



*Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

Obtención de películas de Fosfuro de Galio e Indio (GaInP) mediante CSVT

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Maestría en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:
Rafael Alejandro Lezama Morales # 221470359

Dirigida por:

Dr Godofredo García Salgado
Director

Dr. Antonio Coyopol Solis
Co-Director

©BUAP, Octubre 2024
Todos los derechos reservados

Beca CONACyT #730503

AGRADECIMIENTOS

Gracias a mi familia por su apoyo incondicional; Mi esposa Caryño, mis hijos, Alejandro y Caryño. A mis padres Alejandro y Lulú. Mis hermanas Ruth y Lulú. Mi cuñada Lesly y su esposo Edgar. Gracias a mi suegra Jaqueline, donde sea que se encuentre.

En primer lugar, gracias al Dr. Godofredo García por su confianza y paciencia a lo largo de este trabajo. También le agradezco al Dr. Antonio Coyopol por sus consejos y su gran ayuda en la elaboración de este trabajo de investigación.

Agradezco al Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores por todas las facilidades brindadas y al Posgrado en Dispositivos Semiconductores por permitirme realizar mis estudios de posgrado. Un agradecimiento muy especial a Jani, por su apoyo durante el posgrado.

A mis compañeros, por su apoyo, ayuda, complicidad y momentos divertidos durante las clases que tomamos. Gracias Brenda, Carlos, Yuri. Gracias también a Jorge, por el apoyo y sus sugerencias.

A mis profesores, Dr. Héctor Juárez, Dr. Mauricio Pacio, M.C. Martín Mozo, Dr. Jesús Carrillo, Dr. David Hernández, Dra. Reina Galeazzi, Dr. Karim Monfil.

Un agradecimiento muy especial a los doctores, Dr. Alberto Luna, Dr. José Sosa, Dr. Javier Martínez, Dra. Primavera López, Dr. Gabriel Juárez, Dra. Josefina Robles, Dr. Román Romano, Dra. Marisol Hernández, Dr. Jesús Cruz, Dr. Jesús Capistrán, Dr. Roberto Carlos Ambrosio, y Dr. Erick Gastellou.

También a mis compañeros por su apoyo, consejos, y enseñanzas, Gerardo, Imelda, Janet, Irving, Marcos, Ana Melchor, Lalo Torija, Pamela, Saúl, Jair, Lupita y Melvin.

Un Agradecimiento por su apoyo en las caracterizaciones de mis muestras: Dr. Arturo Escobosa (CINVESTAV), Dr. Miguel Gracia (IFUAP), Dra. Fabiola Nieto (FCQ-BUAP), Dr. Oscar Pérez (INAOE), Francisco Hermenegildo (Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán), Dr. Esteban Ojeda (IER) y la Dra. Patricia Altuzar (IER).

Una mención especial a Jorge Lima, por su valiosa ayuda con el Reactor CVD.

Gracias al CONACYT por la beca #730503 brindada durante el periodo Agosto 2021 – Enero 2023.

RESUMEN

En este trabajo se propuso la posibilidad del depósito de películas delgadas de Fosfuro de Galio e Indio (GaInP), por medio de la técnica de Transporte de Vapor en Espacio Cerrado (CSVTE por sus siglas en inglés), en sustratos de silicio, como un método alternativo para el depósito de películas del material.

Para la obtención del GaInP, en la industria, se usan métodos de fabricación, que requieren crecer aleaciones semiconductoras de más de dos elementos, control de la temperatura y la presión de crecimiento y una alta reproducibilidad. Si bien estas técnicas no son nuevas, estas implican procesos muy específicos, uso de precursores de difícil obtención, no sin antes mencionar que son de manejo altamente peligroso.

La técnica CSVTE que propusimos, ya es bastante conocida y bien estudiada, así como de fácil manejo y los precursores que se utilizan, son más accesibles, y menos peligrosos. Todo esto impacta en los costos de los dispositivos fabricados con este material.

Las películas fueron depositadas en atmósfera de H_2 a una temperatura de $700^\circ C$, por 60 segundos. Se utilizó una oblea del material cuaternario III-V de Fosfuro de Aluminio, Galio e Indio como fuente.

Para la caracterización de los depósitos, se hicieron estudios de Difracción de Rayos X (XRD), Fotoluminiscencia (PL) y Espectroscopía Raman.

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación son alentadores y sugieren la necesidad de optimizar los parámetros para el crecimiento de las películas, lo que permitirá mejorar el proceso de fabricación. Este trabajo abre nuevas líneas de investigación que, a futuro, podrían tener un impacto significativo en la producción de dispositivos semiconductores.

ABSTRACT

This study proposes the use of the Closed Space Vapor Transport (CSV T) technique for depositing Gallium Indium Phosphide (GaInP) thin films on silicon substrates as an alternative method to traditional film deposition. Subsequently, the nitriding potential of these films is explored.

To obtain GaInP in the industry, manufacturing processes require the growth of semiconductor alloys comprising more than two elements, as well as precise control over the growth temperature, pressure, and reproducibility. Although these techniques are not novel, they involve highly specific methods and the use of difficult-to-acquire precursors that are also dangerous to handle.

The CSV T technique we propose is both well-studied and easy to handle, with precursors that are accessible and less hazardous. This contributes to the reduced cost of devices made from this material.

The films were deposited in a hydrogen atmosphere (H_2) at a temperature of 700°C for 60 seconds, followed by an attempt to nitride the films. A wafer of the III-V quaternary material Aluminum Gallium Indium Phosphide was used as a source.

For the characterization of the deposits, X-Ray Diffraction (XRD), Photoluminescence (PL) and Raman Spectroscopy studies were conducted.

The results obtained are promising and indicate the need to optimize the parameters for film growth, which will enhance the manufacturing process. This work paves the way for future research that could potentially have a significant impact on the production of semiconductor devices.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN	1
OBJETIVO GENERAL	2
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO	3
1.1 ANTECEDENTES	3
1.2 TIPOS DE SEMICONDUCTORES	4
1.2.1 SEMICONDUCTORES SIMPLES	4
1.2.2 SEMICONDUCTORES COMPUESTOS	4
1.2.3 ALEACIONES SEMICONDUCTORAS I-VII	6
1.2.4 ALEACIONES SEMICONDUCTORAS II-VI	6
1.2.5 ALEACIONES SEMICONDUCTORAS III-V	6
1.3 ALEACIÓN TERNARIA: FOSFURO DE GALIO E INDIO (GaInP)	9
1.3.1 PROPIEDADES	11
1.3.2 APLICACIONES	12
CAPITULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL	17
2.1 TÉCNICAS DE DEPÓSITO	17
2.2 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DEL CVD	21
2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
2.3.1 GENERALIDADES	23
2.4 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE FOSFURO DE GALIO E INDIO (GaInP) POR CSVT	30
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y CONCLUSIONES	36
3.1 CARACTERIZACIÓN DE DEPÓSITOS OBTENIDOS	36
3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	36
3.3 PATRONES DE DIFRACCIÓN XRD DE LAS MUESTRAS	39
3.4 FOTOLUMINISCENCIA (PL)	46
3.4.1 FRACCIÓN MOLAR	51
3.5 MICROSCOPÍA RAMAN	54
3.6 CONCLUSIONES	60
APÉNDICE A: CARACTERIZACIONES	62
A.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	62

A.2 FOTOLUMINISCENCIA.....	66
A.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	69
APÉNDICE B.....	74
B.1 FILAMENTO CALIENTE	74
B.2 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DEL FILAMENTO DE TUNGSTENO.....	74
ÍNDICE DE FIGURAS	82
ÍNDICE DE TABLAS	85
BIBLIOGRAFÍA	86

INTRODUCCIÓN

Los materiales de ancho de banda directo son la clave para obtener dispositivos con propiedades ópticas, principalmente en aplicaciones de los LED (Light Emitting Diode, por sus siglas en inglés). En los años recientes, el Arseniuro de Galio (GaAs) ha sido el compuesto binario que se utiliza principalmente en este tipo de dispositivos, sin embargo, su ancho de banda (1.42 eV) está restringido. Al variar su composición de Aluminio (Al), del ternario, Arseniuro de Galio-Aluminio (AlGaAs), se utiliza para emitir luz en el rango del rojo al infrarrojo cercano (aproximadamente 700-1100 nm). El Nitruro de Galio (GaN) es el elemento que nos ha permitido llegar a la emisión del azul, debido a su amplio ancho de banda (3.4eV) le proporciona propiedades especiales para aplicaciones en optoelectrónica, dispositivos de alta potencia y dispositivos de alta frecuencia [1][2].

En los últimos años ha habido un gran interés por el estudio de los compuestos III-V, esto debido a sus propiedades físicas y químicas. Entre las propiedades conocidas más interesantes se encuentran la dureza, la rigidez y el punto de fusión. Estas propiedades permiten la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos de alto rendimiento, por ejemplo, los transistores bipolares, diodos láser, diodos emisores de luz, fotodetectores y moduladores ópticos [3].

En particular, ciertos compuestos de III-fósforo, cristalizados en la estructura de esfalerita cúbica, han sido recientemente objeto de estudios teóricos. Los estudios muestran que los compuestos de Fosfuro de Indio (InP), Fosfuro de Aluminio (AlP), Fosfuro de Boro (BP) y Fosfuro de Galio (GaP) tienen propiedades semiconductoras potencialmente importantes para el estudio tecnológico.

JUSTIFICACIÓN

En el desarrollo de nuevas metodologías y de forma consecuente sus mejoras, han sido siempre parte fundamental del trabajo de investigación científica. En el presente trabajo se busca continuar la obtención de materiales, mediante la técnica de CSVT. El rápido desarrollo de las tecnologías para la obtención de compuestos III-V, ya sea binarios o ternarios, y su uso extensivo de ellos en diversas tecnologías, es por sí mismo la justificación de este trabajo, que pretende la obtención de estos materiales a un costo menor. Por otra parte, sabemos que, en el país, tenemos alta dependencia tecnológica, lo que supone un atraso económico, lo que se traduce en una escasa contribución al desarrollo científico internacional. Este trabajo pretende ser una contribución importante en este sentido.

Existen complicaciones asociadas a las aleaciones semiconductoras y básicamente se desglosan en tres desafíos principales [4]:

1. La fabricación de estos materiales plantea dificultades significativas, ya que, en ocasiones, se torna casi imposible generar extensas muestras monocristalinas con composición homogénea mediante cualquier método disponible.
2. La complejidad de definir la composición de aquellas muestras que no alcanzan la perfección añade un nivel adicional de desafío a la caracterización precisa de estos materiales.
3. Se enfrenta la dificultad inherente a la medición de las propiedades físicas de dichas muestras y a establecer una relación clara entre estas propiedades y la composición específica de la aleación. Este último desafío subraya la necesidad de enfoques analíticos avanzados para abordar la complejidad de estos sistemas semiconductoras.

La idea de este trabajo de tesis es obtener un material ternario o cuaternario mediante el uso del sistema CSVT (Close Space Vapor Transport).

OBJETIVO GENERAL

Obtener películas delgadas de Fosfuro de Galio e Indio (GaInP) mediante CSVT.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Optimizar los parámetros del reactor CSVT, tales como voltaje-corriente del filamento, temperatura de la fuente, así como la del sustrato de silicio.
2. Obtener el depósito de las películas, variando la temperatura de la fuente, tiempo de depósito, entre otros factores.
3. Caracterizar las muestras obtenidas, tales como Difracción de Rayos X (XRD), Fotoluminiscencia (PL) y Espectroscopía Raman.

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

1.1 ANTECEDENTES

La fotónica es la ciencia y demás tecnologías involucradas que permiten producir, controlar y detectar fotones, es decir, las partículas que constituyen a la luz [5].

En los últimos años, en las tecnologías de nano fabricación, han producido revolucionarios avances en este campo de la fotónica integrada, donde muchas de las funciones de una configuración óptica de espacio libre con componentes a gran escala se pueden reducir en circuitos integrados ópticos de tamaños de tan solo 1 cm^2 [6].

Se ha demostrado el uso de los dispositivos fotónicos, en diversas plataformas de materiales como polímeros, aislantes, semiconductores y metales [7].

En las décadas de los 1970 y 1980, los primeros procesos ópticos no lineales se desarrollaron en aleaciones de semiconductores III-V, tales como el Arseniuro de Galio (GaAs) y Arseniuro de Galio-Aluminio (AlGaAs) [8]. En la siguiente década de 1990, las nuevas investigaciones, los dispositivos de Arseniuro de Galio-Aluminio (AlGaAs) se ampliaron de forma considerable [9], junto con el Fosfuro de Indio (InP), otra aleación semiconductor III-V [10].

Las investigaciones no han parado con el fin de identificar nuevas plataformas en la fotónica, por ejemplo, el niobato de litio [11], los vidrios de calcogenuro [12] y las aleaciones de semiconductores II-VI [13]. Mientras tanto, la investigación de los semiconductores III-V continua con fuerza, composiciones de aleaciones y geometrías de dispositivos. La mayoría de los compuestos III-V presentan un ancho de banda prohibida (band-gap) directo. En consecuencia, el proceso de recombinación radiativa de portadores en estos semiconductores, se rige bajo la ley de conservación del momento, lo que permite una mayor eficiencia [6].

La fuerte no linealidad óptica de los semiconductores III-V se debe a varios mecanismos físicos, dependiendo de la estructura de banda de un compuesto III-V concreto y del rango espectral de interés [14].

Cuando la energía de los fotones es significativamente menor, comparada con la energía de la banda prohibida, el campo óptico interactúa con los electrones ligados sin inducir su transición a la banda de conducción, dando lugar a interacciones no lineales no resonantes ultrarrápidas como el efecto Kerr instantáneo [15][16]. Para la energía de los fotones que se acercan (pero siguen siendo menores) a la

energía del band gap, estamos tratando con fuertes no linealidades inducidas por portadores libres con las velocidades limitadas por la dinámica de los portadores [13]. Además, algunos semiconductores presentan fuertes resonancias excitónicas, es decir, las longitudes de onda más cortas en las que se pueden observar estas resonancias [14]. Sin embargo, es la fuerte no linealidad no resonante lo que hace que los semiconductores III-V sean plataformas materiales prometedoras para dispositivos de procesamiento de señales totalmente ópticos y otras aplicaciones [6].

1.2 TIPOS DE SEMICONDUCTORES

1.2.1 SEMICONDUCTORES SIMPLES

Un semiconductor simple es un tipo de material semiconductor que consiste en un solo elemento químico. Los semiconductores simples están compuestos por átomos de un único elemento de la tabla periódica, como el silicio (Si) o el germanio (Ge) en estructura de diamante. La estructura cristalina de estos materiales se basa en una red regular de átomos, lo que les permite tener propiedades semiconductoras. Estos elementos pertenecen al grupo IV de la tabla periódica, es decir tienen 4 electrones en su banda de valencia.

El silicio (Si) es uno de los semiconductores más comunes y ampliamente utilizados en dispositivos electrónicos. Su brecha de energía es de aproximadamente 1.12 eV a temperatura ambiente, lo que lo hace útil en la fabricación de transistores y circuitos integrados.

El germanio (Ge) es otro material semiconductor elemental. Tiene una brecha de energía de alrededor de 0.67 eV a temperatura ambiente y ha sido utilizado en dispositivos semiconductores en el pasado, aunque su uso ha disminuido en comparación con el silicio.

1.2.2 SEMICONDUCTORES COMPUESTOS

Los semiconductores compuestos son materiales que consisten en combinaciones de dos o más elementos químicos que exhiben propiedades semiconductoras. Estos materiales son fundamentales en la electrónica y la optoelectrónica debido a sus propiedades, tales como ancho de banda ajustable, alta movilidad de portadores, alta eficiencia cuántica, ancho de banda prohibida (band gap) directa. Estas propiedades pueden ser ajustadas mediante la selección de elementos y la manipulación de su estructura cristalina.

Estructura Cristalina: Los semiconductores compuestos tienen una estructura cristalina ordenada en la que los átomos de diferentes elementos ocupan posiciones específicas en la red cristalina, tal como la Figura 1.1. La disposición atómica influye en las propiedades eléctricas y ópticas del material.

Brecha de Energía: La brecha de energía, también conocida como banda prohibida o band gap, es la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción en el material. Esta brecha determina si el material es un semiconductor o un aislante. Los semiconductores compuestos suelen tener brechas de energía en el rango de 0.2 a 3 eV.

Composición: La composición de un semiconductor compuesto se refiere a la proporción de los elementos que lo componen. Cambiar la composición puede alterar significativamente sus propiedades. Los semiconductores compuestos a menudo se representan mediante una fórmula química, como $A_xB_{1-x}C$, donde A , B y C son elementos y x es la fracción molar de A .

Propiedades Ópticas: Los semiconductores compuestos son importantes en dispositivos ópticos, como diodos emisores de luz (LED) y láseres. La brecha de energía determina la longitud de onda de la luz que pueden emitir o absorber. Los semiconductores compuestos con brechas de energía variables se utilizan en aplicaciones fotónicas.

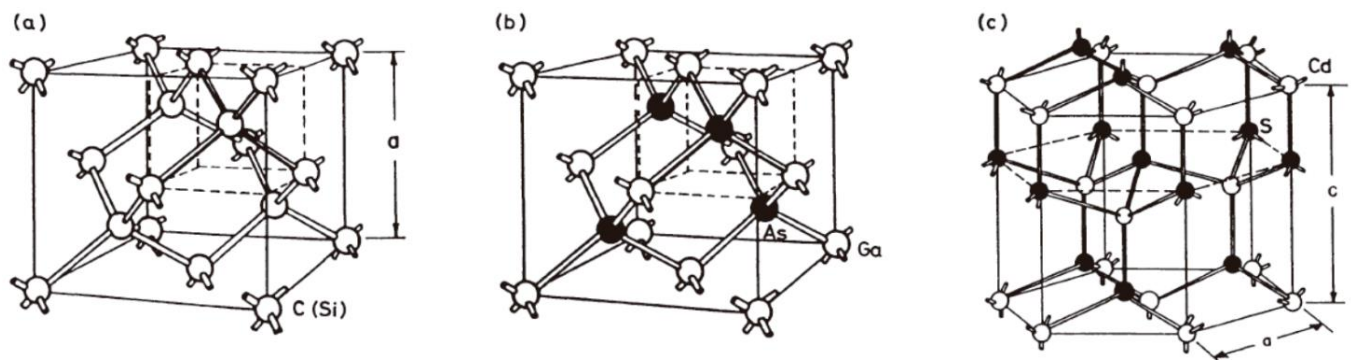


Figura 1.1. Ejemplos de Estructuras Cristalinas.

Ejemplos de Materiales Semiconductores Compuestos: Entre los semiconductores compuestos incluyen el arseniuro de galio (GaAs), el fosfuro de indio (InP), el arseniuro de indio y galio (InGaAs), y muchos otros. Cada uno de estos materiales tiene aplicaciones específicas en la electrónica y la optoelectrónica.

1.2.3 ALEACIONES SEMICONDUCTORAS I-VII

Los semiconductores I-VII involucran elementos de los grupos I (metales alcalinos) y VII (halógenos). Un ejemplo es el yoduro de cesio (CsI), que se usa en detectores de radiación debido a su capacidad para detectar partículas ionizantes. El Yoduro de Cesio (CsI) tiene un Ancho de Banda Prohibida (band gap) indirecta con una estructura cristalina cúbica, de aproximadamente 6.2 eV, y es del tipo N.

1.2.4 ALEACIONES SEMICONDUCTORAS II-VI

Los semiconductores II-VI se componen de elementos de los grupos II (metales alcalinotérreos) y VI (calcógenos). Un ejemplo es el telurio de cadmio (CdTe), un compuesto cristalino formado por cadmio y telurio, que se utiliza en celdas solares de película delgada y detectores de rayos X debido a su alta eficiencia en la conversión de energía luminosa en electricidad. El telurio de cadmio (CdTe) tiene una banda prohibida directa con una estructura cristalina cúbica. Puede actuar como un semiconductor tipo n o tipo p, dependiendo de cómo se dope.

1.2.5 ALEACIONES SEMICONDUCTORAS III-V

Los semiconductores III-V contienen elementos de los grupos III (metales del grupo del boro) y V (nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio, bismuto). Un ejemplo es el arseniuro de galio (GaAs), un semiconductor compuesto que se usa en dispositivos de alta frecuencia, como diodos emisores de luz (LED) y láseres debido a su alta movilidad de portadores. El Arseniuro de Galio (GaAs) tiene una banda prohibida directa con una estructura cristalina cúbica del tipo zinc blenda, de aproximadamente 1.42 eV. Puede ser tanto tipo n como tipo p, dependiendo del dopaje que se le aplique. Cuando se dopa con elementos que añaden electrones adicionales, como el silicio, se convierte en un semiconductor tipo n. Por otro lado, cuando se dopa con zinc, se convierte en un semiconductor tipo p.

Estas aleaciones son muy adecuadas para una serie de aplicaciones optoelectrónicas debido a su elevada movilidad de portadores y a su brecha de banda directa. Entre ellos, las aleaciones pseudobinarias de III-V presentan propiedades estructurales y electrónicas como la separación de banda, el índice de refracción y la constante de red que pueden modificarse directamente ajustando su composición. Gracias a este control único, las aleaciones de III-V encuentran usos especiales en imágenes biomédicas, diodos emisores

de luz, láseres, transistores bipolares de hetero unión y celdas fotovoltaicas multi unión de alto rendimiento [17].

