.3. Técnica de crecimiento de epitaxia en fase líquida

La técnica de epitaxia en fase líquida se utiliza para la fabricación de películas semiconductoras sobre sustratos monocristalinos, a partir de soluciones líquidas sobresaturadas a altas temperaturas. El término epitaxial se define como la deposición de una capa monocristalina sobre un sustrato monocristalino, de tal modo que la estructura cristalina de la película sea una continuación de la estructura del sustrato (Nelson, 1963).

Los procesos epitaxiales se pueden clasificar en dos grandes grupos: homoepitaxial y heteroepitaxial. La homoepitaxia se refiere al proceso epitaxial en el cual el material de la película depositada es el mismo material que el del sustrato sobre el cual se deposita. Por el contrario, la heteroepitaxia se refiere al caso en el cual la capa depositada es de un material distinto al del sustrato. Ambos procesos son comunes, pero el más utilizado en la actualidad es el de heteroepitaxia, ya que normalmente lo que se busca es fabricar un nuevo material sobre sustratos comerciales, los cuales presentan condiciones cristalinas óptimas, requisito indispensable para un buen crecimiento epitaxial. Esta técnica se basa en que la solubilidad de un constituyente diluido en un solvente líquido, decrece cuando disminuye la temperatura; es por esto que el enfriamiento de una solución saturada conlleva a la aparición de la fase sólida en ésta. La técnica de EFL aprovecha ese fenómeno para colocar en contacto en ese momento la solución con el sustrato, y generar así una deposición del material en fase sólida sobre él. La fase sólida se adhiere al sustrato de manera ordenada, conservando las características cristalinas del mismo.

Para la fabricación de películas semiconductoras por la técnica de epitaxia en fase líquida, se hizo necesario implementar un sistema con características que permitan tener reproducibilidad de las condiciones del proceso, y que brinde la posibilidad de controlar a voluntad los parámetros de crecimiento. El sistema consta de un horno para elevar la temperatura y de un reactor de cuarzo dentro del cual está el bote de grafito donde fluye hidrógeno a través de él durante el crecimiento. Para tener un flujo de hidrógeno constante y controlado, se requiere un controlador de flujo de gases. Para garantizar un alto grado de pure-

za en el hidrógeno, se necesita un purificador con celda difusora hecha de paladio y plata. Por seguridad, es necesario monitorear las concentraciones de oxígeno en el hidrógeno, y evitar así que se tengan niveles peligrosos de O_2 por lo que se requiere un analizador de partes por millón de oxígeno en los gases utilizados. Para un correcto control de la temperatura, el horno cuenta con tres zonas de calentamiento independientes, es decir, tres resistencias para obtener un control exacto de la temperatura y un perfil de esta constante a lo largo del horno. Se hace necesario también un sistema de vacío para limpiar el sistema cuando se requiera, como en el caso en el cual se abre el reactor al medio ambiente. Se utiliza también un posicionador para colocar en contacto el sustrato con la solución a una velocidad constante y con una alta precisión.

4. Discusión y análisis de los resultados experimentales

4.1. Mediciones de fotoluminiscencia del CdTe monocristalino

Como punto de partida experimental para la caracterización de las películas de $Cd_{1-x}Zn_xTe$ mediante la técnica de fotoluminiscencia, se hizo un estudio de monocristales de CdTe no dopado. Considerando que se trata de uno de los componentes binarios de las películas estudiadas, el análisis del espectro del monocristal nos permite, por comparación, identificar algunas de las estructuras de los espectros de las películas pertenecientes al sistema Cd-A-Te, donde A es Zn o Mn. La identificación de defectos intrínsecos y sustitucionales es de gran importancia debido a las múltiples aplicaciones del CdTe en dispositivos optoelectrónicos, cuya eficiencia depende fuertemente de la calidad cristalina, siendo los defectos centros ópticamente activos. Así mismo, se requiere la identificación de las diferentes impurezas puesto que las propiedades ópticas y eléctricas son sensibles a ellas.

El monocristal de CdTe utilizado es una muestra comercial, en el cual la presencia de impurezas se debe a los materiales precursores y al proceso de crecimiento. Se tomaron espectros a diferentes temperaturas y con diferentes potencias de excitación en el rango electromagnético comprendido entre 1.5 y 1.7 eV, con el fin de identificar en las estructuras espectrales el tipo de transición asociada, utilizando el sistema descrito en 3.1.