En los últimos años ha habido un gran interés por el estudio de los compuestos III-V, esto debido a sus propiedades físicas y químicas. Entre las propiedades conocidas más interesantes se encuentran la dureza, la rigidez y el punto de fusión. Estas propiedades permiten la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos de alto rendimiento, por ejemplo, los transistores bipolares, diodos láser, diodos emisores de luz, fotodetectores y moduladores ópticos [18].

En particular, ciertos compuestos de III-fósforo, cristalizados en la estructura de esfalerita cúbica, han sido recientemente objeto de estudios teóricos. Los estudios muestran que los compuestos de fósforo de indio (InP), fósforo de aluminio (AlP), fósforo de boro (BP) y fósforo de galio (GaP) tienen propiedades semiconductoras potencialmente importantes para el estudio tecnológico [19].

Las aleaciones de dispositivos semiconductores III-V pueden ser binarias, ternarias o cuaternarias, formadas por dos, tres o cuatro elementos químicos, respectivamente. La concentración de los pares de elementos en las aleaciones ternarias o cuaternarias puede variar para ajustar la energía del band gap y las propiedades ópticas, como el índice de refracción y el coeficiente de absorción [6].

La Figura 1.2, muestra la energía del band gap en función de la constante de red para varios compuestos III-V.

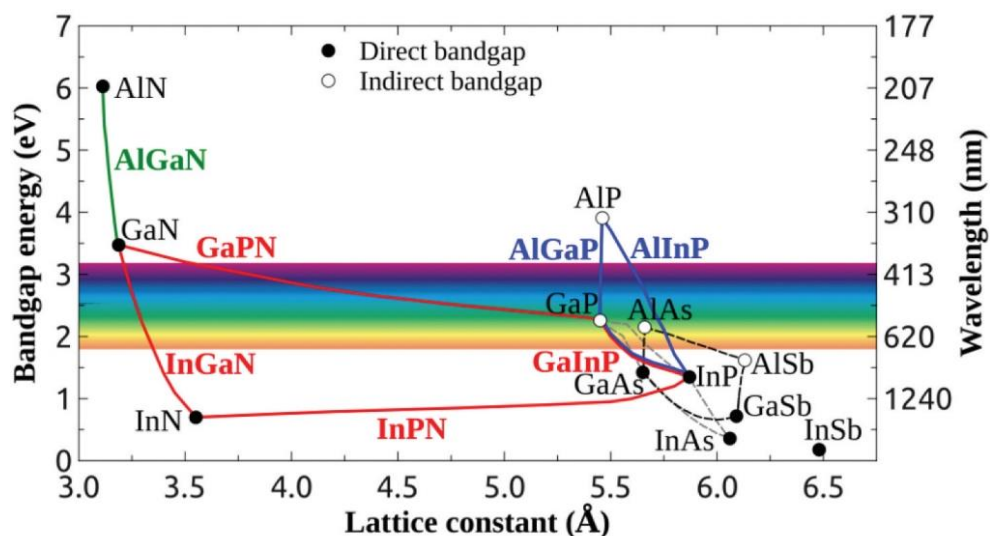


Figura 1.2. Gráfica de Energía del band gap y Constante de red para diferentes materiales semiconductores III-V, a temperatura ambiente (300°K). Figura tomada de [6].

La longitud de onda equivalente a la energía de band gap se muestra en el eje vertical derecho. Los compuestos binarios están representados con puntos. Las líneas que conectan dos puntos, representan compuestos ternarios formados a partir de los correspondientes compuestos binarios. Las áreas subtendidas por las líneas del mismo color representan compuestos cuaternarios formados a partir de los cuatro binarios. Rojo para Nitruro de Galio, Indio y Fósforo (InGaPN), azul para Nitruro de Aluminio, Galio, Indio y Fósforo (AlGaInP), negro para Antimoniuro de Aluminio, Galio y Arsénico (AlGaAsSb) y gris para Fosfuro de Indio, Galio y Arsénico (InGaAsP). Las concentraciones mutuas de binarios en una aleación ternaria proporcionan un grado de libertad que puede variarse para modificar las propiedades ópticas de la aleación [6].

La dependencia de la concentración se representa esquemáticamente como:

$$A_x B_{1-x} C \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde A , B y C son elementos individuales de los grupos III y V de la tabla periódica, y x es el contenido o la fracción del elemento A . En este sentido, las aleaciones cuaternarias tienen dos grados de libertad y, por tanto, proporcionan más flexibilidad para conseguir las propiedades ópticas deseadas. Pueden representarse como:

$$A_{1-x} B_x C_y D_{1-y} \quad \text{Ec. 1.2}$$

La ley de Vegard [20] proporciona una descripción de la energía de banda deseada, parametrizada por la concentración relativa de los elementos III-V:

$$E_{ABC} = xE_{AB} + (1 - x)E_{BC} \quad \text{Ec. 1.3}$$

Donde E corresponde a la energía del band gap y A , B y C son los elementos individuales III-V [19],[20]. Otras propiedades del material, como el índice de refracción, también pueden calcularse mediante esta ley. Sin embargo, para algunas composiciones o propiedades, se requiere una dependencia cuadrática del parámetro de concentración x , conocido como parámetro de flexión [20]. De forma similar, para un compuesto cuaternario, la ley de Vegard toma la forma:

$$E_{ABCD} = yxE_{BC} + x(1 - y)E_{BD} + y(1 - x)E_{AC} + (1 - x)(1 - y)E_{AD} \quad \text{Ec. 1.4}$$

1.3 ALEACIÓN TERNARIA: FOSFURO DE GALIO E INDIO (GaInP)

El fosfuro de galio e indio (GaInP) es un semiconductor compuesto de indio, galio y fósforo. Se utiliza en electrónica de alta potencia y alta frecuencia por su velocidad de electrones superior a la de semiconductores más comunes, tales como el silicio (Si) y el arseniuro de galio (GaAs).

La aleación GaInP presenta una de las mayores brechas directas entre los semiconductores III-V no nitrurados. Además, el $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ ($E_g = 1.9 \text{ eV}$ a 300° K) se ajusta a la red del GaAs, lo que lo convierte en un material atractivo para los dispositivos de pozo cuántico basados en GaAs de brecha ancha, como los láseres de diodo rojo. Esta aplicación ha dado lugar a amplios estudios sobre las características de la estructura de bandas del GaInP, que en la actualidad se conocen bastante bien. [20]

Tiene una longitud de onda en el rango visible, que va desde el naranja-rojo, naranja, amarillo y verde. Su estructura se clasifica dentro de una celda unitaria específica denominada estructura de zinc blenda, como se muestra en la Figura 1.3 [21]. La estructura blenda (en inglés zinc blende), es una estructura cristalina derivada de la estructura del Sulfuro de Zinc (ZnS) que se obtiene mediante la combinación de dos redes FCC (por sus siglas en inglés de Face Cubic Center); una red FCC compuesta por átomos de Zn y la otra por átomos de S.

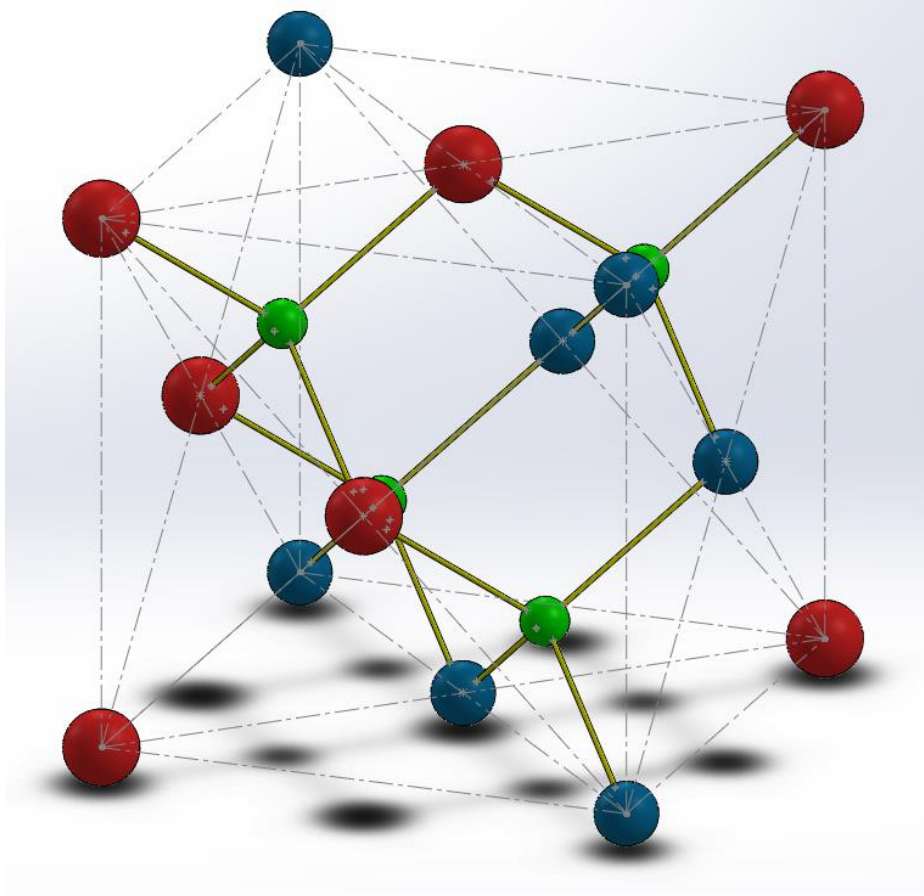


Figura 1.3. Estructura zincblenda del GaInP: esferas azules, Ga; rojas, In; verdes, P.

Las dos redes FCC están orientadas en paralelo entre sí y la esquina de uno de los cubos está colocado sobre el cuerpo del otro cubo a una distancia de una tercera parte de la longitud de la diagonal. Aquí, los átomos de ambos tipos son, cuatro átomos de S equidistantes conectados tetraédricamente, que ocupan los vértices que rodean un átomo de Zn [22].

La red espacial de la estructura cristalina de ZnS se considera como una red FCC basada en un par de átomos, uno de Zn y uno de S. Supongamos que " a " es la constante de red de la estructura de ZnS, es decir, la longitud de la arista del cubo. Por lo tanto, el vector que conecta los dos átomos base está dado por [23]:

$$\mathbf{R}_m = \frac{a}{4}(\mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2 + \mathbf{i}_3) \quad \text{Ec. 1.5}$$

1.3.1 PROPIEDADES

El ancho de banda prohibida (band gap) del GaInP está entre 1.35 y 2.26 eV. Este intervalo de bandas resulta especialmente atractivo para aplicaciones de conversión de energía solar e iluminación, ya que abarca la mayor parte del espectro de luz visible. [24]. Algunas propiedades del GaInP, se muestran en la Tabla 1.1

Tabla 1.1 Propiedades del Fosfuro de Galio e Indio (Teóricas) [24]

Identificador	
Fórmula Química	GaInP
Peso Molecular	215.515 umas
Masa Exacta	214.803 g/mol
Masa Monoisotópica	214.803 g/mol
Estructura	
Estructura Cristalina	Cúbica
Propiedades ópticas	
Índice de refracción	3.6036
Coeficiente de absorción	36,732 cm ⁻¹

Salvo que se indique lo contrario, los datos se dan para materiales en su estado estándar (a 25 °C [77 °F], 100 kPa).

La constante de red de la aleación $Ga_xIn_{1-x}P$ varía de forma lineal por el contenido de Ga, pero cambia muy ligeramente, como muestra la Ec. 1.6 [22].

$$a_0(Ga_xIn_{1-x}P) = 5.8687 - 0.4182x \quad \text{Ec. 1.6}$$

Con una composición molar de Ga del 50%, $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ se ajusta a la red del GaAs como se muestra en la Figura 1.4. [19], lo que puede calcularse mediante la ley de Vegard.

El fosfuro de galio e indio ($Ga_xIn_{1-x}P$) es una aleación III-V pseudobinaria de un semiconductor de banda prohibida indirecta, el fosfuro de galio (GaP), y un semiconductor de banda prohibida directa, el fosfuro de indio (InP). Esta aleación posee una brecha de banda sintonizable que oscila entre 1.35 y 2.26 eV, que es directa para el intervalo de composición $1 < x < 0.2-0.3$. El intervalo de bandas de 1.35-2.26 eV resulta especialmente atractivo para aplicaciones de conversión de energía solar e iluminación, ya que abarca la mayor parte del espectro de luz visible.

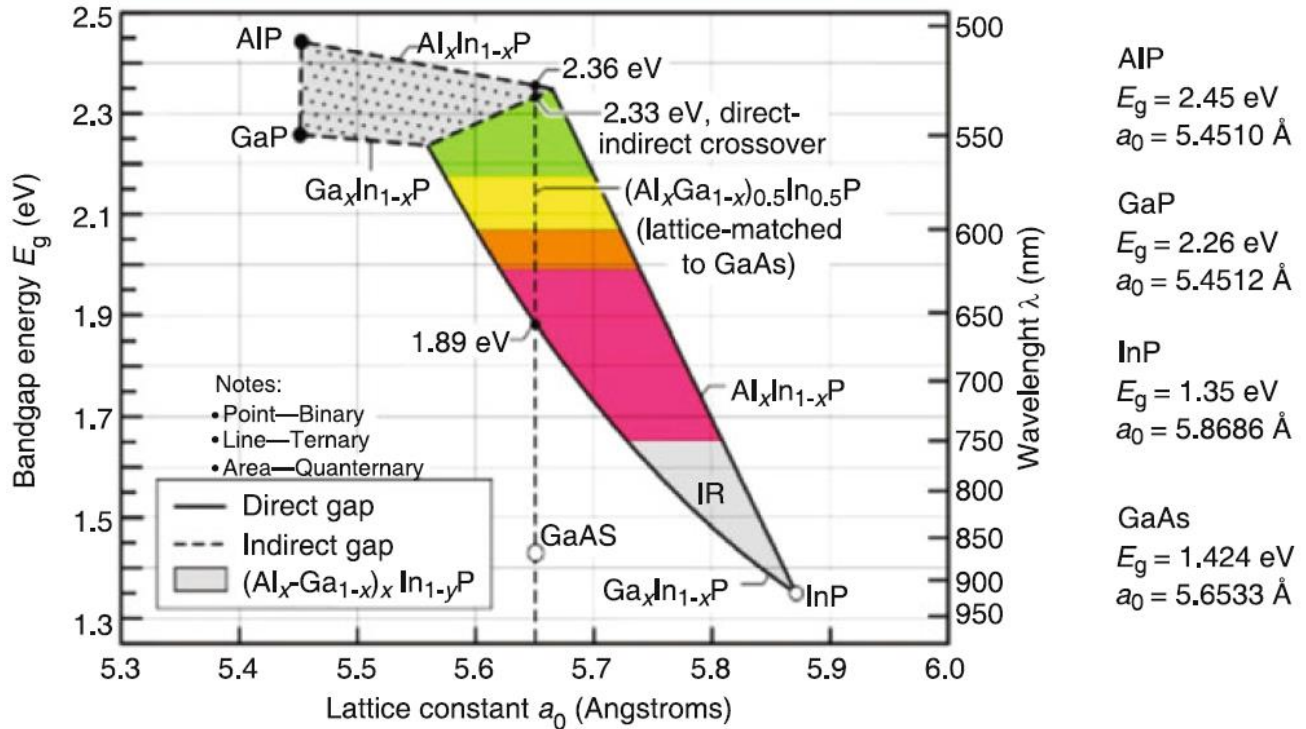


Figura 1.4. Band gap a temperatura ambiente de algunos materiales optoelectrónicos III-V en función de su constante de red. Figura tomada de [19]

En la Figura 1.4, el ajuste por mínimos cuadrados a estos datos (indicados por las líneas discontinuas) [26]. Al igual que el AlGaAs, el GaInP sufre una transición directa-indirecta del band gap. Sin embargo, la transición directa-indirecta en el GaInP se produce a una energía más alta en comparación con el AlGaAs, que se produce a la energía de 2.23 - 2.33 eV correspondiente a 556 - 532 nm [25].

1.3.2 APLICACIONES

Las aleaciones GaInP y AlGaInP se han utilizado en una amplia gama de aplicaciones optoelectrónicas que implican la emisión o absorción eficaz de luz en, por ejemplo, celdas solares, capas de ventana en celdas solares, LEDs y láseres [26].

Transistores Bipolares de Heterounión

Los transistores bipolares de doble heterounión (HBT, de sus siglas del inglés Heterojunction Bipolar Transistor) GaInP/GaAs con colectores GaInP pueden mejorar a los transistores bipolares de heterounión simple (HBT) de GaAs en aplicaciones de amplificación de potencia, gracias a su menor tensión de offset, mayor campo eléctrico de ruptura y ausencia de almacenamiento de carga de saturación [27].

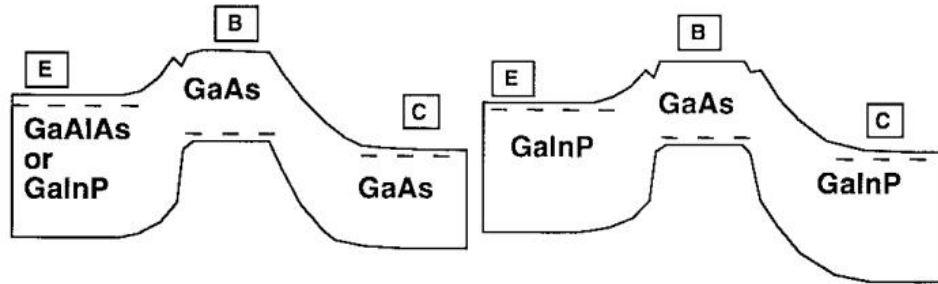


Figura 1.5. Diagramas esquemáticos de banda del SHBT de GaInP/GaAs y del DHBT de GaInP/GaAs/GaInP. Tomada de [27].

Celdas Solares

Entre las celdas solares multi unión propuestas, las celdas solares de GaInP suelen servir como celdas superiores debido a que el GaInP presenta una constante de red acoplada con el sustrato de GaAs y se caracteriza por un gran band gap (~ 1.89 eV) [28].

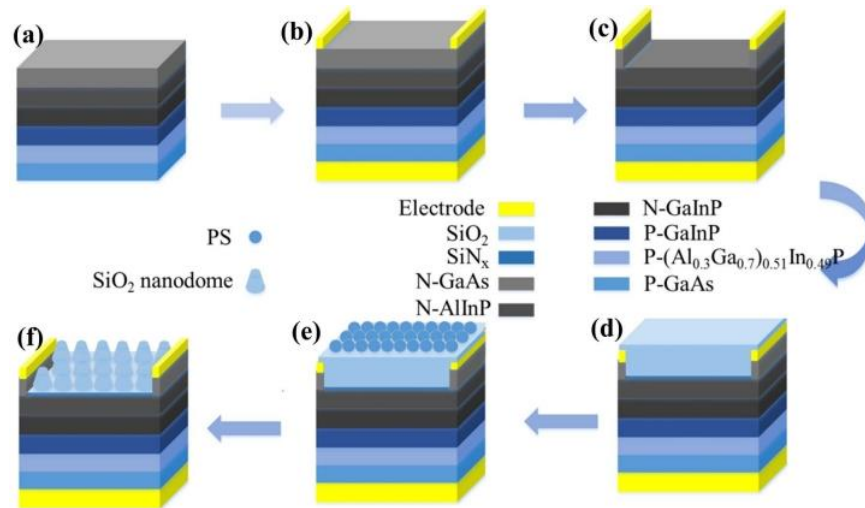


Figura 1.6. Esquema del procedimiento de fabricación de celdas solares de GaInP decoradas con nanoestructuras dieléctricas compuestas. Tomada de [28].

Capas Ventana en Celdas Solares

La optimización de la reflectividad de la superficie frontal y la pasivación cuidadosa de los defectos presentes en la superficie del dispositivo son herramientas fundamentales que se utilizan regularmente para mejorar la eficiencia de las celdas solares. Entre los enfoques disponibles para reducir la reflectividad frontal de los semiconductores, el depósito de películas delgadas de materiales dieléctricos es la opción natural para celdas solares III-V cultivadas epitaxialmente. Las celdas solares III-V de triple unión, como la célula InGaP-GaAs-Ge, utilizan un revestimiento antirreflectante (AR) de dos capas. Al igual que los dispositivos fabricados con otros materiales como, por ejemplo, c-Si, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ parece la mejor opción para ajustar los índices de refracción de las capas frontales con el encapsulado [29].

AR coating			
window	InGaP	30nm	$p=3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$
emitter	GaAs	500nm	$p=5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$
base	GaAs	$3 \mu\text{m}$	$n=2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$
BSF	InGaP	250nm	$n=3.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$
buffer	GaAs	200nm	$n=1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$
substrate	GaAs	$350 \mu\text{m}$	$n=3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$

Figura 1.7. Estructura de la célula solar de GaAs estudiada con simulación numérica. Tomada de [29].

Diodos LEDs

Los LEDs rojos de GaInP depositados sobre sustratos de Ge sobre Si tienen la ventaja de contar con finas capas amortiguadoras de Ge de $\sim 1 \mu\text{m}$ y superficies lisas (rugosidad superficial $< 1 \text{ nm}$). Los LEDs GaInP p-i-n depositado sobre el sustrato de Ge-Si dopado con As muestra una electroluminiscencia (EL) más intensa que el mismo LED cultivado sobre un sustrato normal de Ge-Si. Las estructuras de LED GaInP de pozos cuánticos múltiples (MQW) depositadas en una oblea completa de 8" de Ge-Si muestran una buena uniformidad de la longitud de onda de fotoluminiscencia (PL). Estos resultados preliminares indican que es prometedor desarrollar LED visibles en sustrato de Si utilizando sustratos de Ge-Si [30].



Figura 1.8. Leds Rojos.

LEDs Láser

El sistema de aleación cuaternaria $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ emite una gama de colores que va del rojo al amarillo-verde, y tiene amplias aplicaciones en iluminación de estado sólido y almacenamiento óptico. La introducción de PhC en materiales AlGaInP es potencialmente prometedora para dispositivos emisores de luz visible. Para realizar láseres de PhC visibles utilizando los materiales AlGaInP, los parámetros de red de los PhC tienen que escalarse en un factor de más de 2 con respecto a sus homólogos InGaAsP, ya que tienen índices de refracción similares. Recientemente, se ha publicado un láser de defectos PhC 2D AlGaInP/GaInP que funciona a longitudes de onda rojas [31].

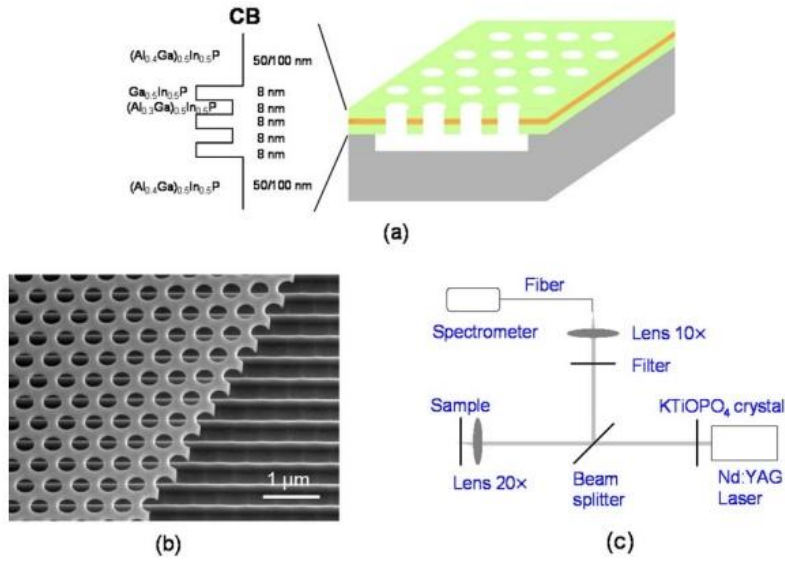


Figura 1.9. (a) Esquema de la estructura de la membrana 2D AlGaInP PhC. También se muestra el borde de la banda de conducción de las capas epitaxiales. (b) Imagen SEM en ángulo de una membrana 2D hexagonal de AlGaInP PhC con un espesor de $t = 140$ nm. (c) Esquema del montaje experimental para las medidas de PL a temperatura ambiente. Tomada de [31]

CAPITULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 TÉCNICAS DE DEPÓSITO

HOMOEPITAXIA

La homoepitaxia es un tipo de epitaxia en la que una película cristalina se cultiva sobre un sustrato del mismo material. Este proceso se utiliza a menudo para crear películas más puras que el sustrato original y para fabricar capas con diferentes niveles de dopaje [32].

En términos simples, se añade una capa de cristal sobre otra capa del mismo tipo de cristal, asegurando que ambas capas tengan la misma estructura y orientación cristalina¹. Esto es útil para mejorar la calidad y las propiedades del material final, como en la fabricación de dispositivos electrónicos avanzados [33].

EPITAXIA

La epitaxia es un proceso en el que se deposita una capa cristalina sobre un sustrato cristalino, asegurando que ambas capas tengan la misma estructura cristalina [34]. Este método es crucial en la fabricación de semiconductores y otros dispositivos electrónicos avanzados, ya que permite crear capas uniformes y de alta calidad.

En términos más simples, una estructura de bloques donde cada nuevo bloque se alinea perfectamente con los bloques anteriores, manteniendo la misma disposición y orientación. Este alineamiento preciso es lo que hace que la epitaxia sea tan valiosa en la tecnología moderna.

HETEROEPITAXIA

La heteroepitaxia es un tipo de epitaxia en la que una capa cristalina se deposita sobre un sustrato de un material diferente [35]. A diferencia de la homoepitaxia, donde el sustrato y la capa son del mismo material, en la heteroepitaxia, los materiales tienen diferentes composiciones químicas y, a menudo, diferentes estructuras cristalinas [36].

Este proceso permite combinar las propiedades de diferentes materiales para mejorar el rendimiento de los dispositivos [37]. Por ejemplo, se puede crecer una capa de arseniuro de galio (GaAs) sobre un sustrato de silicio (Si) para aprovechar las ventajas de ambos materiales.

Para su fabricación, la capa de GaInP generalmente crece por heteroepitaxia en Arseniuro de Galio (GaAs) o Fosfuro de Galio (GaP) para una estructura de pozo cuántico. La heteroepitaxia es una forma de epitaxia en la que se utilizan diferentes materiales. En la heteroepitaxia, una película cristalina crece sobre un

sustrato o sobre una película cristalina de otro material. Esta técnica se usa a menudo para hacer crecer cristales de materiales que no se reconocen como monocristales. Otro ejemplo de heteroepitaxia es el nitruro de galio sobre zafiro [38].

El crecimiento epitaxial de semiconductores III-V proporciona películas de alta calidad con baja densidad de defectos, lo que es crucial para las aplicaciones fotónicas cuánticas y no lineales [39]. Las aleaciones ternarias y cuaternarias pueden crecer sobre sustratos binarios o sobre una capa epitaxial previamente crecida (epicapa). Sin embargo, hay que tomar en cuenta que la constante de red de la nueva capa debe coincidir con la anterior, ello con el fin de evitar estrés en la red. El desajuste de la red conduce a imperfecciones estructurales en las epicapas, que pueden actuar como centros de recombinación y dispersión. La presencia de estos defectos puede dar lugar a importantes pérdidas de energía por dispersión de los portadores de carga, lo que dificulta el rendimiento del dispositivo óptico integrado [6]. Si los dos materiales se sitúan en la misma línea vertical en el gráfico de la Figura 1.4, la red puede crecer de manera compatible. El $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, por ejemplo, puede crecer sobre el Arseniuro de Galio (GaAs) con todas las concentraciones posibles de Aluminio. Los sustratos también desempeñan un papel crucial en el crecimiento epitaxial. Si el sustrato es el mismo que el material de crecimiento, el crecimiento se denomina homoepitaxia. Por el contrario, si el material de crecimiento es diferente al sustrato, el crecimiento se denomina heteroepitaxia [40]. La presencia de defectos en el crecimiento heteroepitaxial debido a desajustes térmicos y de red supone un reto importante. Por lo tanto, a menudo se utilizan capas amortiguadoras para optimizar el crecimiento de películas finas heteroepitaxiales de alta calidad.

Para la fabricación de semiconductores III-V, se utilizan varias técnicas de crecimiento epitaxial. Entre las que podemos encontrar, la Crecimiento Epitaxial por Haces Moleculares (MBE, por sus siglas en inglés) [41], depósito de Vapor Mediante Procesos Químicos Organometálicos (MOCVD) [42] y Epitaxia en Fase Líquida (LPE) [40]. La MBE tiene una precisión de espesor a nivel de angstrom. Con esta técnica, un haz molecular se centra en un sustrato calentado y deposita átomo por átomo bajo una dinámica de crecimiento controlada. La desventaja de esta técnica de crecimiento es su alto costo y ofrece una tasa de crecimiento lenta, esto limita su aplicabilidad y disponibilidad [6]. MOCVD ofrece varias ventajas en este aspecto. En particular, MOCVD proporciona una tasa de crecimiento más rápida y un costo menor. MOCVD es una técnica de depósito químico de vapor que utiliza como flujo una mezcla en fase gaseosa que contiene precursores sobre un sustrato calentado para el depósito capa por capa. La técnica es capaz

de depositar capas muy finas, controladas con mayor rendimiento de la oblea. Es ampliamente utilizada para aplicaciones de circuitos integrados [6]. Por último, el LPE es una técnica de depósito de bajo costo, que deposita material a partir de una solución sobresaturada. Sin embargo, tiene la desventaja de que no es capaz de formar uniones nítidas entre dos capas de material. Recientemente, se han explorado otras técnicas de crecimiento más rentables, de gran superficie y más rápidas en los semiconductores III-V, como la Epitaxia en Fase Vapor Mediante Hidruros (HVPE, por sus siglas en inglés) [42], Película Delgada de Vapor, Líquido y Sólido (TF-VLS) [43], y Transporte de Vapor en Espacio Cerrado (CSVT) [44].

En este trabajo de investigación, se pretende usar las técnicas CSVT, y MOCVD, para el crecimiento de las películas.

En un estudio de Koukitu et al [45], el diagrama de depósito para las composiciones de aleación $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$ se calcula en función de las relaciones molares de entrada. A temperatura alta, se deposita el aluminio, mientras que a baja temperatura se depositan preferentemente el indio y galio. Se predice que el crecimiento de $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$ es posible a unos 700°C.

La literatura reporta [46], que el crecimiento epitaxial de aleaciones cuaternarias III-V es muy importante, debido a que es un material muy usado en aplicaciones LED. La epitaxia en fase vapor metalorgánica (MOVPE por sus siglas en inglés) se investiga como uno de los métodos más atractivos para la preparación de capas epitaxiales. Pese a ello, los estudios sobre el mecanismo de crecimiento de aleaciones cuaternarias son escasos y la mayoría de los trabajos se han realizado de forma empírica.

En el estudio de Yuan et al [47], se han depositado aleaciones que producen fotoluminiscencia (PL) de borde de banda a temperatura ambiente en el intervalo de temperaturas de 625-780°C. Se han registrado longitudes de onda de emisión tan cortas como 5,820 Å (2.13 eV). Las altas temperaturas de crecimiento dan lugar a capas con la mejor morfología superficial e intensidad de PL. El uso de altas temperaturas es especialmente importante para aleaciones con alto contenido de Al. La PL a $x = 0.2$ sólo se obtiene a temperaturas superiores a 740°C. En la Figura 2.1, se muestra la PL de acuerdo a la estequiometría del estudio.

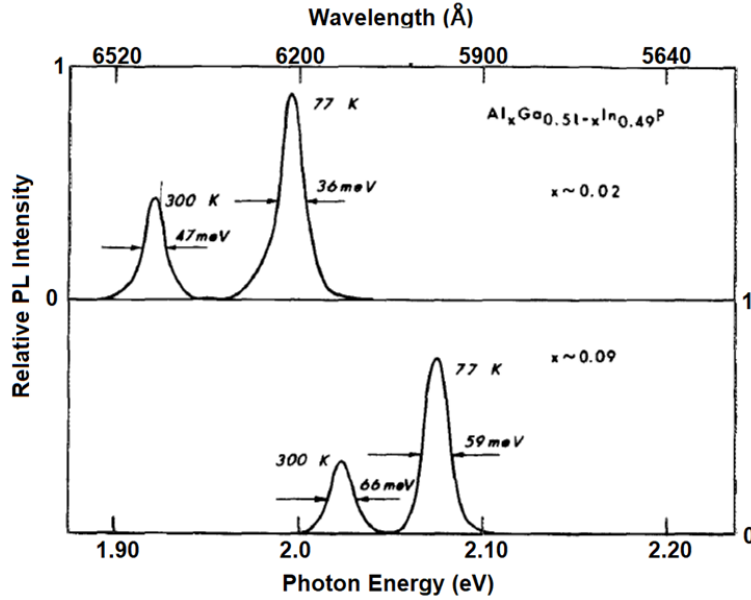


Figura 2.1. Espectros de fotoluminiscencia a 300 y 77 K para muestras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{0.51-x}\text{In}_{0.49}\text{P}$ con $x = 0.02$ y $x = 0.09$. Las escalas de los espectros son diferentes. Figura tomada de [47].

Otros estudios reportados en la literatura [48] presentan la Figura 2.2, la cual muestra los espectros de fotoluminiscencia (PL) medidos a 300 K y 4 K para una concentración de $x = 0.48$. En los espectros obtenidos a 300K, se observa un pico a 1.897 eV ($\lambda = 653$ nm) con un ancho a mitad de altura (FWHM) de 39 meV. A 4K, estos valores cambian a 1.97 eV ($\lambda = 630$ nm) y 6.5 meV, respectivamente. Cao et al. [49] reportaron, para el mismo valor de x a 300K, un ancho completo a mitad de altura (FWHM) de 78 meV en una capa crecida a baja presión utilizando trimetilatquilos. Por su parte, Ikeda et al. [50] informaron un FWHM de 19.3 meV en un espectro de fotoluminiscencia (PL) a 4K, con una energía de 2.26 eV.

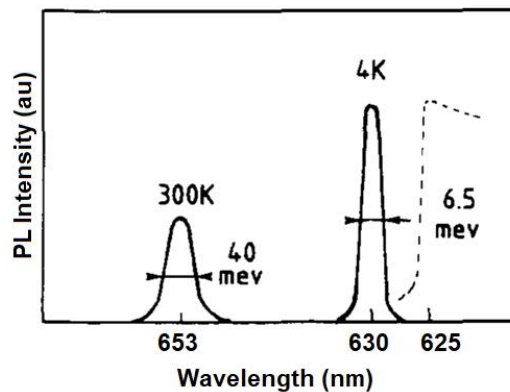


Figura 2.2. Espectros PL a 300K y 4K para muestras de $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ y (curva punteada) espectro de excitación PL. Figura tomada de [48].

2.2 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DEL CVD

El uso del Depósito Química de Vapor (Chemical Vapor Deposition), para producir materiales de película delgada experimentó su mayor desarrollo en la microelectrónica en la década de 1970, es una técnica utilizada tradicional para producir grandes cantidades de materiales de película delgada. Actualmente existen varios materiales diferentes que se pueden depositar con esta técnica. Entre los diferentes tipos de materiales comúnmente depositados utilizando métodos CVD no solo incluye materiales elementales, también óxidos binarios, nitruros, siliciuros, etc. El uso de estos materiales abarca también otras importantes áreas: óptica, recubrimientos antirreflejantes de óxidos o nitruros, recubrimientos cerámicos, películas de diamante, nitruros de Ti, Si o B y otras aplicaciones especiales, cerámica avanzada, ferroeléctrica, superconductores, sensores, fibra óptica, etc. Una de las ventajas más significativas de la tecnología CVD en comparación con otros métodos de depósito y síntesis de materiales es que la composición del material depositado se puede controlar con relativa facilidad e incluso se pueden producir materiales compuestos combinando las propiedades de moléculas más simples. [51]

Características [52]:

- a) Es una técnica de síntesis de materiales en capa delgada mediante reacción química en fase vapor partiendo de gases o líquidos precursores.
- b) Gran variedad de materiales que pueden ser depositados mediante las técnicas de CVD.
- c) Única técnica posible para depositar algunos materiales compuestos.
- d) Posibilidad de controlar la composición de materiales.
- e) Recubrimiento uniforme en una gran variedad de sustratos.
- f) Tecnología simple cuando se trabaja a presión atmosférica
- g) Depósito a temperaturas relativamente bajas.
- h) Ampliamente utilizada en la tecnología para la síntesis de materiales en capa delgada.

REQUERIMIENTOS BÁSICOS DE UN EQUIPO DE CVD

1. Sistema de transporte de los gases de reacción al reactor (incluye gases de purga, control del flujo de gases, etc.)

2. Reactor + Sistema de activación de gases: Horno, descarga, etc.
3. Equipo de medida y control de la presión de los gases, temperatura, etc. en el reactor.
4. Equipo de vacío (para evitar reacción de los gases con la atmósfera del aire y extracción de subproductos de la reacción).

Este método inició utilizando vapor de agua como agente de transporte (H_2O -CSVT) [53]. La teoría que sustenta este método de crecimiento ha sido bien comprendida. En la Figura 2.3 se ilustra el método de crecimiento.

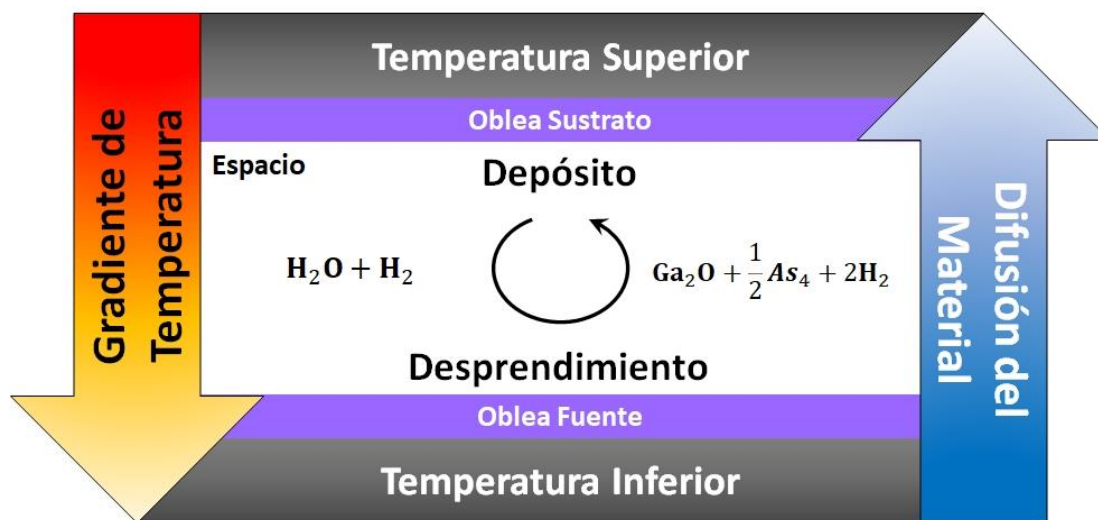
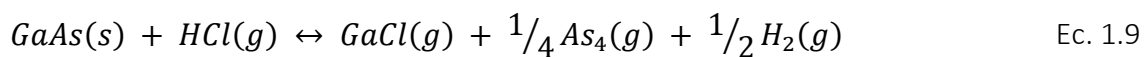
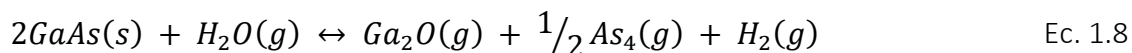


Figura 2.3. Esquema del depósito de GaAs en un reactor H_2O -CSVT, con los gradientes térmicos y difusión indicados.

Los principios en los que se basa esta técnica de depósito son [54]:

- 1) Establecer un equilibrio para la reacción química que se produce tanto en la fuente como en el sustrato dentro del sistema
- 2) El crecimiento está limitado por la difusión del precursor más lento a través del gradiente de concentración establecido
- 3) Los precursores se comportan como gases ideales, no hay escape de precursores generados de la zona de crecimiento. Pueden producirse múltiples reacciones al mismo tiempo, aunque la reacción dominante para H_2O -CSVT y CSVT usando HCl (Cl -CSVT) viene dada por las Ecs. 1.8 y 1.9.

**Ventajas:**

- Versatilidad (aislantes, conductores, etc.)
- Compatibilidad con otros tratamientos y procesos
- Posibilidad de escalado a nivel industrial
- Posibilidad de controlar la composición del producto y obtener capas de composición prefijada
- Homogeneidad de espesor

Desventajas:

- Factibilidad de la reacción
- Cinética de reacción compleja
- Formación de subproductos, reacción homogénea (polvo)
- Daño por radiación (PECVD, láser)
- Manejo de gases peligrosos

2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.3.1 GENERALIDADES

Para el crecimiento de las películas de GaInP, se utilizó un reactor vertical Depósito Químico en Fase Vapor por Filamento Caliente (HFCVD por sus siglas en inglés) de fabricación propia, tal como se muestra en la Figura 2.4. Las piezas metálicas son de acero inoxidable. La cámara de reacción consta de tubo de cuarzo de 10.5 cm de diámetro por 45 cm de altura (a). Para el sellado del reactor y mantener el vacío evitando pérdidas o la fuga de gas, se utilizaron O-rings de viton. Para el cierre del tubo se utilizó una tapa acero inoxidable colocada en la parte superior (b). En la misma tapa, se encuentra la entrada que permite el flujo del gas de arrastre, en este caso, puede ser N₂ o H₂ (c). En el tubo de entrada, con una T, se coloca una llave para romper el vacío (d). En la parte inferior se encuentran, la salida del gas de arrastre (e), que

va a un burbujeador que contiene glicerina y está conectado a la salida del reactor (f). Su función es indicar la entrada-salida del gas de arrastre y la hermeticidad del sistema.