En la figura 1 se muestran las diferentes regiones espectrales obtenidas a 12, 20 y 30 K. El pico señalado por la letra A corresponde a transiciones en las que intervienen excitones libres, excitones ligados a impurezas donadoras y excitones ligados a impurezas aceptoras; es decir, corresponde a la banda excitónica. Para bajas tem-

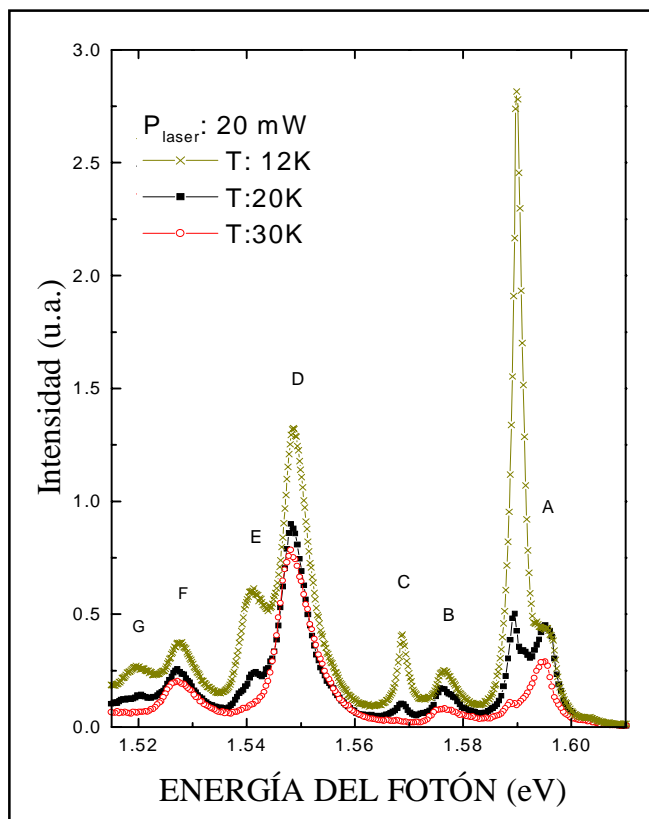


Figura 1. Espectros de fotoluminiscencia de una muestra monocristalina de CdTe tomados a tres temperaturas diferentes y a una potencia de excitación de 20 mW.

peraturas se sabe que los picos ubicados en el rango de energía de 1.591 – 1.595 eV se deben a transiciones de excitones ligados a donadores. Los picos marcados por las letras C, F y G son réplicas fonónicas de las transiciones (A_1^o , X), (e, A) y (D, A) respectivamente y los picos B, D y E corresponden a las transiciones (h, D), (e, A) y (D, A). La forma de los picos B y D y su corrimiento con la temperatura, sugieren que estos picos son transiciones de portador libre a ligado. Debido a que el pico excitónico presenta un ancho a la altura media (FWHM) de tan sólo 2 meV a 12 K, se puede asegurar que la muestra estudiada tiene una alta calidad cristalina, presentando impurezas no intencionales que se evidencian en los picos asociados con transiciones ligadas (Feng *et al.*, 1988; Lee *et al.*, 1995; Soltani *et al.*, 1995).

4.2. Mediciones de fotoluminiscencia en películas delgadas de $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Para las muestras de $Cd_{1-x}Zn_xTe$ se realizaron mediciones de fotoluminiscencia a diferentes potencias de excitación y diferentes temperaturas de medición. En la figura

2 se presentan los espectros de fotoluminiscencia para tres muestras con concentraciones de Zn de 0.13, 0.18 y 0.19 a 11K. Se observa que se trata de espectros muy anchos en los cuales no es posible hacer una clara identificación de los procesos de recombinación asociados con la emisión. Es importante anotar que en estas muestras, de acuerdo con los difractogramas de rayos X, se manifiesta una fuerte componente amorfa. Podemos atribuirle a la morfología de estas películas su emisión radiactiva, aunque no es posible relacionar esta emisión con energías de transición claramente identificables, ni nos permite proponer una dependencia de energías de transición con la composición del material ternario (Tirado, 1999; Chen, *et al.*, 1997; Seraphin *et al.*, 1996).

4.3. Mediciones de fotoluminiscencia en monocristales de $Cd_{1-x}Mn_xTe$

En la figura 3 se presenta los espectros de fotoluminiscencia de cristales de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ obtenidos a 13 K. Por comparación con el espectro de CdTe monocristalino, en el cual se han identificado claramente los picos de emisión, es posible identificar la banda excitónica y la banda de defectos conocida en el CdTe como la banda 1.4. En los espectros de FL del compuesto ternario, aunque se observan definidas las bandas, éstas presentan menos estructura, significando que el pico de emisión debido a la recombinación del excitón libre está solapado a la emisión de excitón ligado a impurezas. El ensanchamiento de las bandas de emisión se atribuye al

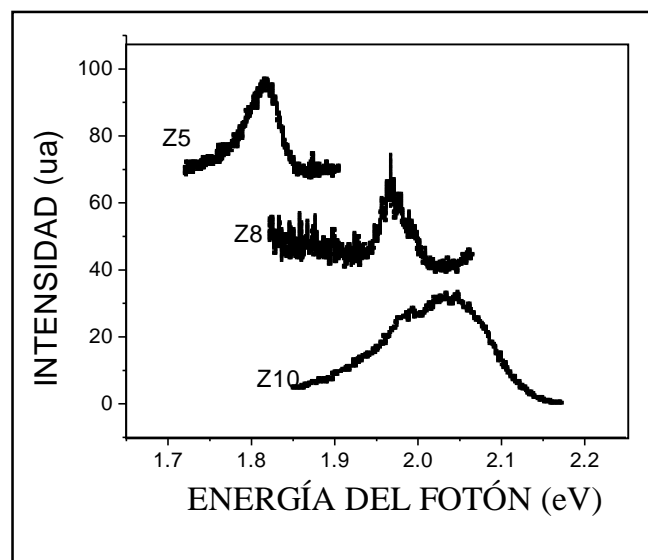


Figura 2. Espectros de fotoluminiscencia medidos a 11K, en muestras de $Cd_{1-x}Zn_xTe$ fabricadas a partir de blancos diferentes (serie 2).

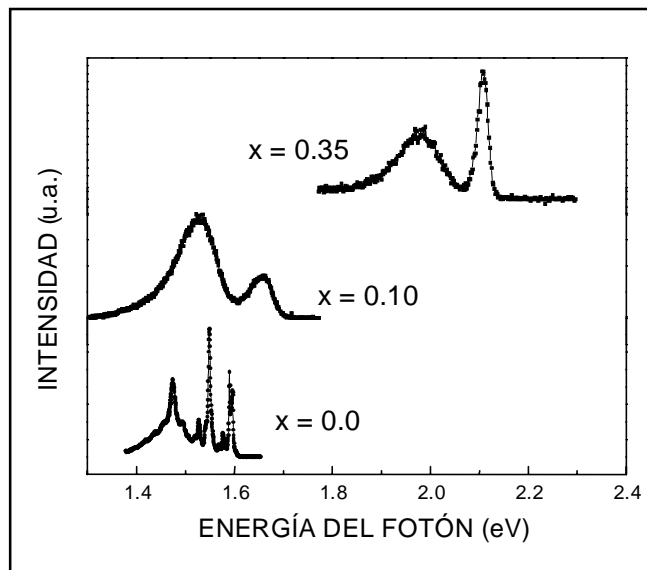


Figura 3. Espectros de fotoluminiscencia a 13 K de cristales de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, para concentraciones nominales de Mn de 0.0, 0.10 y 0.35.

desorden debido a la incorporación del Mn al ocupar los sitios del Cd. Se observa también, que la posición de la banda excitónica aumenta en energía al aumentar la concentración de Mn y se puede asociar a la expresión propuesta por **André *et al.***, en 1997, acerca de la variación de la energía de la brecha con la concentración de Mn según la expresión: $E_g(x) = 1.606 + 1.592x$.

Es decir, en el espectro de la muestra con concentración nominal de 0.35 de fracción molar se observa un pico excitónico muy pronunciado y definido, y su posición corresponde a una emisión de 2.16 eV, valor muy cercano al calculado según la ecuación anterior para esa concentración. Cualitativamente podemos decir que son muestras de buena calidad cristalina, pues la emisión de la banda excitónica tiene una muy alta intensidad relativa, siendo esto un indicativo de una baja densidad de defectos.

Comparando estos resultados experimentales con los espectros obtenidos para $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, vemos que la diferencia en la forma de línea de los espectros corrobora lo observado en los difractogramas de rayos (**Soltani *et al.***, 1995), permitiendo afirmar de esta manera que la componente amorfa es la que domina la estructura de estas películas. Este hecho impide utilizar la técnica de fotoluminiscencia para determinar la energía de la banda prohibida, como sí es posible en los espectros de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ por su buena calidad cristalina y alta definición de los picos de emisión. Como se observa en la figura 3, a medida que aumenta la concentración de

Mn, el pico de emisión excitónica se hace más ancho, siendo esto indicativo de la disminución de la calidad cristalina por un aumento en las impurezas o defectos, posiblemente debidos a la deformación del cristal por la presencia del Mn.

4.4. Mediciones de fotorreflectancia en películas delgadas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

En la figura 4 se presentan los espectros de fotorreflectancia para muestras con concentraciones molares de Zn entre 0 y 0.3. Se puede observar un corrimiento de la oscilación principal hacia más altas energías conforme aumenta la concentración de zinc. Para concentraciones pequeñas de x ($x < 0.12$), observamos que la forma de línea de los espectros está muy bien definida, y con un valor del parámetro fenomenológico de ensanchamiento bajo, lo que no ocurre para los espectros cuando las concentraciones de Zn son considerables ($x > 0.2$). Podemos decir, por comparación, que los procesos de dispersión aumentan con el aumento de la concentración de zinc. Realizando los ajustes de los espectros mediante un modelo (**Sánchez-Almazan *et al.***, 1996) para un punto tridimensional, en el régimen de campo bajo, se determi-