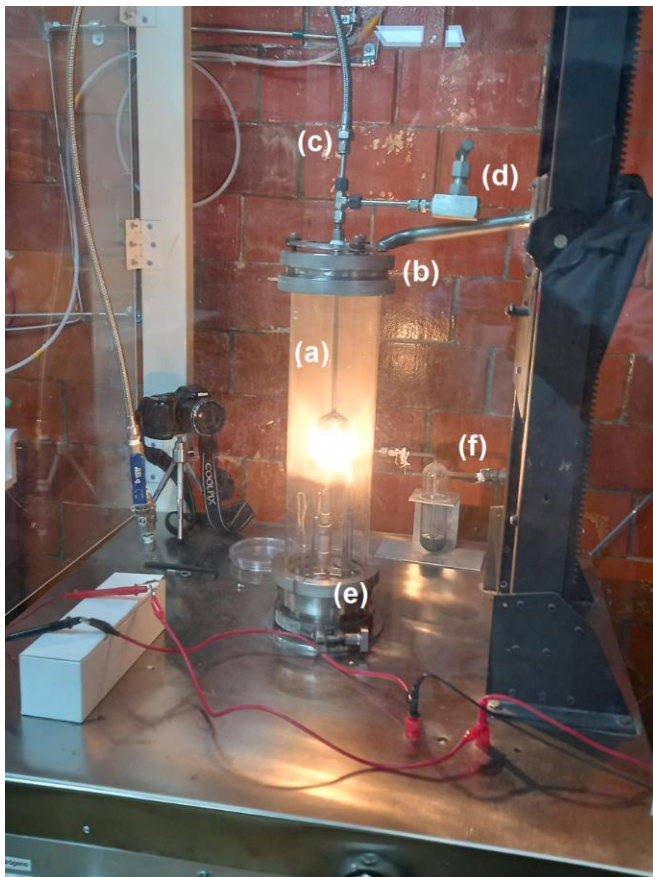


Figura 2.4. Reactor CSVT vertical. En la imagen se muestran las partes descritas en el párrafo anterior.

En la Figura 2.5, en la parte superior, se muestran también los soportes para la fuente de calor, el filamento en este caso (a). Del lado inferior izquierdo, el termopar para medir la temperatura (b). El porta muestras (c). El micrómetro, para el ajuste fino de la distancia de los sustratos (d).

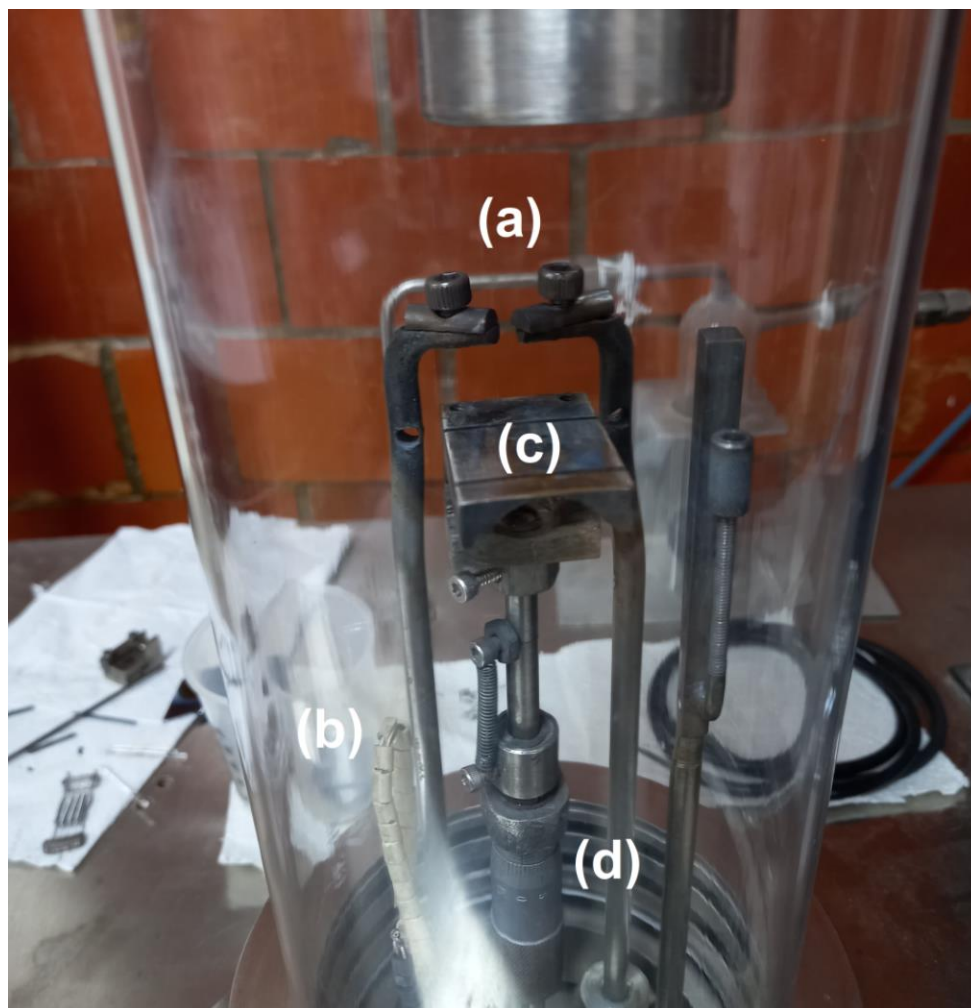


Figura 2.5. Detalle del reactor y sus partes internas, para el soporte de los sustratos.

El porta muestras consta de una varilla con una corredera para el ajuste de la altura y un micrómetro para un ajuste más fino. El cual se muestra en la Figura 2.6.



Figura 2.6. Detalle del micrómetro.

En la parte inferior, lo que es la base del reactor, se encuentran las llaves de precisión permiten el acceso de los gases, hidrógeno (a) o nitrógeno (b). El flujómetro marca Matheson TRI*GAS; con el cual, se controla el flujo de gas utilizado en los procesos (c). Para medir la presión dentro del reactor se utilizó un manómetro marca DEWIT modelo 2000SS (d). Conectado a la salida del burbujeador se encuentra una llave de 3 vías lo que permite la entrada del gas al reactor, equilibrar la presión del sistema con la presión atmosférica y realizar el vacío del tubo (e). Debajo de la llave de 3 vías, se encuentra una llave para hacer el vacío del reactor (f). Figura 2.7.

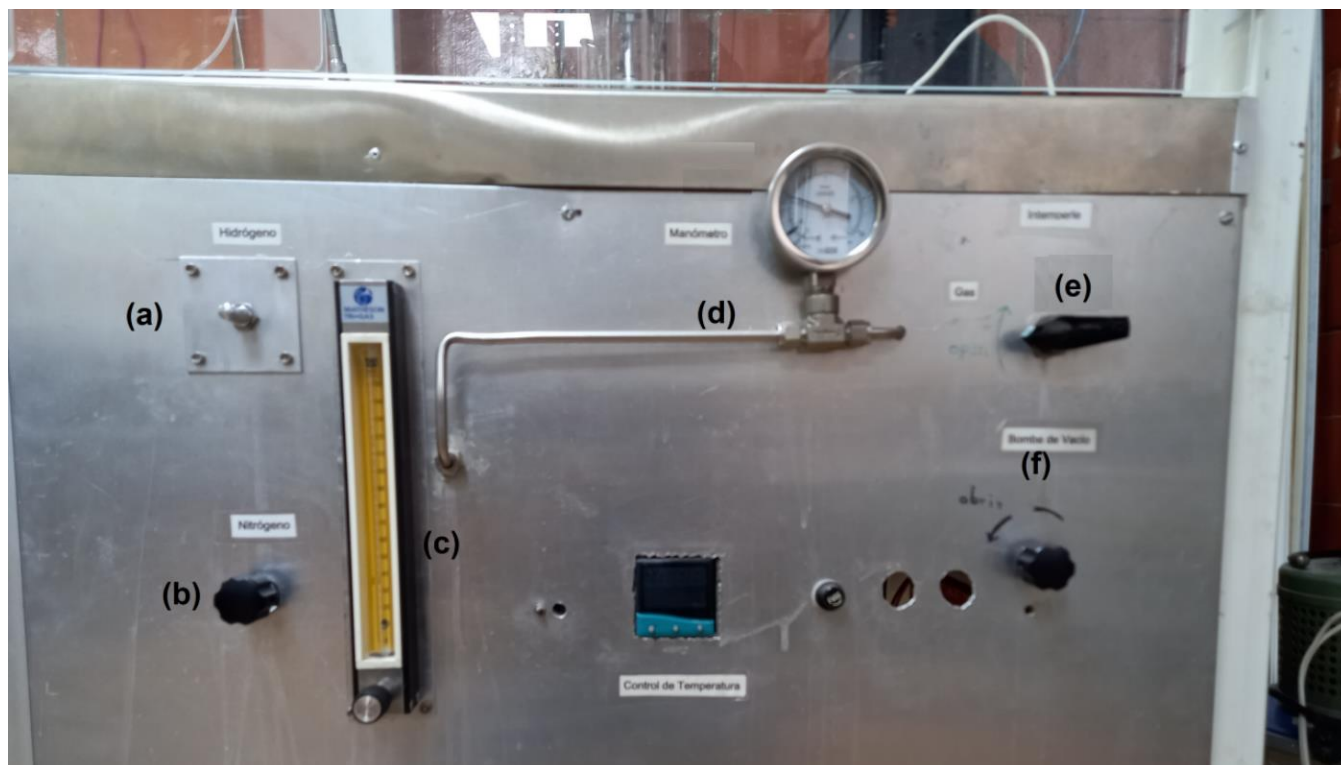


Figura 2.7. Detalle de las llaves, flujómetro y manómetro del reactor.

El diseño del sistema permite la operación del sistema a presión atmosférica; sin embargo, se utilizó una bomba de vacío para extraer elementos no deseados, a este proceso se le conoce como el purgado. Este vacío previo al proceso se realiza con la finalidad de eliminar elementos que pudieran contaminar la película o poner en riesgo la integridad del operador y/o del sistema, debido a que la reacción generada por el hidrógeno y el oxígeno es pirofórica. La bomba de vacío marca VACCUBRAND modelo 2C genera un vacío máximo dentro del sistema de 61 cmHg.

Para el sistema de calentamiento se utilizó el filamento de tungsteno, de una lámpara marca OSRAM modelo P28S de 1,000W y 120 V. Las terminales del filamento se conectaron a una fuente de voltaje AC, mediante un variac ALTERNOSTAT "FERRIX" NICE, tipo M310, con una variación del voltaje de salida de 0 a 150V y corriente de 10A. Figura 2.8



Figura 2.8. Fuente de voltaje.

El siguiente paso, fue determinar el valor de la temperatura a la que es expuesta la fuente para encontrar la distancia óptima y así obtener una temperatura aproximada de 700 °C. Para esto se utilizó un termopar tipo K (cromel-alumel) conectado al multímetro BK PRECISION. Se manejaron distancias de 6, 7 y 8 mm. En todos los procesos se realizó un vacío previo al sistema antes de introducir un flujo continuo de H₂ a 110 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto).

En la Figura 2.9 se muestra la gráfica de la temperatura vs tiempo de la fuente, con respecto a la distancia con el filamento. Se observa que una distancia de 7 mm permite que la fuente alcance una temperatura de aproximadamente 700 °C, que se ajusta más a la temperatura buscada.

Se eligió esta temperatura de depósito, debido a que, de acuerdo con la investigación de Koukitu et al [45], con el incremento de la temperatura, se observa una tendencia a que el aluminio se deposite preferentemente a temperaturas más elevadas. En contraste, a temperaturas más bajas, el depósito tiende a enriquecerse en galio e indio. Se presume que controlar la composición del depósito es más sencillo a temperaturas inferiores a 800°C. Dado que la temperatura de crecimiento más baja se aproxima a la temperatura crítica (T_c) y la temperatura típica de crecimiento de InP se sitúa en el rango de 650-

700°C, consideramos que una temperatura idónea para el crecimiento de AlGaInP sería alrededor de 700°C. En la Figura 2.10 se muestra el diagrama de depósito de las aleaciones $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$ [45].

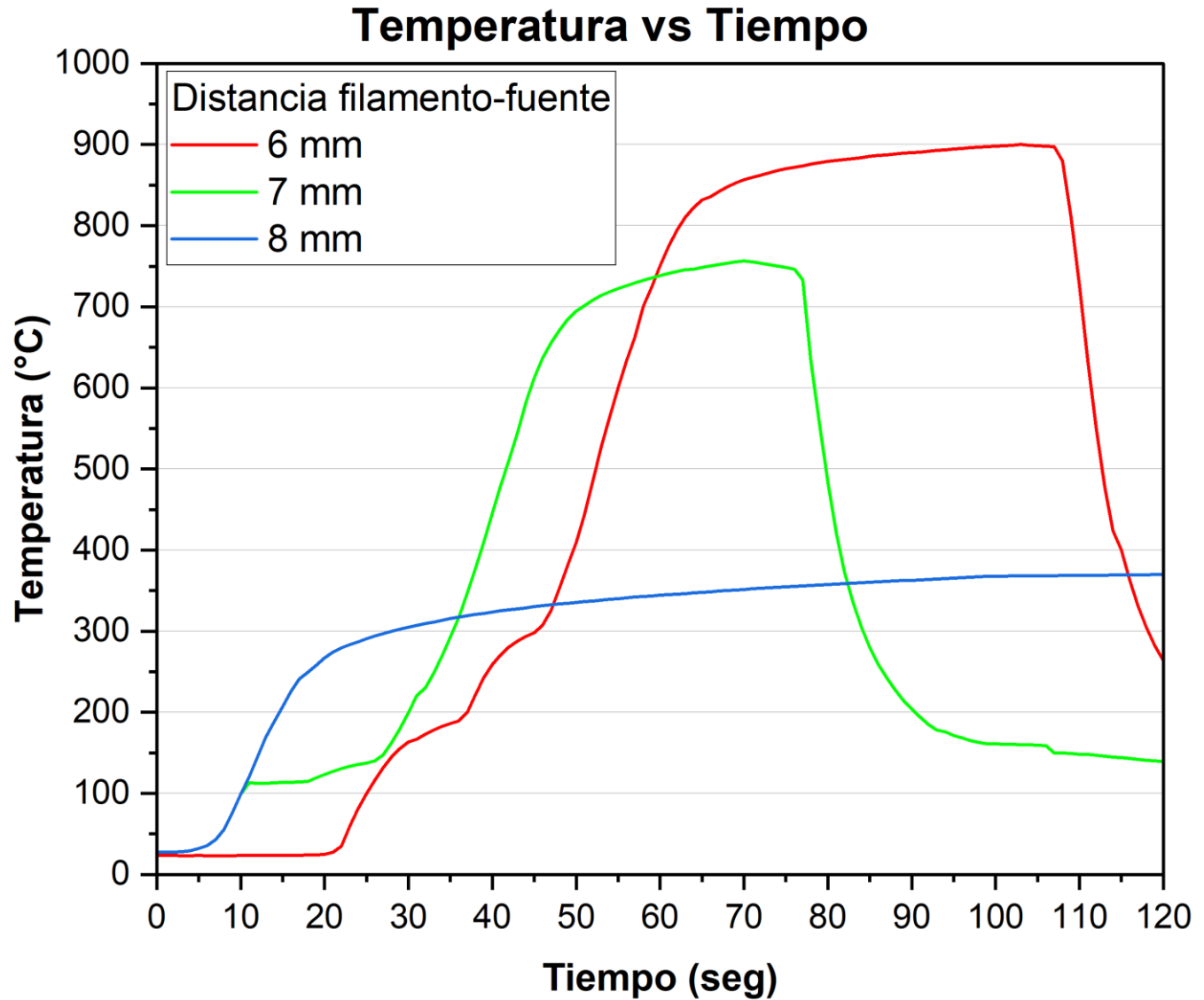


Figura 2.9. Gráfica de Temperatura vs Tiempo, a distintas distancias de la fuente al filamento. Rojo: 6mm, Verde: 7mm, Azul: 8 mm.

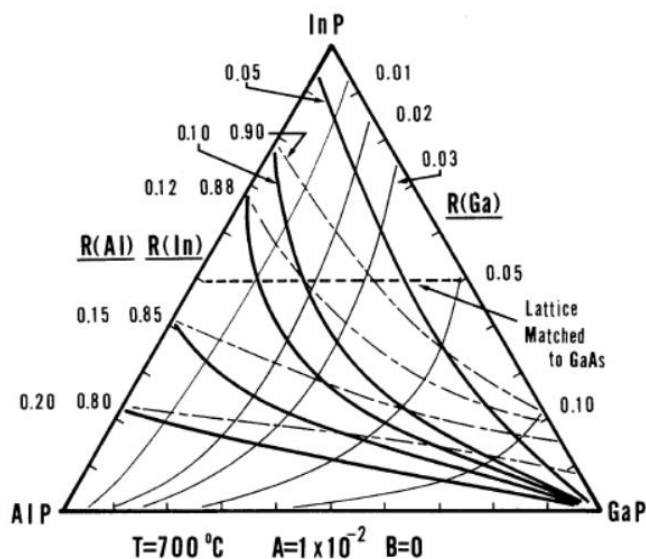


Figura 2.10. Diagrama de depósito de las aleaciones $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$. La línea discontinua indica las composiciones de aleación adaptadas a los sustratos de GaAs. Tomada de [45].

2.4 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE FOSFURO DE GALIO E INDIO (GaInP) POR CSVT

Antes del depósito y para eliminar residuos que pudieran tener las obleas, anillos y sustratos, tales como grasa y compuestos orgánicos, se hizo una limpieza de todos ellos, el cual consistió en sumergirlos durante 10 minutos en Xileno, 10 minutos en Acetona y 10 minutos en Metanol en baño ultrasónico. Se usó una tina sónica marca Cole-Parmer Ultrasonic Cleaner, modelo 08895-14. La cual se muestra en la Figura 2.11.



Figura 2.11. Tina Sónica para la limpieza por ultrasonido.

Una vez limpias las muestras, se procedió al depósito del material, en el reactor vertical. Para la implementación de este sistema de calentamiento, se modificó el esquema típico de la técnica de Depósito en Fase Vapor en Espacio Cerrado (CSV, por sus siglas en inglés), como se muestra en la Figura 2.12. En este procedimiento, el sustrato se coloca sobre un soporte metálico, seguido del espaciador, y finalmente, se coloca la fuente encima. La temperatura del filamento se estableció en 2,000°C.

Se emplearon obleas de silicio (Si) de aproximadamente 2x2 cm como sustrato, un anillo de cuarzo de 10 mm de diámetro y 2 mm de altura como espaciador, y una oblea de AlGaInP como fuente sólida.

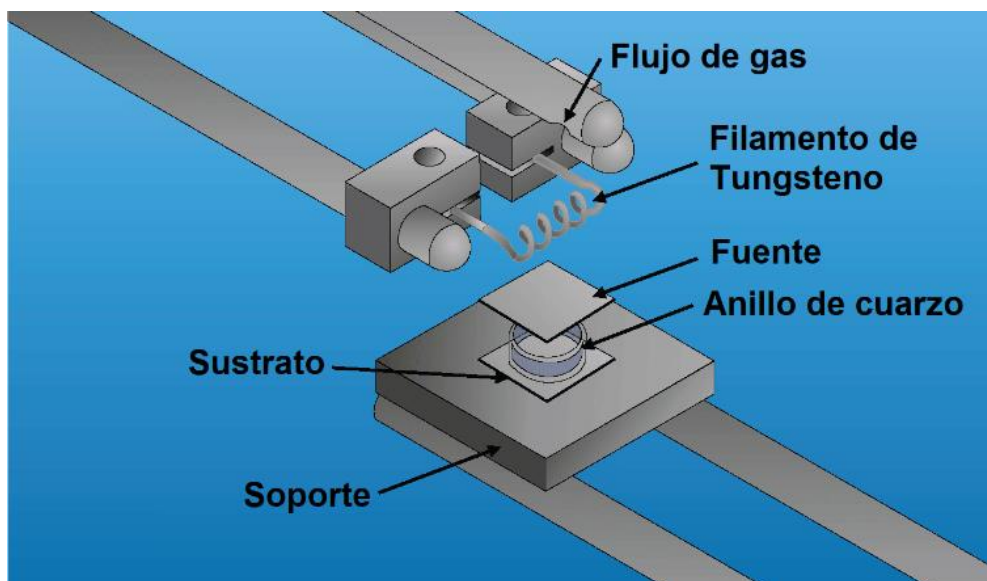


Figura 2.12. Ilustración de la fuente, anillo y sustrato para el depósito de películas mediante CSV. [56]

En la Figura 2.13, se aprecia a detalle el arreglo experimental, el cual consistió en colocar el filamento en la parte superior (a). La fuente, la oblea del cuaternario (AlGaInP) en la parte superior del arreglo (b). Debajo de la fuente, el espaciador, el anillo de cuarzo (c). En la parte de abajo, el sustrato de silicio (d). La distancia entre filamento y sustrato fue de 7 mm (e).