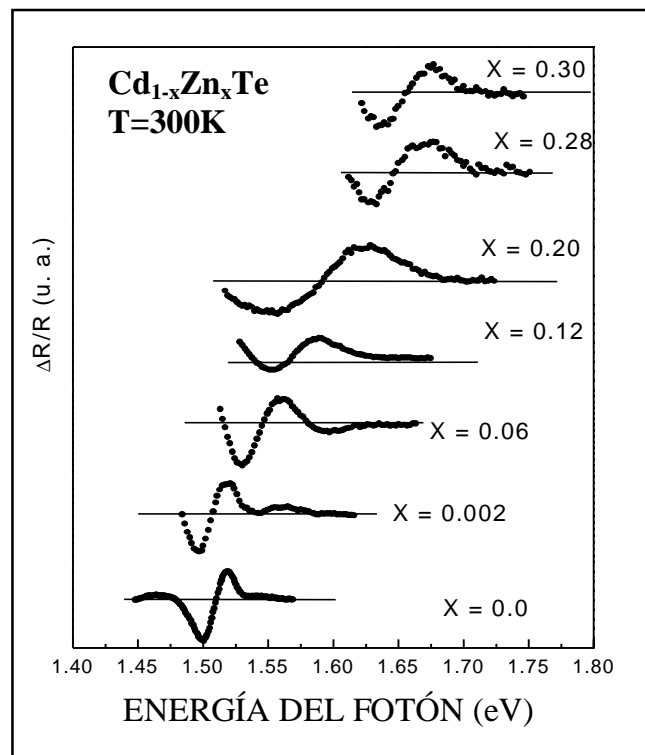


Figura 4. Espectros de fotorreflectancia en películas delgadas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

naron las energías de transición. Mediante el ajuste al espectro del CdTe, se calculó el valor de la energía de la brecha obteniendo un resultado similar con el logrado por la técnica de fotoluminiscencia. En la figura 5 se presenta el ajuste realizado en una de las muestras de $Cd_{1-x}Zn_xTe$, mientras que en la tabla 1 se presentan los resultados de todos los ajustes realizados a los espectros de la figura 4.

4.5. Mediciones de fotoluminiscencia de GaAs dopadas con Ge ó Sn

En la figura 6 se presentan los espectros de fotoluminiscencia a diferentes temperaturas para el GaAs: Ge tipo **p** con una concentración de impureza de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. A bajas temperaturas se puede notar un pico de más alta energía ubicado en 1.51 eV y correspondiente a las transiciones excitónicas y otro aproximadamente en 1.48 eV correspondiente a una transición banda de conducción a nivel aceptor (e, A). Estos dos picos están completamente

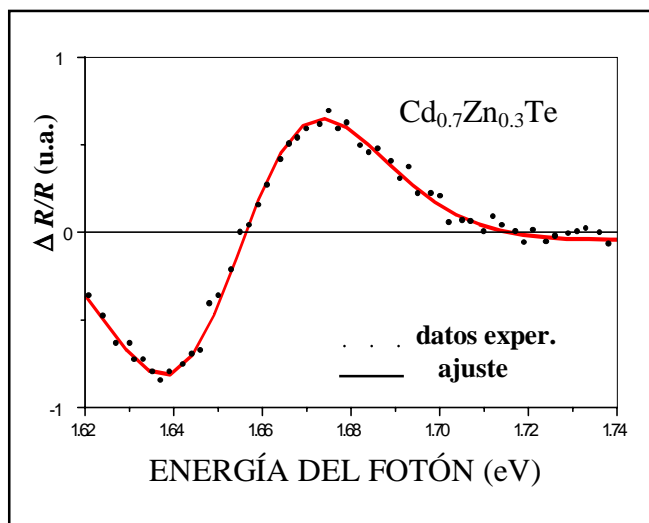


Figura 5. Ajuste al espectro obtenido por fotorreflectancia a temperatura ambiente para una película delgada de $Cd_{0.7}Zn_{0.3}Te$.

Tabla 1. Valores de la energía de la brecha fundamental obtenidos a partir de los ajustes de los espectros de fotorreflectancia para $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Muestra	x	$E_g \pm 0.002$ (eV)
5T408	0.002	1.516
10T240	0.06	1.550
20T160	0.12	1.576
30T230	0.20	1.617
40T180	0.25	1.662
40T234	0.30	1.663

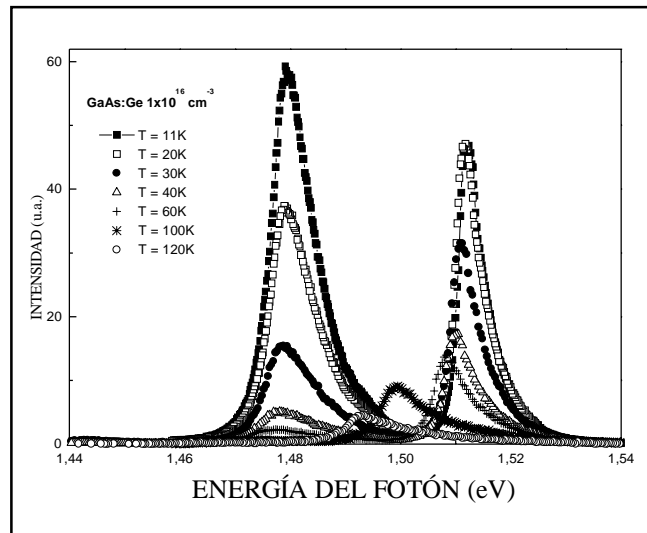


Figura 6. Espectro de fotoluminiscencia para al GaAs: Ge para una concentración de impureza y distintas temperaturas de la red.

determinados en la literatura (Pavessi & Guzzi, 1994). El ancho del pico excitónico es menor de 10 meV indicando la calidad cristalina de la muestra. La ausencia de bandas comparables con los picos anteriores en la región menor de 1.44 eV corrobora la afirmación acerca de la calidad de la muestra. A medida que aumenta la temperatura de la red, ambos picos se desplazan hacia valores de menor energía como consecuencia de la disminución de la brecha fundamental.

La potencia del láser también influye sobre el tipo de transiciones. En la figura 7 se presentan los espectros de fotoluminiscencia para una muestra de GaAs: Sn tipo **n** a distintas potencias del láser y para una temperatura de 11 K. Como la muestra es tipo **n**, la transición de un electrón de un estado libre a uno ligado, que corresponde a la transición nivel donador a banda de valencia (D,h), se superpone con el pico excitónico y lo ensancha. Esto es debido a la energía de ionización del donador Sn que es de apenas 6 meV. Aparece también una banda aproximadamente en 1.49 eV la cual corresponde a dos transiciones solapadas: una (e,A) y otra (D,A). La existencia de la transición (e,A) es debida a que el Sn es anfotérico y por lo tanto también contribuye con aceptores. La (D,A) se presenta en la región de más baja energía de la banda. El incremento en la intensidad del láser produce un crecimiento en amplitud del pico de más alta energía pero sin cambiar posición. Por su parte, la banda crece muy poco en amplitud y sólo en la región de la transición (D,A) se presenta un ligero incremento. Esto también está determinado cla-

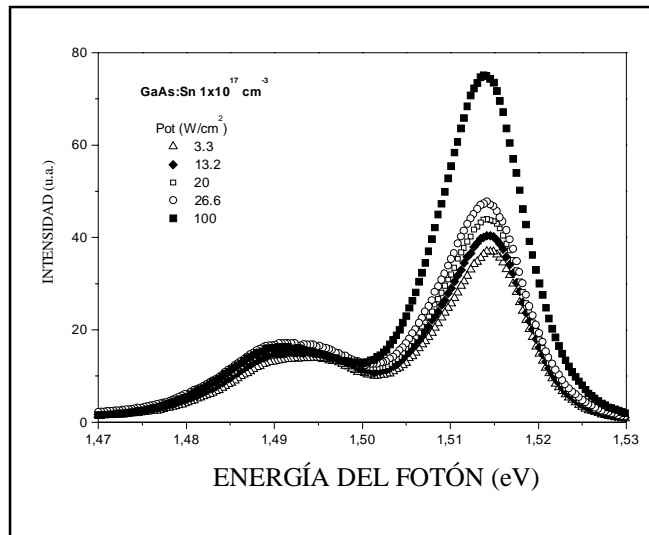


Figura 7. Espectros de fotoluminiscencia para una muestra de GaAs: Sn a distintas potencias de la excitación del láser y temperatura de 11 K.

ramente porque la población excitónica depende del producto np , mientras que las otras transiciones dependen de n o de p (Wicks *et al.*, 1981). Hasta aquí todas las características descritas para los espectros son plenamente conocidas. Pero se encontró que los espectros no eran los mismos cuando se tomaban en distintas regiones de las muestras. En las figuras 8, 9, se presentan las variaciones espaciales de los espectros, normalizadas al pico principal y tomados en 11 K, para las dos muestras mencionadas anteriormente.

Esta variación en los espectros podría ser asignada a una distribución inhomogénea de impurezas producto del proceso de crecimiento y debido a la diferencia en la longitud de difusión de las impurezas. El sistema de crecimiento por EFL de las películas, garantiza la homogeneidad de la distribución de las impurezas, lo cual fue corroborado por las publicaciones que se hicieron en la época recién crecidas las muestras y en las cuales no reportaron diferencia zonal de los espectros de FL (Torres-Delgado *et al.*, 1995; Torres-Delgado *et al.*, 1997).

Al hacerse un mapa de las muestras corriendo el punto del láser (0.5 mm^2) en un rectángulo central y dejando 1mm en cada lado para evitar los efectos de borde, se encontró que la inhomogeneidad no se debe a una distribución proveniente de la difusión de la impureza. Realizando un análisis de estos espectros normalizados (Fonthal, 2001) se puede concluir entonces que, debido a que la variación se presenta en las regiones de energías

afectadas por las impurezas, éstas se han agrupado en ciertas zonas provocando mayor concentración que en otros sitios, especialmente para el Ge.

4.6. Películas de GaInAsSb fabricadas por epitaxia en fase líquida

Se fabricaron películas a partir de tres soluciones líquidas con distinta concentración, rotuladas como M, AM y AS. La concentración de cada elemento en las distintas soluciones de crecimiento se muestra en la tabla 2.

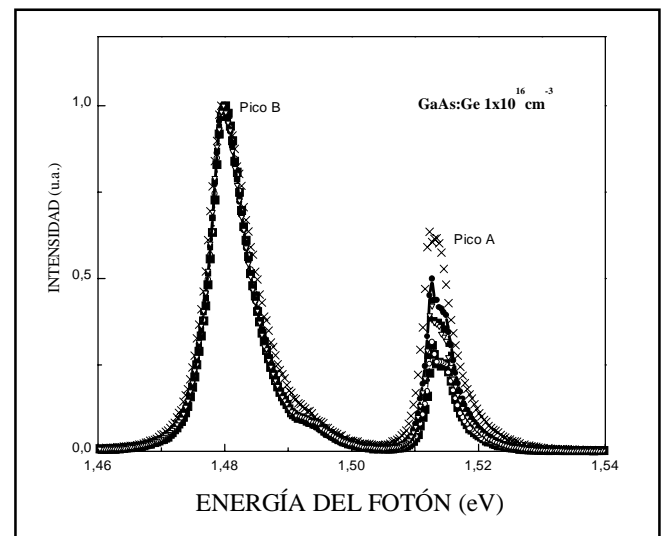


Figura 8. Espectros de fotoluminiscencia tomados en distintas regiones de la muestra para GaAs: Ge con concentración de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a 11K.