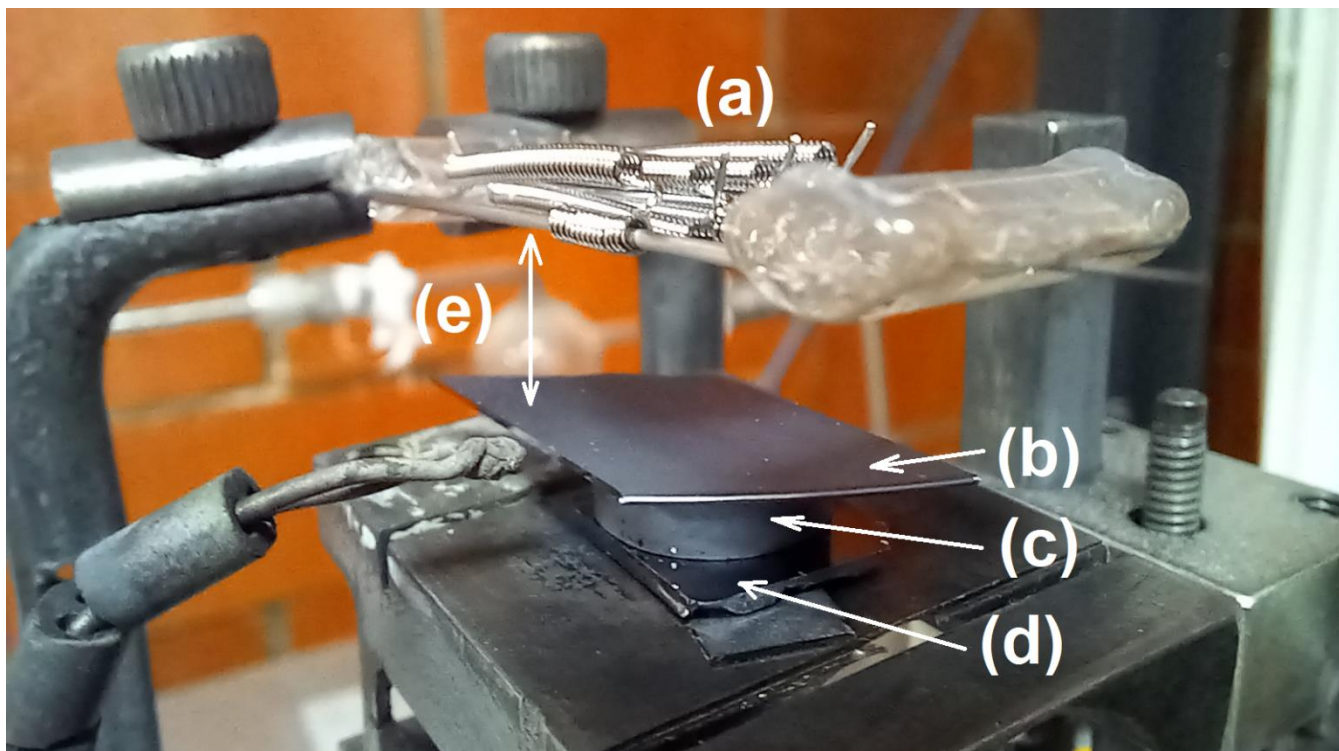


Figura 2.13. Disposición de las muestras colocadas en el reactor

Se cerró herméticamente el reactor y se purgó en dos ocasiones para eliminar impurezas. El proceso de purga, se llevó a cabo con los siguientes pasos:

1. Se hace un vacío, de aproximadamente 61 cmHg
2. Se introduce H_2 hasta que el reactor alcanza a presión atmosférica
3. Se hace vacío nuevamente

Este proceso se repite 3 veces. Al tercer proceso, con el gas de arrastre por medio de la llave de 3 vías, se equilibra la presión del sistema, a presión atmosférica.

Se ajusta un flujo continuo del gas a 110 sccm. Se utilizó H_2 de grado cromatográfico suministrado por INFRA.

Se aplicó un voltaje de 85.5 V al filamento para alcanzar una temperatura de 2,000°C. La distancia entre el filamento y la fuente (7 mm) fue calculada para obtener una temperatura aproximada de 700°C, con un tiempo de depósito de 1 minuto. La misma fuente se utilizó en cinco procesos consecutivos con el objetivo de determinar si el porcentaje de material depositado en la película varía entre el primer y el último proceso.

El proceso comienza cuando el flujo de gas (H_2) atraviesa el filamento caliente de tungsteno y disocia las especies moleculares; después, viaja hacia nuestra fuente (AlGaInP) para calentarla y crear compuestos volátiles. El filamento calienta simultáneamente el sustrato y la fuente, manteniendo un gradiente de temperatura entre ellos, lo que facilita el transporte del material. Una vez terminado el proceso, se detiene el flujo de gas, se hace vacío y se espera a que enfríe el reactor para sacar la muestra [55]. Un proceso completo dura aproximadamente 30 min. desde que comienza el vacío, hasta que se saca la muestra del reactor.

Los parámetros utilizados para el depósito de las muestras fueron:

Tabla 2.1 Parámetros utilizados para los depósitos.

Flujo H_2 (sccm)	Distancia (mm) filamento-fuente	Tiempo (seg) depósito	Voltaje (V) filamento	Temperatura (°C) fuente
110	7	60	85.5	700

Para el desarrollo experimental, se realizaron 17 depósitos en total, los cuales se dividieron en grupos de 5 depósitos utilizando una sola fuente por grupo. En total, se emplearon 4 fuentes distintas. Esta división tuvo el objetivo de evaluar si la cantidad de material depositado variaba a medida que la fuente se degradaba. Teóricamente, la primera muestra debería contener una mayor cantidad de material que la última de cada grupo. Esto podría confirmarse a través de diferentes técnicas de caracterización, como la difracción de rayos X (XRD), observando un aumento o disminución en la intensidad de los picos, o mediante fotoluminiscencia (PL), con un incremento en la intensidad del pico de respuesta. A pesar de contar con varias muestras para el análisis, se seleccionaron 3 depósitos significativos basados en una inspección visual preliminar. Las muestras seleccionadas fueron etiquetadas como MA02, MB02 y MC02, y los parámetros medidos durante el crecimiento de estas muestras se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Parámetros reales (medidos) en los depósitos.

muestra	Parámetros fijos			Parámetros variables		
	Flujo H_2 (sccm)	Distancia * (mm)	Tiempo (seg)	Voltaje (V)	Corriente (A)	T max (°C)
MA02	110	7	60	85.3	7.2	795.8
MB02	110	7	60	85.2	7.1	776.8
MC02	110	7	60	85.3	7.2	774.9

* Distancia del filamento a la fuente

Al iniciar los depósitos, se elevó el voltaje a aproximadamente 20 volts con el fin de verificar que todo funcionara correctamente, asegurando que no hubiera cortocircuitos u otros inconvenientes que pudieran causar un accidente o emergencia. Posteriormente, se incrementó el voltaje a 85.5 volts para alcanzar la temperatura de 700°C, momento en el cual comenzó a contarse el tiempo del proceso. Es importante señalar que el variac no ofrece una precisión absoluta, lo que dificulta mantener un voltaje estable, y como resultado, la temperatura, el tiempo y la corriente pueden variar en cada experimento. A pesar de ello, se procuró mantener estos parámetros lo más exactos posible.

Al finalizar el periodo de 60 segundos, el voltaje se redujo a aproximadamente 40 volts durante 30 segundos, con el objetivo de evitar un cambio brusco de temperatura en la fuente o el sustrato, ya que en ocasiones anteriores las obleas se habían fracturado debido a estas variaciones térmicas. Este ajuste se refleja en la gráfica, donde se observan cambios escalonados tanto al aumentar como al disminuir el voltaje. En la Figura 2.14 se presenta la gráfica de Temperatura vs. Tiempo, donde se intentó mantener la mayor homogeneidad posible en los tiempos de depósito.

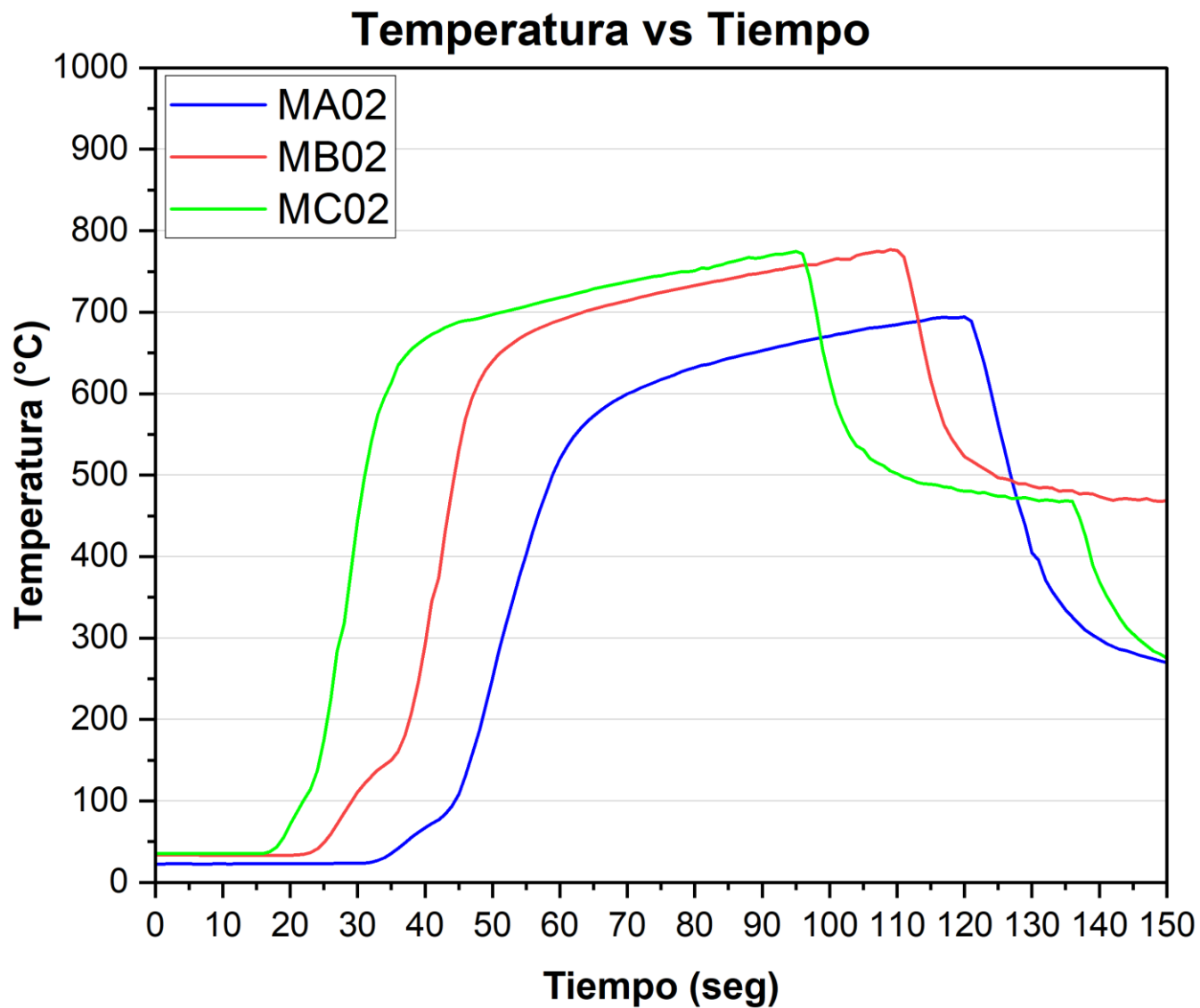


Figura 2.14. Gráficas Temperatura vs Tiempo, de los depósitos de las muestras MA02 (azul), MB02 (rojo) y MC02 (verde).

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y CONCLUSIONES

3.1 CARACTERIZACIÓN DE DEPÓSITOS OBTENIDOS

Para este trabajo de investigación, se utilizaron algunas técnicas de análisis para evaluar las propiedades estructurales, ópticas y químicas de las películas depositadas. Las técnicas de caracterización utilizadas incluyeron Difracción de Rayos X (XRD), Fotoluminiscencia (PL) y Espectroscopía Raman.

Los resultados más significativos, muestran que se obtuvieron películas del ternario fosfuro de galio e indio (InGa)P depositadas mediante el proceso de depósito química de vapor (CVD). A continuación, se presentan los resultados experimentales obtenidos.

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La Difracción de Rayos X (por sus siglas en inglés de X-Ray Diffraction) se utilizó para investigar la estructura cristalina de las películas obtenidas. Se realizaron mediciones de XRD a las muestras depositadas. Se graficó en un rango 2θ de 20° a 100° .

Para la medición se utilizó un equipo Rigaku ULTIMA IV, con XRD con una longitud de onda de $1.5406 \text{ \AA}$, (Cu- $K\alpha$). Las mediciones se realizaron en el Laboratorio de Rayos X, del Instituto de Energías Renovables de la UNAM en Temixco Morelos, por parte del Dr. Esteban Ojeda Durán y la Dra. Patricia E. Altuzar Coello. Las gráficas se obtuvieron mediante Origin, a través de los datos obtenidos del difractómetro.

Cabe aclarar, que, para este trabajo de investigación, se buscó algún difractograma de la aleación de la fuente, pero no hay, al menos en las bases de datos consultadas, alguna referencia del cuaternario. Por lo que se mandó a hacer también XRD a la fuente para tener una ficha de referencia de los depósitos obtenidos. La literatura reporta que el material se puede presentar como una estructura policristalina combinada de las aleaciones ternarias (AlGaP, AlInP y GaInP), y binarias (AlP, GaP e InP,) a lo largo de la estructura cristalina.

En la Figura 3.1 podemos observar el patrón de difracción correspondiente a la fuente, la aleación cuaternaria del fosfuro de aluminio, galio e indio (AlGaInP).

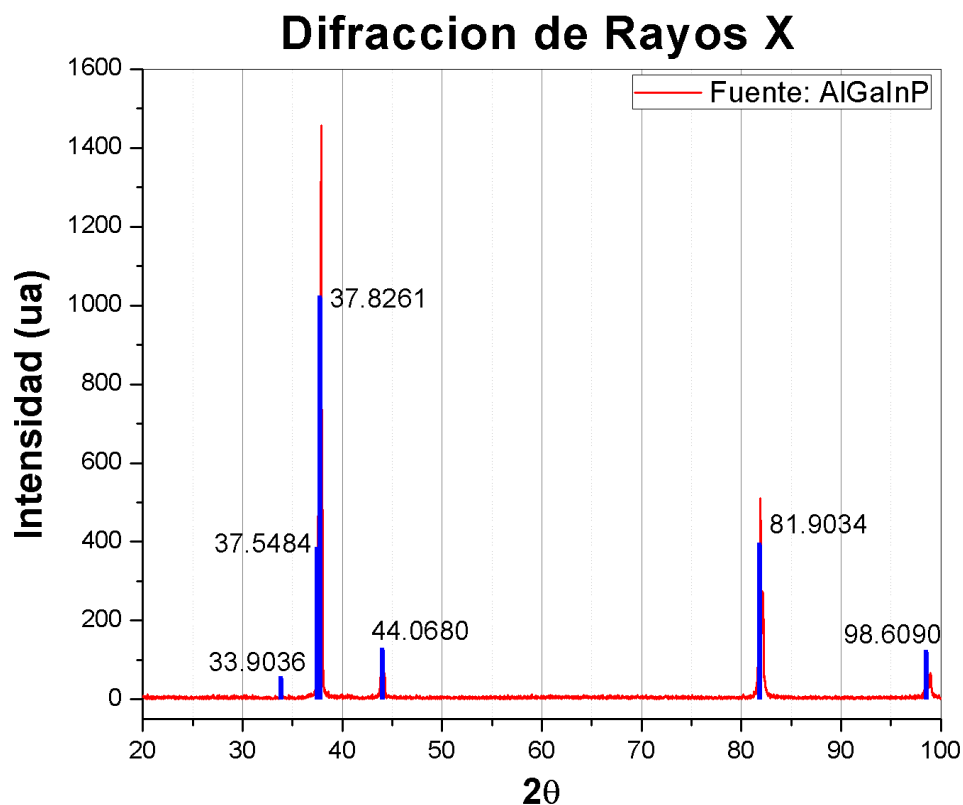


Figura 3.1. Patrón de difracción correspondiente al AlGaInP.

En la Tabla 3.1, se muestra la lista de picos obtenida de la medición de XRD. Así como una correspondencia del material, donde podemos observar la composición de la fuente.

Tabla 3.1. Picos obtenidos de la difracción de XRD.

Peak List

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHMLLeft [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
33.9036	1.37	0.9446	2.64193	0.14
37.5484	329.99	0.0984	2.39343	34.12
37.8261	967.12	0.0590	2.37649	100.00
44.0680	73.43	0.0787	2.05327	7.59
81.9034	339.92	0.0960	1.17527	35.15
98.6090	69.18	0.1920	1.01598	7.15

Pattern List

Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ. [°2Th]	Scale Fac.	Chem.
Formula						
*	01-071-1835	24	Gallium	0.000	0.293	Ga
*	01-070-2902	1	Indium Phosphide	0.000	0.020	In P
*	01-089-2837	1	Aluminum	0.000	0.861	Al
*	00-041-1004	0	Indium Phosphide	0.000	0.003	In P

En las Figura 3.2, podemos observar el patrón de difracción correspondiente al fosfuro de galio e indio, de acuerdo a la carta PDF Card No.: 01-071-4504 [57].

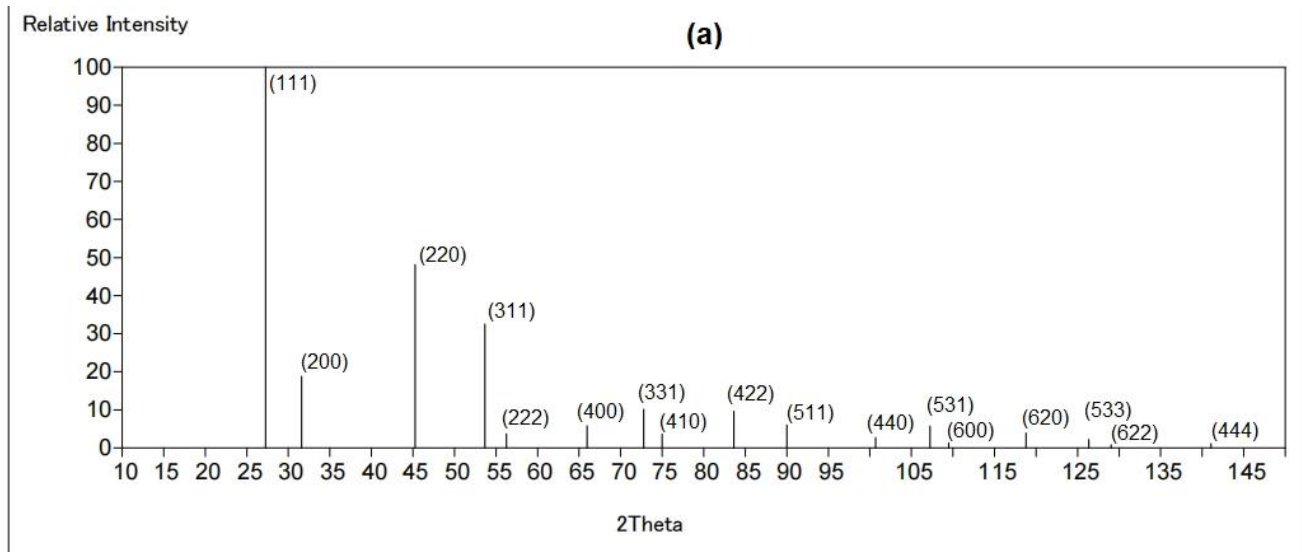


Figura 3.2: Patrón de difracción correspondiente al fosfuro de galio e indio. Tomada de [57].

De igual forma en la Tabla 3.2, se muestra la lista de picos correspondiente al ternario GaInP.

Tabla 3.2. Tabla de difracción correspondiente al fosfuro de galio e indio. Tomada de [57].

No.	2Theta	d-Value	Intensity	h	k	l
1	27.27	3.268	100.0	1	1	1
2	31.59	2.830	18.8	2	0	0
3	45.28	2.001	48.1	2	2	0
4	53.66	1.707	32.5	3	1	1
5	56.26	1.634	3.7	2	2	2
6	65.96	1.415	5.8	4	0	0
7	72.77	1.298	10.1	3	3	1
8	74.98	1.266	3.6	4	2	0
9	83.63	1.155	9.6	4	2	2
10	90.01	1.089	6.1	5	1	1
11	100.68	1.001	2.7	4	4	0
12	107.25	0.957	5.7	5	3	1
13	109.48	0.943	1.3	6	0	0
14	118.80	0.895	3.9	6	2	0
15	126.36	0.863	2.2	5	3	3
16	129.04	0.853	0.8	6	2	2
17	141.08	0.817	1.1	4	4	4

El espectro resultante de la muestra MA02 indica que el pico de mayor intensidad se encuentra en el ángulo de difracción 56.06°, este pico se atribuye al sustrato de Si. También se observan ciertos picos característicos del GaInP. Del patrón de difracción característico de la estructura cristalina, con los picos principales correspondientes en las posiciones 27.20°, 31.51°, 45.16°, 53.52° correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) respectivamente.