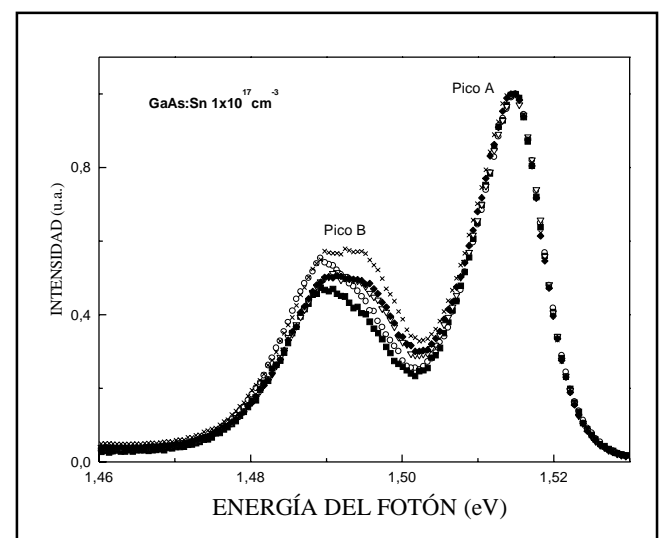


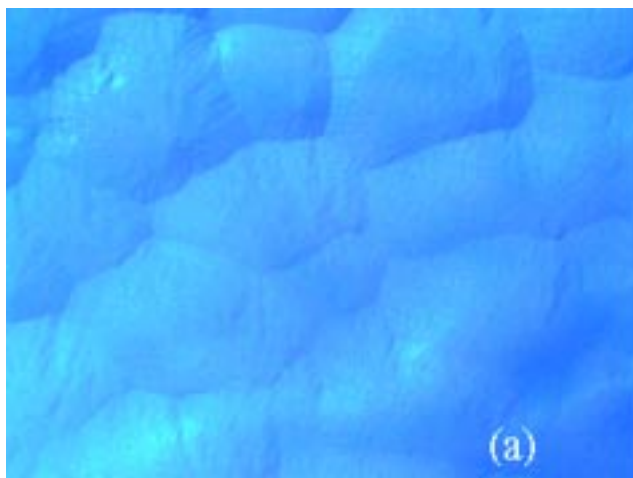
Figura 9. Espectros de fotoluminiscencia tomados en distintas regiones de las muestras GaAs: Sn con concentración de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a 11K.

Tabla 2. Composición de las tres soluciones de crecimiento utilizadas

Composición de la solución líquida (% molar)				
Solución	Ga	In	As	Sb
M	18.53	57.83	0.143	23.49
AM	18.53	57.83	0.154	23.48
AS	18.53	57.83	0.164	23.47

Las películas fabricadas presentan una buena morfología superficial, tal y como se aprecia en la figura 10. La buena morfología superficial de las películas es producto de parámetros apropiados de crecimiento, tales como el tratamiento químico de limpieza del sustrato, una correcta temperatura de contacto sustrato-solución y de una rampa de enfriamiento controlada con un valor determinado. La buena calidad morfológica de la película es muy importante, pues posibilita la fabricación de una nueva capa epitaxial sobre la existente, con el fin de crear heteroestructuras que puedan ser usadas en aplicaciones optoelectrónicas.

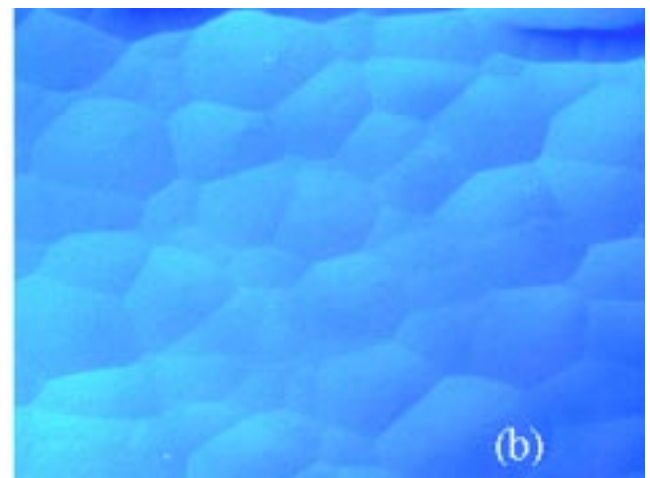
Los difractogramas de rayos X hechos a las películas, algunos de los cuales se muestran en la figura 11, revelan que las películas presentan coincidencia de red al GaSb, lo que era de esperarse pues el crecimiento de las películas corresponde a un proceso epitaxial. Los difractogramas muestran también que las películas tienen una buena calidad cristalina, lo que se deduce al medir el ancho del pico a la altura media. (FWHM) y observar que es muy estrecho, del orden de $2q = 0.07^\circ$, lo que garantiza una buena calidad cristalina.

**Tabla 3.** Estequiometría de algunas películas determinadas por EDS

Composición en el sólido (% molar)					
Muestra	Ga	In	As	Sb	Técnica
M51	39.89	8.05	9.35	42.72	EDS
M45	41.67	8.07	8.05	42.18	EDS
AM4	43.37	8.27	5.41	42.92	EDS
AS1	40.83	8.09	7.13	43.96	EDS
AS2	45.20	6.50	8.50	39.80	XPS
M46	45.00	7.00	7.30	41.00	XPS

La estequiometría de la película depende de los parámetros de crecimiento utilizados, esencialmente la concentración de la solución de crecimiento y la temperatura de contacto sustrato-solución. La estequiometría de algunas películas fue determinada mediante las técnicas de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) y XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) (Segura, 2003). Los resultados obtenidos muestran que las películas corresponden al material cuaternario GaInAsSb, y los valores se ajustan a los esperados para los parámetros de crecimiento utilizados de acuerdo con la literatura. La tabla 3 resume los valores hallados para las distintas muestras analizadas.

Podemos concluir que con la realización de este trabajo, se han logrado implementar unas técnicas de caracterización óptica de materiales semiconductores que permiten determinar las propiedades físicas más importantes de este tipo de materiales, así como el montaje de una técnica de crecimiento para la fabricación de capas epitaxiales. En particular, se han llevado a cabo estudios

**Figura 10.** Microfotografías de la superficie de las muestras (a) M51 y (b) AS7 indicando una superficie homogénea.

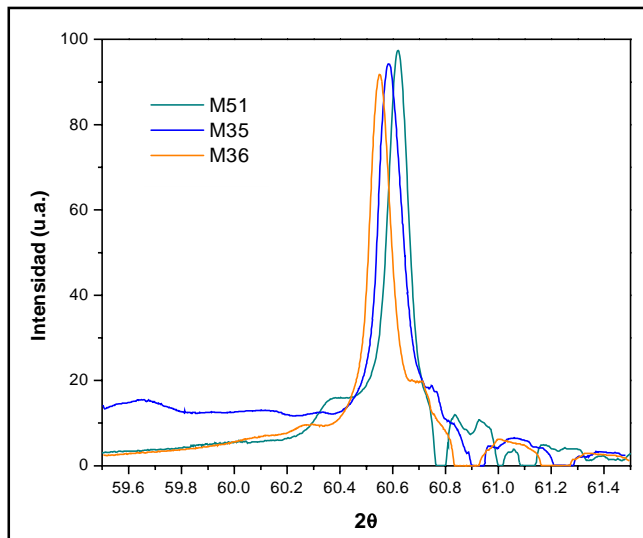


Figura 11. Región del difractograma de rayos X indicando la variación en la posición del plano [200] para las muestras M51, M35 y M36.

comparativos de películas ternarias del tipo $Cd_{1-x}A_xTe$ que han permitido determinar la calidad cristalina y encontrar una expresión teórica que describe en forma correcta la variación de la energía de la brecha prohibida en función de la temperatura (Tirado, 1999). Igualmente, del trabajo realizado con el GaAs para diferentes dopajes con Ge o Sn, se ha logrado obtener nueva información de estas películas cuando son sometidas a largos tiempos de almacenamiento (Fonthal, 2001). Y un aspecto muy importante, el haber logrado poner a tono un sistema de crecimiento de películas epitaxiales con una gran potencialidad en las aplicaciones optoelectrónicas de tipo comercial.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todo el equipo de trabajo del Laboratorio de Optoelectrónica de la Universidad del Quindío por su valiosa colaboración y a Colciencias por el apoyo financiero a través de varios proyectos de Investigación que han permitido la creación de un gran Centro en el campo de la optoelectrónica en Colombia.

Bibliografía

- André, R. & Le Si Dang. 1997. Low-temperature refractive indices of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ and $Cd_{1-y}Mg_yTe$, J. Appl. Phys. **82**: 5086.
- Bouhafs, B., Aorag, H., Ferhat, M., Zaoui, A., Certier, M. 1997. Theoretical analysis of disorder effects on electronic and optical properties in InGaAsP quaternary alloy, J. Appl. Phys. **82**: 4923.