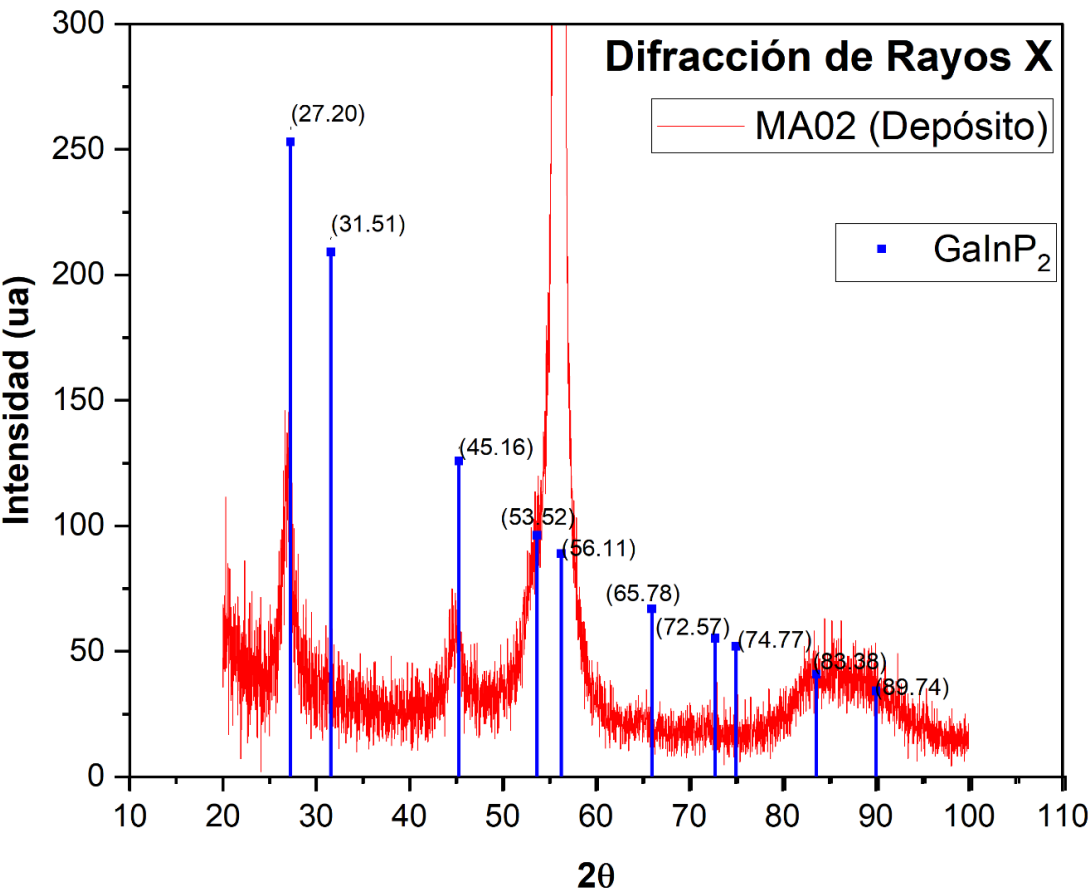


Figura 3.4: Patrón de Difracción de la película depositada por CSVT, correspondiente a la muestra MA02.

Tabla 3.4. Resumen de los Picos de difracción correspondiente a la muestra MA02.

Posición 2θ (°)	Intensidad (ua)	Plano	Correspondencia
		<i>h k l</i>	
27.20	123.43	1 1 1	GaInP
31.51	49.68	2 0 0	GaInP
45.16	63.53	2 2 0	GaInP
53.52	92.79807	3 1 1	GaInP
56.11	629553.00	2 2 2	GaInP
65.78	13.83	4 0 0	GaInP
72.57	19.66	3 3 1	GaInP

74.77	24.82	4 2 0	GaInP
83.38	25.17	4 2 2	GaInP
89.74	39.23	5 1 1	GaInP

En la Figura 3.5 tenemos el patrón de difracción que corresponde a la muestra MB02. En esta muestra, también se pueden observar los picos característicos del GaInP. La muestra MB02 indica el pico de mayor intensidad en el ángulo de difracción 56.44° , también se atribuye al sustrato de silicio. Del patrón de difracción característico de la estructura cristalina del GaInP, con los picos principales en las posiciones 27.25° , 31.57° , 45.25° y 53.63° ; correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) respectivamente.

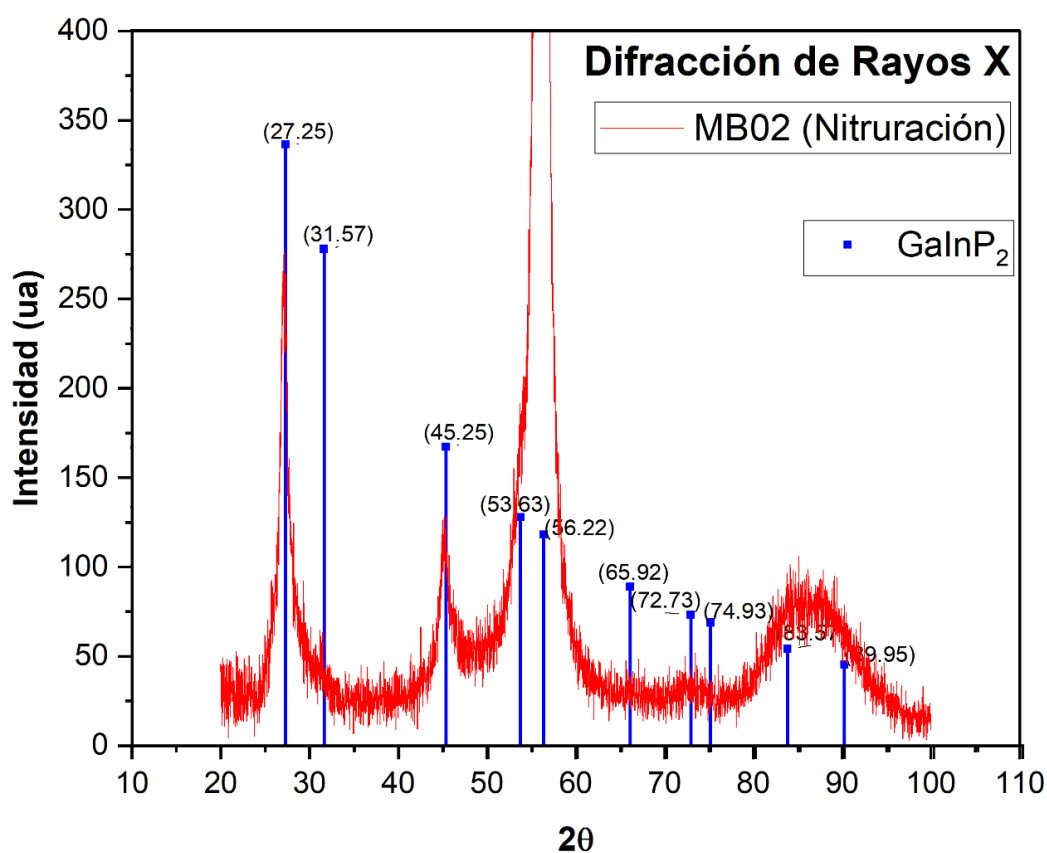


Figura 3.5: Patrón de Difracción de la película depositada por CSVT, correspondiente a la muestra MB02.

Tabla 3.5. Resumen de los Picos de difracción correspondiente a la muestra MB02.

Posición 2θ (°)	Intensidad (ua)	Plano	Correspondencia
		$h\ k\ l$	
27.25	264.04	1 1 1	GaInP
31.57	39.66	2 0 0	GaInP
45.25	118.46	2 2 0	GaInP
53.63	165.47	3 1 1	GaInP
56.22	27389.04	4 0 0	GaInP
65.92	33.70	3 3 1	GaInP
72.73	30.15	4 2 0	GaInP
74.93	34.75	4 2 2	GaInP
83.57	77.68	5 1 1	GaInP

Por otra parte, en la Figura 3.6, tenemos el patrón de difracción de la muestra MC02. La muestra también presenta picos característicos del patrón de difracción de la estructura cristalina del GaInP. Contiene los picos principales en las posiciones 27.51° , 32.77° , 45.91° y 56.46° ; correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) respectivamente.

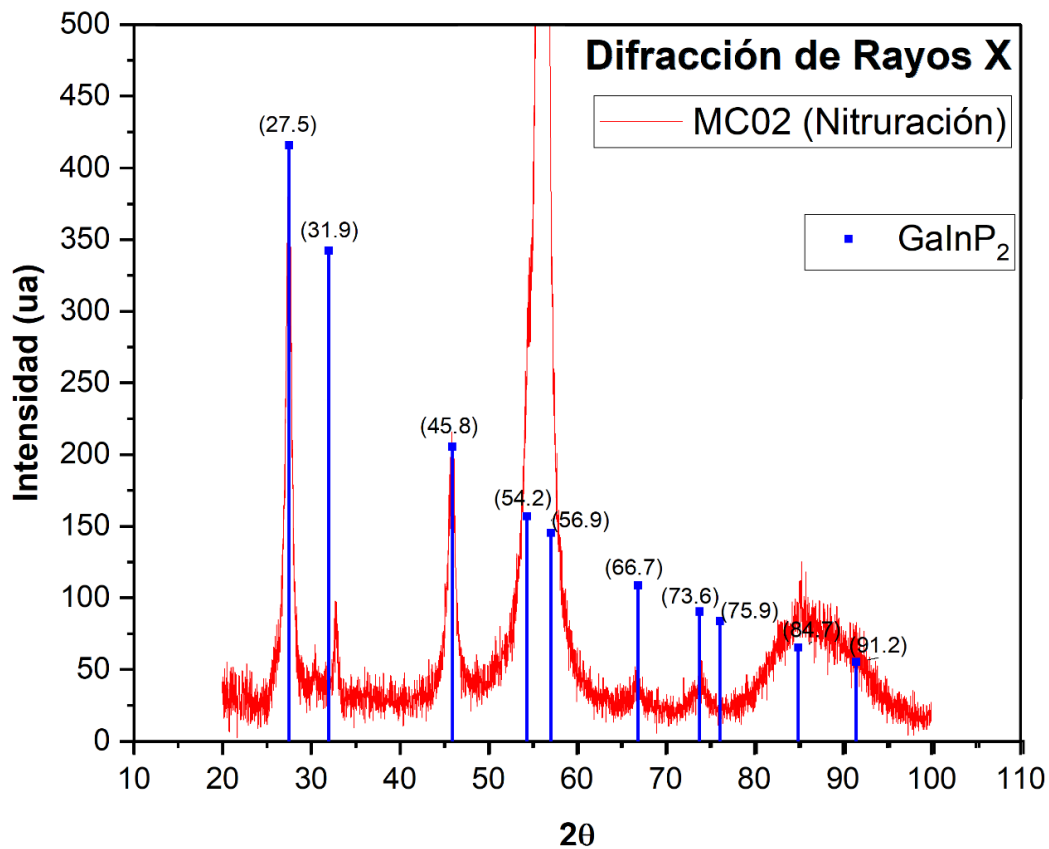


Figura 3.6: Patrón de Difracción de la película depositada por CSVT, correspondiente a la muestra MC02.

Tabla 3.6. Resumen de los Picos de difracción correspondiente a la muestra MC02.

Posición 2θ (°)	Intensidad (ua)	Plano	Correspondencia
		$h\ k\ l$	
27.5	397.50	1 1 1	GaInP
31.9	38.03	2 0 0	GaInP
45.8	191.22	2 2 0	GaInP
54.2	208.25	3 1 1	GaInP
56.9	777.91	2 2 2	GaInP
66.7	33.85	4 0 0	GaInP
73.6	37.33	3 3 1	GaInP
75.9	17.36	4 2 0	GaInP
84.7	88.37	4 2 2	GaInP
91.2	54.94	5 1 1	GaInP

En las tres muestras analizadas, se puede observar un pico muy intenso ubicado aproximadamente en la posición $2\theta = 55^\circ$, el cual se atribuye al sustrato de silicio.

A continuación, se presentan las Tablas 3.7, 3.8 y 3.9, correspondientes a las muestras MA02, MB02 y MC02, respectivamente. En estas tablas, entre otros cálculos, muestran las posiciones en 2θ y θ de los picos de la película depositada. Los Anchos de Altura Media (FWHM por sus siglas del inglés Full Width at Half Maximum). La altura (h) de la intensidad del pico correspondiente a cada posición. El área de cada pico. Las distancias (d) inter planares. La constante de red (a). Y el tamaño de cristalito (D).

Tabla 3.7. Picos característicos de acuerdo a la muestra MA02.

K	λ (Å)	#	2θ (°)	θ	FWHM (β)	Altura (h)	Area [2θ]	$\sin\theta$	$\cos\theta$	d (Å)	a_0 (Å)	D (nm)
0.9	1.5406	1	27.0544	13.5272	1.1924	29.180	34.794232	0.233907	0.972259	3.2931899	5.7039722	1.1959925
		2	45.0062	22.5031	0.3160	14.460	4.56936	0.3827334	0.9238588	2.012628	4.025256	4.7494105
		3	56.0660	28.0330	0.2345	174317.720	40877.505	0.46998	0.8826771	1.6390058	4.6358085	6.6986567
		4	56.2416	28.1208	0.3160	122150.270	38599.485	0.4713321	0.8819558	1.6343042	5.4203738	4.9750619
		5	82.1669	41.0835	0.3160	6.350	2.0066	0.6571576	0.7537532	1.1721694	4.0605141	5.8212483
		6	85.6538	42.8269	0.3160	3.280	1.03648	0.6797857	0.7334108	1.1331512	4.5326048	5.982711
		7	91.0336	45.5168	0.3160	8.160	2.57856	0.7134559	0.7007001	1.0796742	4.7061909	6.2620011

Tabla 3.8. Picos característicos de acuerdo a la muestra MB02.

K	λ (Å)	#	2θ (°)	θ	FWHM (β)	Altura (h)	Area [2θ]	$\sin\theta$	$\cos\theta$	d (Å)	a_0 (Å)	D (nm)
0.9	1.5406	1	27.0681	13.5341	0.9818	74.780	73.419004	0.2340232	0.972231	3.2915542	5.7011391	1.4525795
		2	45.1714	22.5857	1.2853	22.430	28.829279	0.3840649	0.9233061	2.0056506	4.0113013	1.1683748
		3	56.4210	28.2105	0.2579	37288.160	9616.6165	0.4727123	0.8812168	1.6295325	4.6090139	6.1009614
		4	56.8196	28.4098	0.1244	350.560	43.609664	0.4757747	0.8795672	1.6190438	5.3697607	12.671937
		5	57.0882	28.5441	0.1923	68.710	13.212933	0.477835	0.8784496	1.6120626	5.5843487	8.2079797
		6	57.2796	28.6398	1.2790	31.320	40.05828	0.4793016	0.8776502	1.60713	6.4285198	1.2352088

Tabla 3.9. Picos característicos de acuerdo a la muestra MC02.

K	λ (Å)	#	2θ (°)	θ	FWHM (β)	Altura (h)	Area [2 θ]	sen θ	cos θ	d (Å)	a_0 (Å)	D (nm)
0.9	1.5406	1	27.5110	13.7555	0.8120	119.020	96.64424	0.2377791	0.9713192	3.239561	5.6110842	1.7579818
		2	32.7770	16.3885	0.4926	14.370	7.078662	0.2821489	0.9593706	2.7301187	5.4602374	2.9339424
		3	45.9178	22.9589	0.9908	55.880	55.365904	0.3900707	0.9207849	1.9747701	5.5854933	1.5198062
		4	56.4600	28.2300	0.2692	29264.730	7878.0653	0.4730121	0.8810559	1.6284994	5.4011215	5.8459336
		5	56.8367	28.4184	0.1296	500.240	64.831104	0.4759059	0.8794962	1.6185973	5.6069854	12.164477
		6	57.1221	28.5611	0.1960	141.310	27.69676	0.4780949	0.8783082	1.6111864	6.4447457	8.0543296
		7	57.4616	28.7308	0.2574	66.310	17.068194	0.4806949	0.8768879	1.6024716	6.9850117	6.1429897
		8	57.8397	28.9199	0.3955	34.410	13.609155	0.4835857	0.875297	1.5928926	7.1236321	4.0052576
		9	58.2756	29.1378	1.3645	16.650	22.718925	0.4869117	0.8734512	1.5820116	7.7502423	1.1633763
		10	66.7153	33.3577	0.9988	3.890	3.885332	0.5498635	0.8352545	1.4008931	7.279254	1.6620154
		11	73.9714	36.9857	2.1437	6.350	13.612495	0.6016157	0.7987857	1.2803855	6.6530783	0.8097261
		12	85.1369	42.5685	1.4242	6.120	8.716104	0.6764705	0.7364697	1.1387044	6.441485	1.3219242

Para calcular el tamaño de cristalito, se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde:

D_{hkl} : Tamaño de cristalito

hkl: Índices de Miller de los planos

K: Factor numérico en función de la forma del cristal

λ : Longitud de onda de la fuente de emisión de Rayos X

β : Anchura de altura medida del pico de difracción de rayos X (radianes)

θ : Ángulo de Bragg de la reflexión evaluada

La constante de red (a) de cada muestra, así como la distancia interplanar (d), se obtuvieron de la primera posición de 2θ . El tamaño de cristalito se calculó del promedio de los obtenidos de cada posición. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.10.

Para calcular la cristalinidad de las muestras, se utilizó la ecuación:

$$\text{Cristalinidad (\%)} = \frac{\Sigma \text{Área}[2\theta]}{\text{Área Total}} \times 100 \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde:

Cristalinidad: Porcentaje de cristalinidad de la muestra

Área [2 θ]: Área de cada pico en la posición 2θ

Área Total: Área Total de la gráfica de difracción

Tabla 3.10. Distancia interplanar (d), constante de red (a) y tamaño de cristalito (D) promedio, calculados.

Muestra	d (Å)	a (Å)	D (nm)
MA02	3.29	5.7039	5.09
MB02	3.29	5.7011	5.13
MC02	3.23	5.611	3.94

De igual manera en la Tabla 3.11. se muestra la cristalinidad calculada de las muestras.

Tabla 3.11. Porcentaje de cristalinidad de las muestras MA02, MB02 y MC02.

Muestra	Cristalinidad (%)
MA02	30.78
MB02	26.59
MC02	26.20

3.4 FOTOLUMINISCENCIA (PL)

La espectroscopía de fotoluminiscencia se utilizó para analizar las propiedades ópticas de las películas obtenidas.

Las mediciones de PL, se hicieron en el Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Se utilizó un Láser de Helio-cadmio (He-Cd) en región UV, una longitud de onda de 325 nm y potencia: 200 mW. El Monocromador de longitud de medio metro, marca Sciencetech, modelo 9040 y rejilla de difracción: 600 líneas/mm. El Fotodetector es un fotodiodo de silicio, marca Thorlabs y UVS/PBS-025/020-H. Con ayuda del Dr. Gabriel Juárez Díaz.

De acuerdo con el trabajo de Z.C. Feng et al [59], en la Figura 3.7, se muestra el de espectro PL, del AlGaInP crecidas a 690°C, bajo diferentes presiones y condiciones de dopado. El espectro alcanza un pico de aproximado de 610 nm o 2.03 eV.

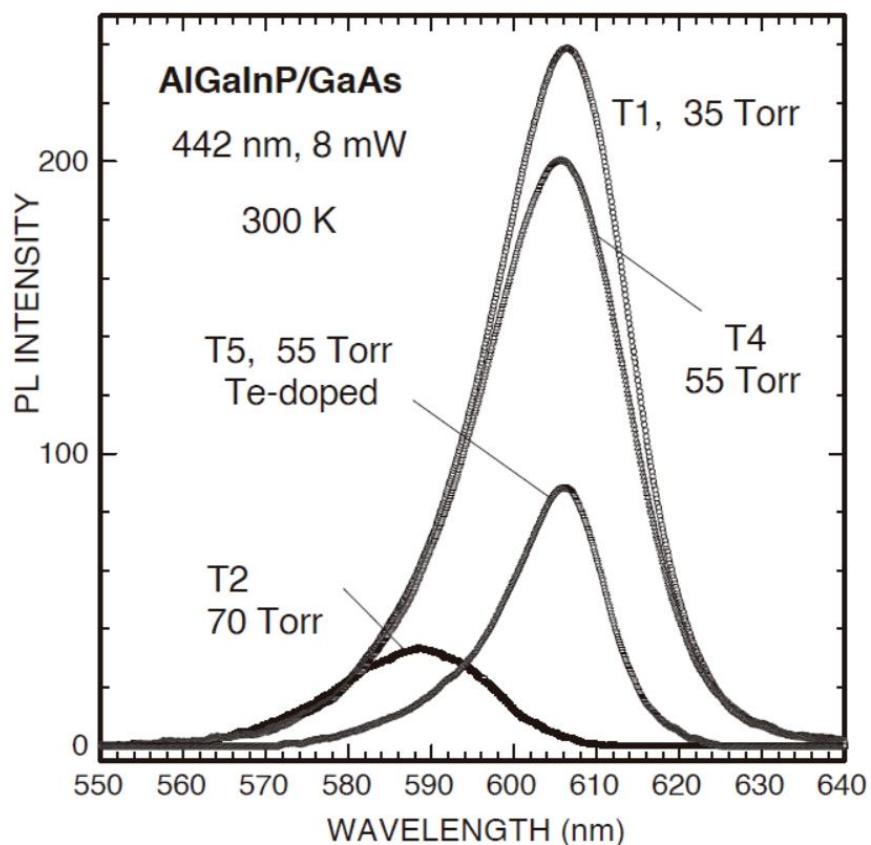


Figura 3.7. Espectros RT PL de dos conjuntos de AlGaInP/GaAs crecidas por MOCVD. Tomada de [59].