- Chen, W., Wang, Z., Lin Z. & Lin, L. 1997. Thermoluminescence of ZnS nanoparticles, Appl. Phys. Lett. **70**: 1465.
- Cohen, M.L. & Chelikowsky, J.R. 1989. Electronic Structure and Optical Properties of semiconductors, edited by M. Ca, Springer Series in Solid-State Sciences **75** New York.
- Feng, Z.C., Burke, M.G. & Choyke, W.J. 1988. Appl. Phys. Lett. **53**: 128.
- Fonthal, G. 2001. Estudio de la Impurificación de Capas Epitaxiales de GaAs y AlGaAs en el rango de leve hasta fuerte dopaje, por medio de fotoluminiscencia y fotorreflectancia. Tesis Doctoral, Universidades del Quindío y del Valle.
- Godoy, A., Jiménez-Tejada, J.A., Palma, A. & Cartujo, P. 1997. Influence of the doping profile and deep level trap characteristics on generation-recombination noise, J. Appl. Phys. **82** (7): 3351.
- J. J. Hsieh. 1974. Thickness and surface morphology of GaAs LPE layers grown by supercooling, stepcooling, equilibrium-cooling and two-phase solution techniques, J. Cryst. Growth, **27**: 49-61.
- Lastras-Martínez, A., Balderas-Navarro, R.E., Lastras-Martínez, L.F. & Cantú Alejandro, P. 1999. Photoreflectance spectroscopy of CdTe(001) around E_1 and $E_1 + D_1$: Linear electro-optic spectrum, J. Appl. Phys. **86**: 2062.
- Lee, J., Giles, N.C., Rajavel, D. & Summers, C.J. 1995. Donor-acceptor pair luminescence involving the iodine A center in CdTe, J. Appl. Phys. **78**: 5669.
- M. Soltani, M. Certier, R. Evrard & E. Kartheuser. 1995. Photoluminescence of CdTe doped with arsenic and antimony acceptors, J. Appl. Phys. **78**: 5626.
- Nelson, H. 1963. Epitaxial growth from the liquid state and its application to the fabrication of tunnel and laser diodes, RCA Rev. **603**: 24.
- Pankove, J.I., 1971. Optical processes in Semiconductors, Prentice-Hall, Inc. New Jersey.
- Pavesi, L. & Guzzi, M. 1994. Photoluminescence of $Al_xGa_{1-x}As$ alloys, J. Appl. Phys. **75**: 4779.
- Perkowitz, S. 1993. Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman and Photoluminescence Spectroscopy, Academic Press London.
- Peters, M.G., Fahrenbruch, A.L. & Bube, R.H. 1988. Deposition and properties of zinc cadmium telluride films, J. Vac. Sci. Technol. A **6**: 3098.
- Sánchez-Almazan, F.G., Navarro-Contreras, H., Ramírez-Flores, G., Vidal, M.A., Zelaya-Ángel, O., Rodríguez, M.E. & Baquero, R. 1996. Temperature dependence of the band gap of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ alloys of low zinc concentrations, J. Appl. Phys. **79**: 7713.
- Schuppler, S., Adler, D.L., Pfeiffer, L.N., West, K.W., Chaban, E.E. & Citrin, P.H. 1995. Identifying and quantifying point defects in semiconductors using x-ray-absorption spectroscopy: Silydoped GaAs, Phys. Rev. B **51** (16): 10527.
- Segura, J.A. 2003. Fabricación del material semiconductor $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ por la técnica de epitaxia en fase líquida. Trabajo de grado Ingeniería Electrónica. Universidad del Quindío.

- Seraphin, A.A., Ngiam S.T. & Kolenbrander, K.D.** 1996. Surface control of luminescence in silicon nanoparticles, *J. Appl. Phys.* **80**: 6429.
- Shim, K., Rabitz, H. & Dutta.** 2000. Band gap and lattice constant of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, *P.*, *J. Appl. Phys.*, **88**: 7157.
- Suesawa, M., Kasuya, A., Nishina, Y. & Sumino, K.** 1991. Optical studies of heat-treated Si-doped GaAs bulk crystals, *J. Appl. Phys.* **69** (12): 1618.
- Tirado, L.** 1999. Fabricación y caracterización de películas delgadas semiconductoras de Cd_{1-x}Ax-Te. Tesis Doctoral. Universidades del Quindío y del Valle.
- Torres-Delgado, G., Castaneda-Pérez, R., Díaz-Arenciba, P., Mendoza-Álvarez, J.G., Orozco-Vilchis, J. L., Murillo-Lara, M & Serra-Jones.** 1995. Low temperature photoluminescence study in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys in the indirect band gap region ($x \approx 0.4$), *A.*, *J. Appl. Phys.* **78**: 5090.
- Torres-Delgado, G., Mendoza-Álvarez, J.G, López-Vásquez, C. & Alejo-Armenta, C.,** 1997. Photoluminescence and photoreflectance studies of defects in GaAs epitaxial layers grown by liquid phase epitaxy at different supercooling temperatures, *J. Vac. Sci. Technol.* **A15**: 971-975.
- Wang, C.A., Choi, H. K., Oakley, D.C. & Charache, G.W.** 1998. Recent progress in GaInAsSb thermophotovoltaics grown by organometallic vapor-phase epitaxy, *J. Cryst. Growth* **195**: 346.
- Wicks, G., Wang, W.I., Wood, C. E. C., Eatsman, L. F. & Rathbum, L.** 1981. Photoluminescence of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ grown by molecular beam epitaxy, *J. Appl. Phys.* **52**: 5792.
- Yu, P. & Cardona, M.** 1996. *Fundamentals of Semiconductors*, editorial Springer-Verlag, p. 311 Berlín.