De igual manera, en el trabajo de John A. Varriano et al [60], en la Figura 3.8, se muestra el de espectro PL, del GaInP. La figura muestra el espectro de PL de una capa con constante de red acoplada. El espectro muestra un pico de 655.4 nm o 1.891 eV, a temperatura ambiente ($T=300$ K).

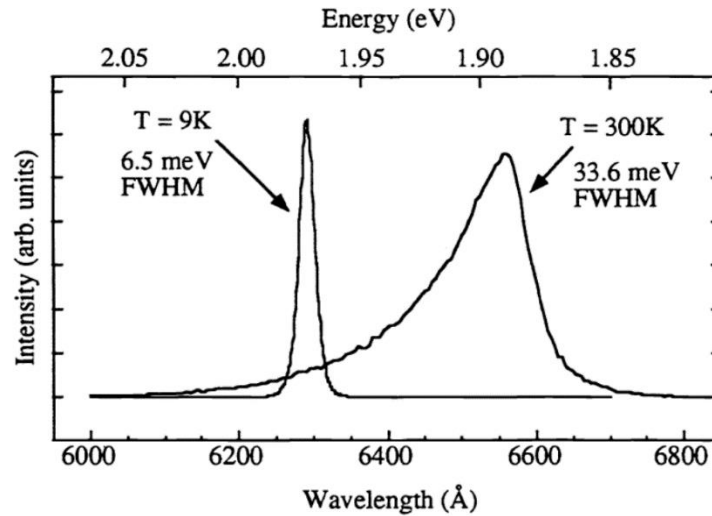


Figura 3.8 Espectros PL a temperatura ambiente y baja temperatura de GaInP acoplado a la constante de red. Tomada de [60].

En ambos estudios, la longitud de onda, cae dentro del rojo en el espectro de la luz visible. Lo que se confirma con referencia a J. Li et al en [61].

La figura 3.9 muestra los espectros de PL medidas de las películas depositadas MA02, MB02 y MC02, respectivamente.

En la Tabla 3.12, se muestran los picos de emisión de PL, así como los FWHM correspondientes a cada muestra.

La intensidad de la fotoluminiscencia se mantiene constante para las tres muestras depositadas.

La longitud de onda promedio de las 3 muestras, es de 587.3 nm, con una energía de 2.11 eV, el cual entra dentro del rango del Amarillo.

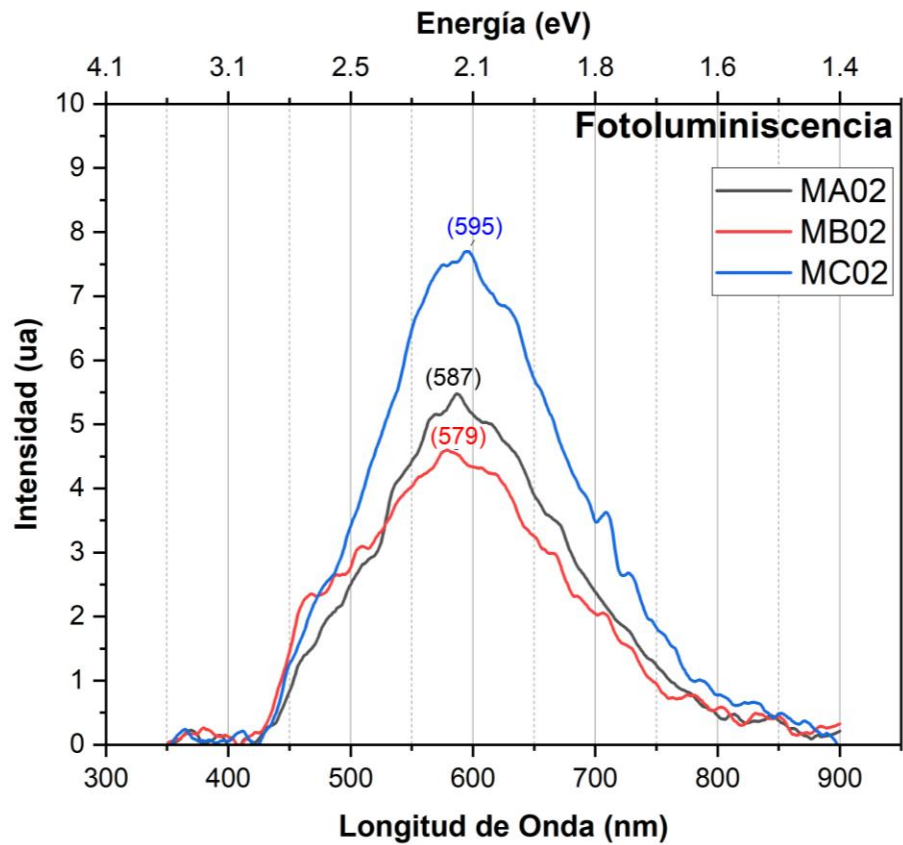


Figura 3.9. Espectros PL de las muestras depositadas MA02, MB02 y MC02.

Tabla 3.12. Datos de PL de las muestras MA02, MB02 y MC02.

Muestra	λ_{max} (nm)	E_{max} (eV)	FWHM
MA02	587	2.11	186.59
MB02	579	2.14	203.59
MC02	595	2.08	188.41

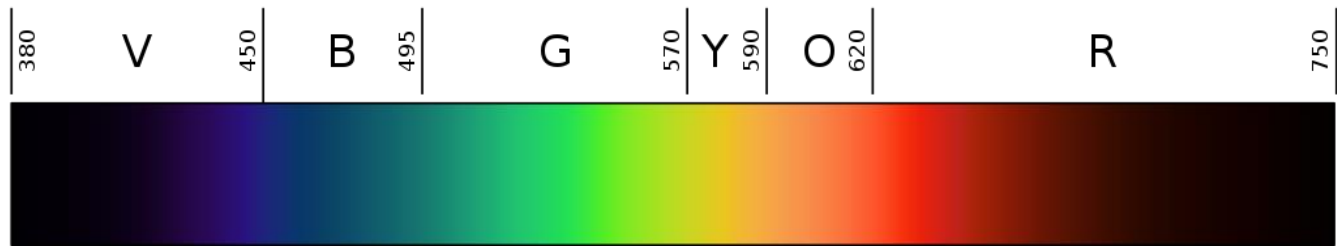
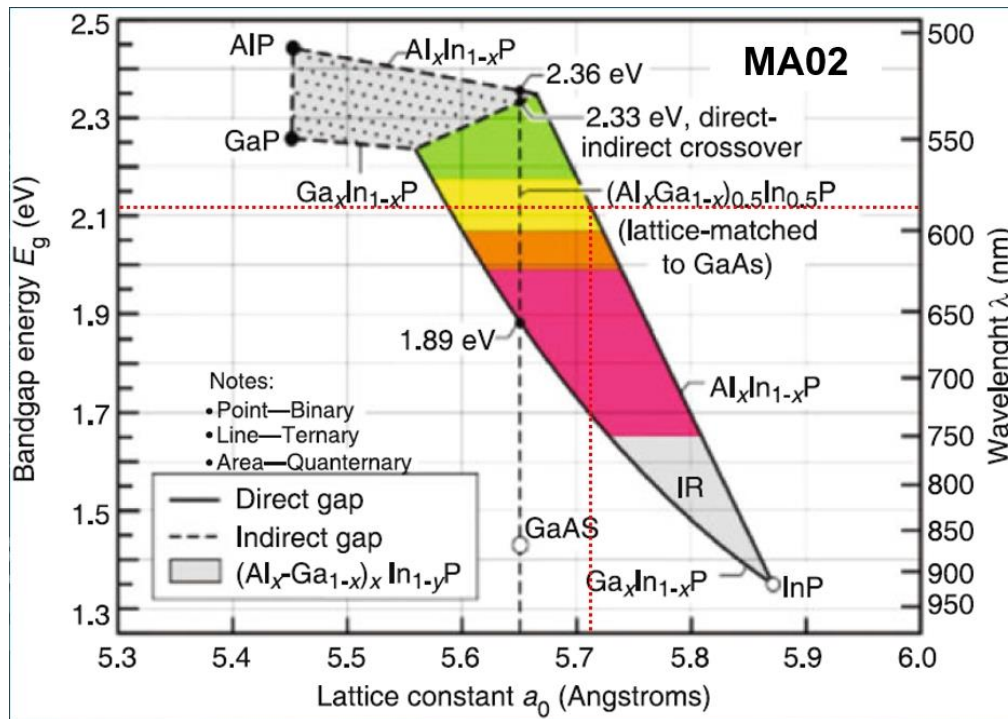


Figura 3.10 Representación del espectro visible o espectro óptico. Tomada de [57].

Tabla 3.13. Colores en el espectro visible. Tomada de [57].

Color	Intervalo de λ (nm)	Intervalo de f (hz)
rojo	625 – 740	480 – 405
naranja	590 – 625	510 – 480
amarillo	565 – 590	530 – 510
verde	500 – 565	600 – 530
cian	485 – 500	620 – 600
azul	440 – 485	680 – 620
violeta	380 – 440	790 – 680

De acuerdo a la Figura 1.4 del capítulo 1, se muestra una gráfica del ancho de banda prohibida (band gap) a temperatura ambiente de algunos materiales optoelectrónicos III-V en función de su constante de red. Con la constante de Red calculada en XRD que se muestra en la Tabla 3.10, y la respuesta obtenida de PL, que se muestran en la Tabla 3.12. A continuación, se muestra la Figura 3.11 para las muestras a) MA02, b) MB02 y c) MC02, respectivamente con la correspondencia entre la constante de red y la fotoluminiscencia.



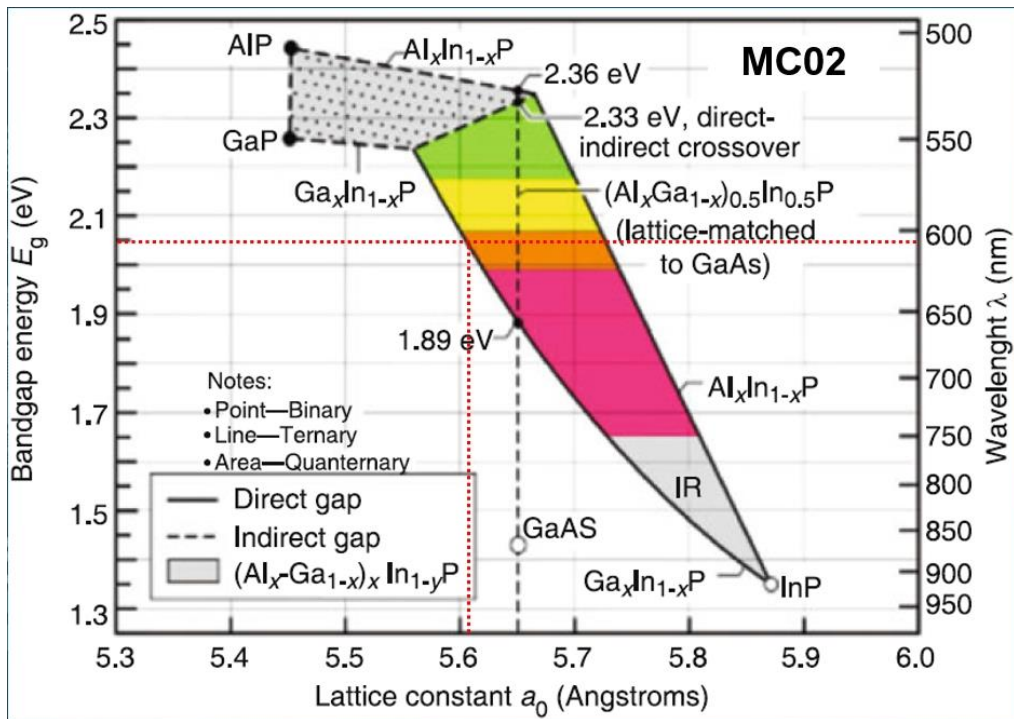
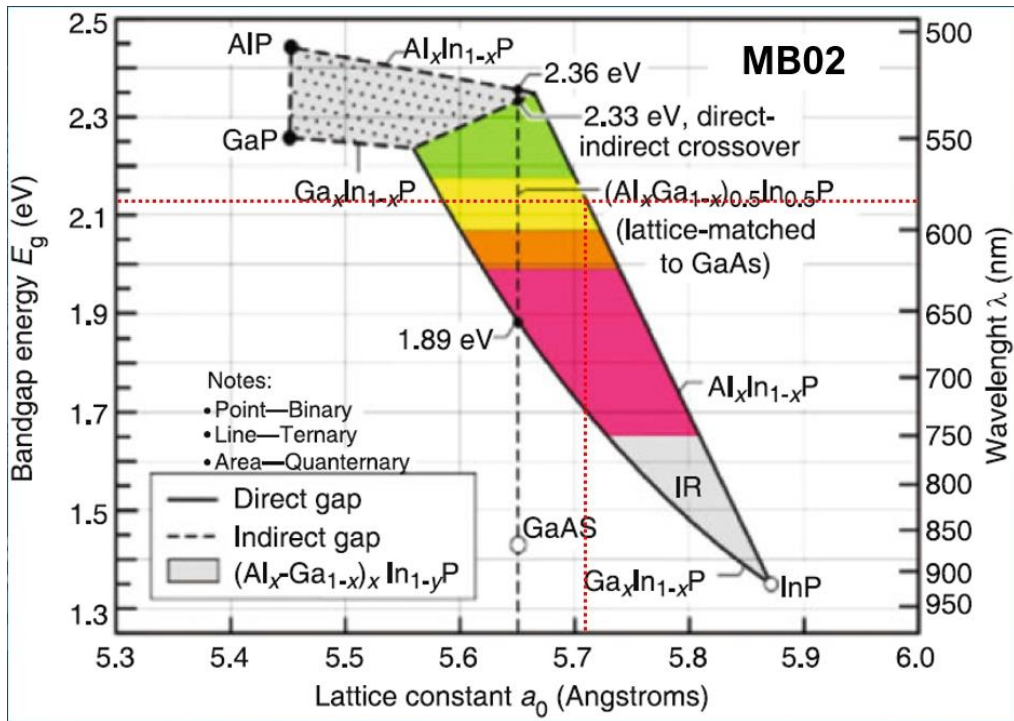


Figura 3.11. Band gap en función de la constante de red, de las muestras a) MA02, b) MB02 y c) MC02

3.4.1 FRACCIÓN MOLAR

De acuerdo con el estudio de Onton et al. [4], se presenta la Figura 3.12 donde se muestra una medición del parámetro de red en función de la composición de la aleación.

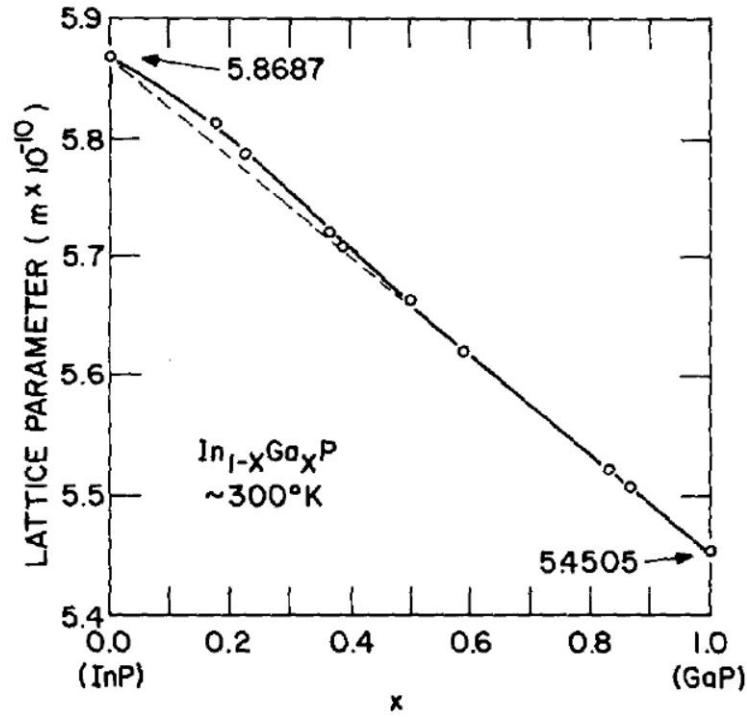


Figura 3.12. Parámetro de red en el sistema $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ medido por difracción de rayos X y análisis de absorción atómica. Tomada de [4]

Hay dos regiones distintas en este gráfico. Para x en $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ entre 0.5 y 1.0, donde los datos siguen perfectamente una dependencia lineal entre los puntos extremos. Para x entre 0.0 y 0.5, existe una desviación positiva de la ley lineal en un máximo de 0.015×10^{-10} m cerca de $x = 0.20$. La dependencia analítica observada experimentalmente del parámetro de red a_0 con respecto a la composición de la aleación x viene dada por:

$$a_0(\text{\AA}) = [5.8687 - 0.4182x + (0.0802x - 0.1614x^2)] \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde la cantidad entre paréntesis debe tomarse como cero excepto para x entre 0.0 y 0.5. [92]

Tomando los datos obtenidos en las mediciones de rayos x, los cuales se muestran en la Tabla 3.10, la constante de red en la muestra MA02 y MB02, es de aproximadamente $a_0 = 5.7\text{\AA}$, y la de la muestra MC02, de $a_0 = 5.6\text{\AA}$. De acuerdo a la Tabla 3.14 la fracción molar x está entre los valores 0.0 y 0.5, por lo que la ecuación 3.3, queda como:

$$a_0(\text{\AA}) = 5.8687 - 0.338x - 0.1614x^2 \quad \text{Ec. 3.4}$$

Sustituyendo la constante de red calculada, la cual se muestra en la Tabla 3.10, tenemos los siguientes valores:

Tabla 3.14. Fracción molar x calculada de las muestras MA02, MB02 y MC02.

Muestra	a (Å)	x	$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$
MA02	5.7039	0.4	$\text{Ga}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{P}$
MB02	5.7011	0.41	$\text{Ga}_{0.41}\text{In}_{0.59}\text{P}$
MC02	5.611	0.59	$\text{Ga}_{0.59}\text{In}_{0.41}\text{P}$

Haciendo un cruce en la gráfica de la Figura 3.12, obtenemos la Figura 3.13.

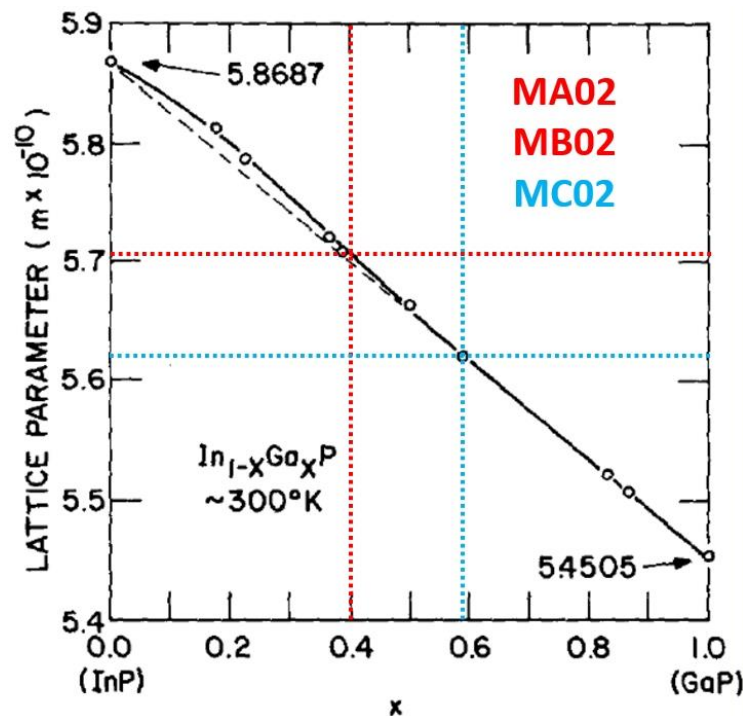


Figura 3.13. Fracción molar calculada de acuerdo al Parámetro de red. Línea roja muestras MA02 y MB02, línea azul muestra MC02. [4]

3.5 MICROSCOPÍA RAMAN

La caracterización por microscopía Raman se utilizó para estudiar y analizar las propiedades estructurales y químicas de las películas depositadas, esto para proporcionar información valiosa sobre su composición química, estructura cristalina y otras propiedades del material.

Las medidas Raman de retrodispersión se hicieron en el Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, con ayuda del Dr. J. Miguel Gracia y Jiménez. Las caracterizaciones se realizaron a temperatura ambiente con $\lambda = 632.8$ nm, un láser HeNe, potencia de 4mW y un lente de 10x.

La literatura sobre las propiedades físicas y los parámetros básicos del AlGaInP son escasos. Son pocos los informes sobre la dispersión Raman en AlGaInP/GaAs; la mayoría de este tipo se refieren al GaInP, que es una aleación ternaria. En un estudio de H. Asahi et al. [64] los desplazamientos Raman muestran un comportamiento de dos modos para AlInP, GaInP y un comportamiento parcial de tres modos para AlGaIn.

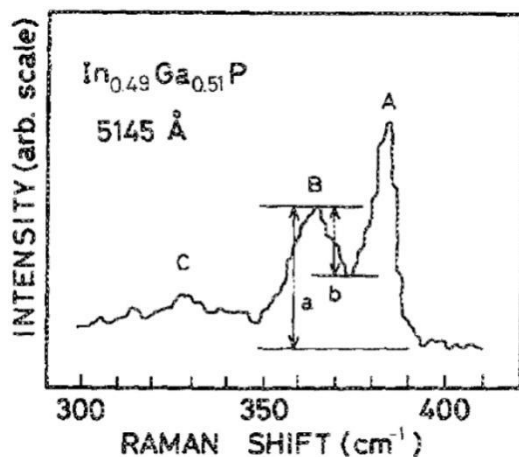


Figura 3.14 Espectro de dispersión Raman de la capa de $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ crecida por MBE sobre sustrato de (100) GaAs utilizando un láser de iones Ar, y 5,145Å. Tomada de [64].

De acuerdo con la figura 3.14 muestra el espectro de dispersión Raman típico de la capa de InGaP obtenida por MBE. El espectro tiene tres picos situados aproximadamente en 380, 360 y 330 cm^{-1} (A, B y C). Se considera que se trata de picos de fonones LO similares al GaP y al InP, y de un pico de fonones TO, respectivamente, esto concluye que el InGaP también muestra un comportamiento bimodal parcial. En la descripción de dos modos de H. Asahi et al. [64], hay dos modos LO y un modo TO.

En la Figura 3.15 vemos el espectro de la muestra MA02. Esta muestra contiene los picos siguientes; etiquetado como A (verde) ubicado en 522.18 cm^{-1} , el cual corresponde al silicio procedente del sustrato. Los otros dos picos etiquetados como B (rojo) en 336.01 cm^{-1} y C (azul) 369.86 cm^{-1} , atribuidos al fonón LO del GaP y al fonón LO del InP, respectivamente. Si bien están desfasados respecto a lo presentado por en el estudio de H. Asahi [64], se debe probablemente ciertas impurezas, el cristal tiene mucho estrés, al efecto de la aleación o el desorden que desplaza los átomos de su posición de red regular en la estructura. El pico correspondiente al fonón de AlP se marca como D (naranja), ubicado 439.97 cm^{-1} . Este aparece muy tenue en comparación con los del InP y GaP en el espectro, lo que confirma que la muestra presenta muy poco aluminio.

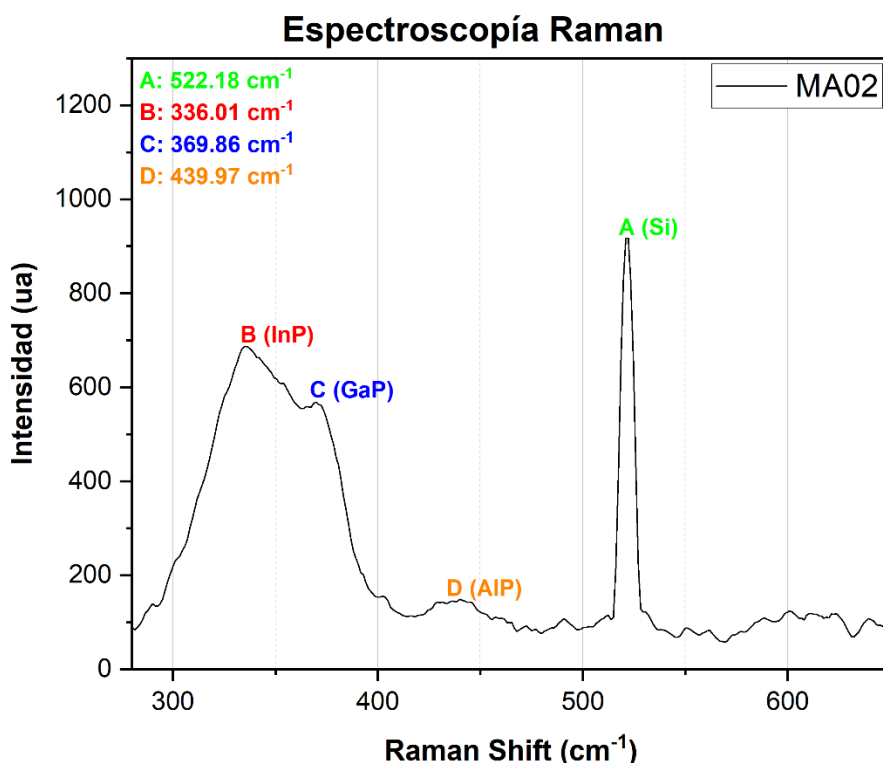


Figura 3.15. Espectro Raman de la muestra MA02.

En la Figura 3.16 vemos el espectro de la muestra MB02. Esta muestra contiene los mismos tres picos de la muestra MA02. El pico A ubicado en 524.88 cm^{-1} , también corresponde al silicio. Y también muestra los otros dos picos etiquetados como B en 344.75 cm^{-1} y C 367.72 cm^{-1} , también atribuidos al fonón LO del InP y al fonón LO del GaP respectivamente. Estos picos, tienen menos intensidad que la muestra MA02, y

también están desfasados. En esta muestra, no aparece el pico correspondiente al fonón de AlP, debido a que no contiene o contiene muy poco aluminio.

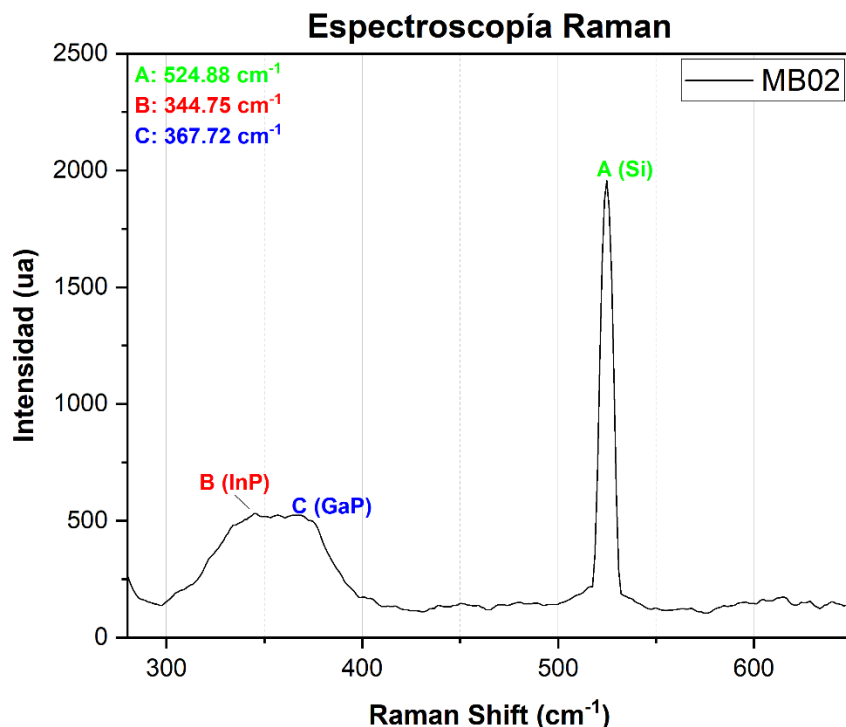


Figura 3.16. Espectro Raman de la muestra MB02.

En la Figura 3.17 tenemos el espectro de la muestra MC02. Esta muestra también presenta los mismos picos de las muestras anteriores. El pico, A ubicado en 521.09 cm⁻¹, correspondiente al silicio, el pico B en 339.75 cm⁻¹, debido al fonón LO del InP y el pico C en 365.14 cm⁻¹ del fonón LO del GaP. En la muestra, se puede apreciar que la intensidad de los picos, tanto de los del InP y GaP y los demás por debajo de los 300 cm⁻¹, muestran una intensidad mucho mayor que las muestras MA02 y MB02. En esta muestra, aparece muy tenue el pico correspondiente al fonón de AlP, debido a que contiene poco aluminio.

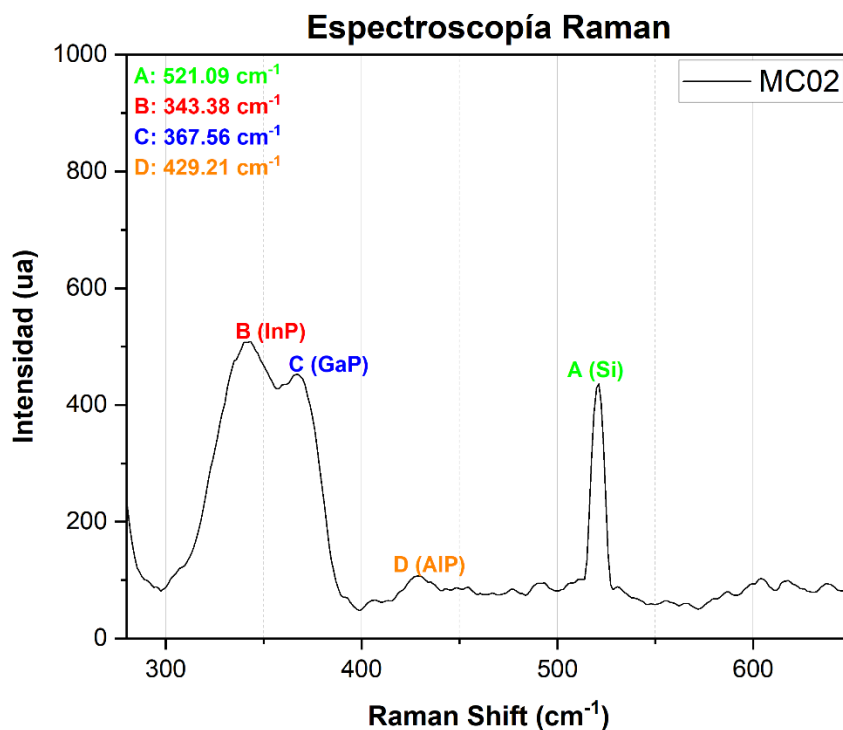


Figura 3.17. Espectro Raman de la muestra MC02.

Como podemos ver en las 3 muestras, los espectros presentan los picos en aproximadamente en las posiciones 330, 360 y 380 cm^{-1} . H. Asahi et al. [64], consideran que se trata de picos de fonones LO similares al GaP y al InP y concluyen que el GaInP también muestra un comportamiento bimodal parcial. En la Tabla 3.15, se muestran los modos fonónicos de las 3 muestras.

Tabla 3.15. Posición de los modos fonónicos de las 3 muestras obtenidas.

Muestra	LO InP (cm^{-1})	LO GaP (cm^{-1})	LO AIP (cm^{-1})
MA02	336.01	369.86	439.97
MB02	344.75	367.72	-
MC02	343.38	367.56	429.21

En ese mismo trabajo de H. Asahi et al. [64], muestra un cálculo de la composición x obtenida con los modos fonónicos. En la Figura 3.18 muestra las dependencias composicionales de las frecuencias fonónicas observadas de varios modos Raman. Las aleaciones cuaternarias InGaAlP presentan un

comportamiento parcial de tres modos [64]. Las variaciones composicionales de las frecuencias fonónicas del GaInP vienen dadas aproximadamente por:

$$(AlP\ LO) \approx 426.6 + 93x - 49.5x^2 \quad \text{Ec. 3.5}$$

$$(GaP\ LO) \approx 382.9 - 45.8x \quad \text{Ec. 3.6}$$

$$(InP\ LO) \approx 361.2 + 0.6x - 57.6x^2 \quad \text{Ec. 3.7}$$

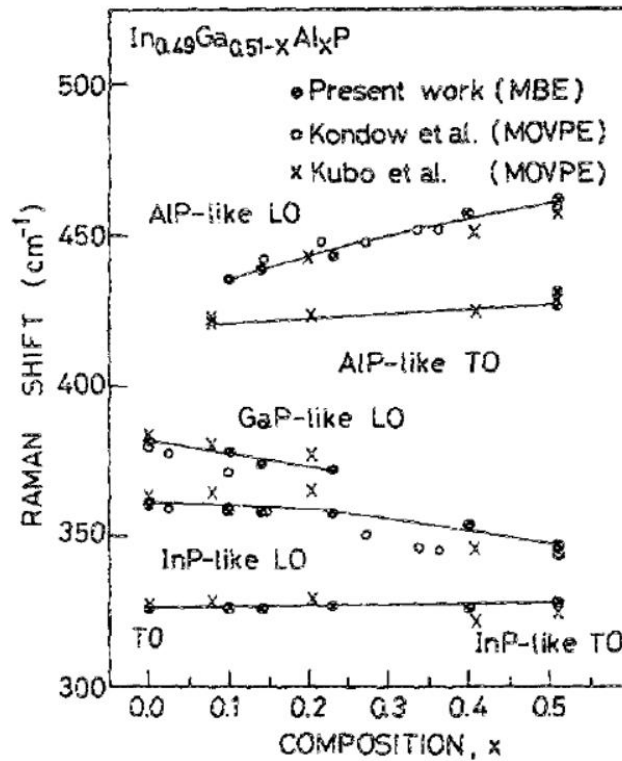


Figura 3.18. Dependencias de composición de las frecuencias fonónicas medidas de varios modos en capas $In_{0.49}Ga_{0.51-x}Al_xP$ obtenidas por MBE. Los datos de las capas de AlGaInP crecidas por MOVPE también se representan para su comparación. Las líneas continuas representan las dependencias de mejor ajuste. Tomada de [64]

En la Tabla 3.16, se muestra los resultados de las variaciones composicionales de x , con los datos calculados que se muestran en la Tabla 3.15.

Tabla 3.16. Fracciones molares calculadas de acuerdo a los modos fonónicos de las muestras obtenidas

Muestra	X		
	LO InP (cm ⁻¹)	LO GaP (cm ⁻¹)	LO AIP (cm ⁻¹)
MA02	0.66	0.28	0.15
MB02	0.53	0.33	-
MC02	0.56	0.33	0.02

Las dependencias muestran características no lineales. Este aumento no lineal puede deberse a que los picos de los fonones LO de AIP e InP no son lineales. Este aumento no lineal puede deberse a la dispersión Raman resonante.

3.6 CONCLUSIONES

- Se obtuvieron películas de la aleación ternaria III-V, Fosfuro de Galio e Indio (GaInP). usando como fuente una oblea de la aleación cuaternaria III-V, Fosfuro de Aluminio, Galio e Indio (AlGaInP) mediante la técnica CSVT.
- De acuerdo con las caracterizaciones XRD, los picos coincidentes nos dan un tamaño de cristalito entre 3.94 y 5.13 nm y una cristalinidad del 25-30%. La composición aproximada x de la estequiometría usando la constante de red (a_0), nos da valores entre 0.4 a 0.59.
- Las películas presentan una fotoluminiscencia (PL) en el rango del amarillo y naranja, entre 587 y 595 nm de longitud de onda, lo que nos da un band gap directo de entre 2.14 y 2.08 eV.
- La Espectroscopía Raman, mediante los modos Fonónicos, nos da una composición química esperada con los bimodos InP-LO y GaP-LO, lo que confirma el depósito de las películas. La composición aproximada x de la estequiometría por medio de espectroscopía Raman, nos da valores entre 0.53 a 0.66.
- Es necesario realizar más pruebas relacionadas con los tiempos de crecimiento, temperaturas, y flujos de precursores, entre otros factores. Para optimizar los parámetros de crecimiento, una posible línea de investigación futura sería analizar una serie de muestras con distintos grados de ordenación, con el fin de determinar la importancia de estos efectos.
- Los resultados de este trabajo demuestran la viabilidad de obtener películas de aleaciones III-V, tanto binarias como ternarias, a partir de una única oblea de la aleación cuaternaria III-V de AlGaInP. Esto no solo posibilita una reducción en los costos de producción, sino que también podría tener un impacto significativo en la fabricación de dispositivos.

APÉNDICE A: CARACTERIZACIONES

A.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X, (XRD por sus siglas en inglés X-ray Diffraction), es una técnica no destructiva muy utilizada para la caracterización estructural de materiales [66]. Es posible obtener información sobre la estructura, fases, orientación cristalina y otros parámetros como el tamaño promedio de los granos cristalinos, el grado de cristalinidad, tensiones y defectos presentes en la muestra.

La difracción de Rayos X, ocurre cuando una radiación electromagnética interactúa con una estructura periódica de un sólido cuya distancia interatómica es cercana o igual que la longitud de onda de radiación. Para entender cómo se genera un patrón de difracción, consideremos en primer término una situación de dispersión bidimensional, como se muestra en la Figura A.1, donde una onda incide sobre una formación rectangular de átomos distribuida en filas paralelas. Al principio, los dos rayos incidentes están en fase uno respecto del otro (sus máximos y mínimos coinciden en las mismas posiciones). La onda superior es dispersada o reflejada por un átomo de la primera fila, en tanto que la onda inferior es dispersada por un átomo de la segunda fila. Para que estas dos ondas dispersadas entren nuevamente en fase, la distancia adicional que recorre la onda inferior debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda λ de los rayos X [67]; es decir:

$$BC + CD = n\lambda \quad \text{Ec. A.1}$$

De la Figura A.1, se observa que:

$$BC = CD = d \sin \theta \quad \text{Ec. A.2}$$

Reemplazando en (1), se obtiene:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ec. A.3}$$

Ley de Bragg

donde:

θ es el ángulo entre los rayos-X y la fila de átomos.

n es un número entero ($n = 1, 2, 3, \dots$)

λ es la longitud de onda de los rayos X

d es la distancia entre las filas adyacentes

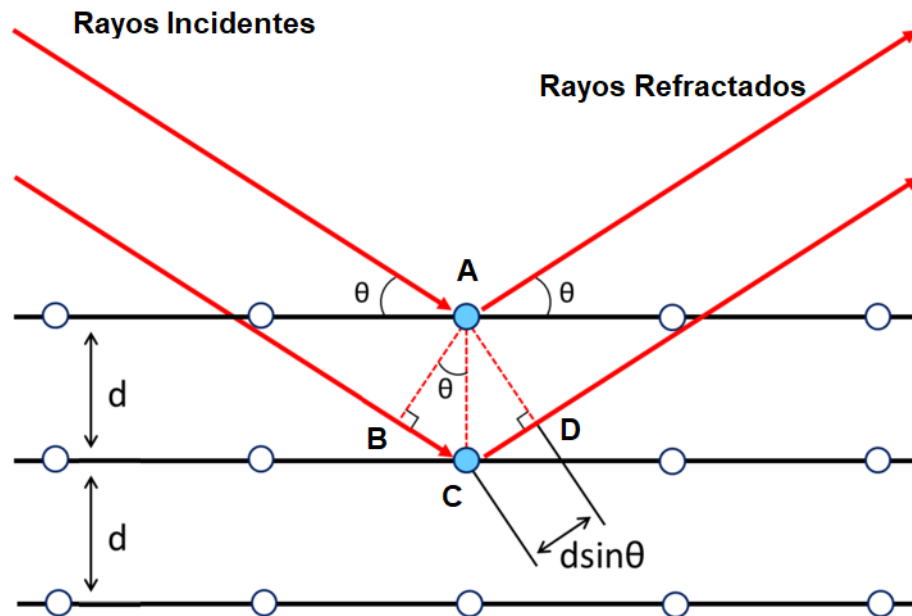


Figura A.1: Reflexión de Rayos X a partir de dos filas de átomos. La onda inferior viaja una distancia de $2d\sin\theta$ mayor que la onda superior. Para que las dos ondas estén en fase nuevamente después de la reflexión es necesario que $2d\sin\theta = n\lambda$, donde λ es la longitud de onda de los rayos X y $n = 1, 2, 3, \dots$ [68].

La ecuación anterior se conoce como la Ley de Bragg según la teoría cinemática de difracción, en honor a Sir William L. Bragg y William H. Bragg, padre e hijo, ambos físicos británicos que llevaron a cabo estudios referentes a los fenómenos de refracción y difracción de los rayos X.

Podemos extender este análisis a una formación tridimensional considerando planos dispersores en vez de filas de átomos. La Figura A.2 muestra dos conjuntos diferentes de planos paralelos que pasan por todos los elementos dispersores. Las ondas provenientes de todos los elementos dispersores de un plano determinado interfieren constructivamente, si son iguales los ángulos de incidencia y de dispersión. También hay interferencia constructiva entre planos cuando se satisface la Ley de Bragg donde d es ahora la distancia entre planos adyacentes. Debido a que existen muchos conjuntos distintos de planos paralelos, también son muchos los valores de d y los conjuntos de ángulos que producen interferencia constructiva en toda la red cristalina [69].

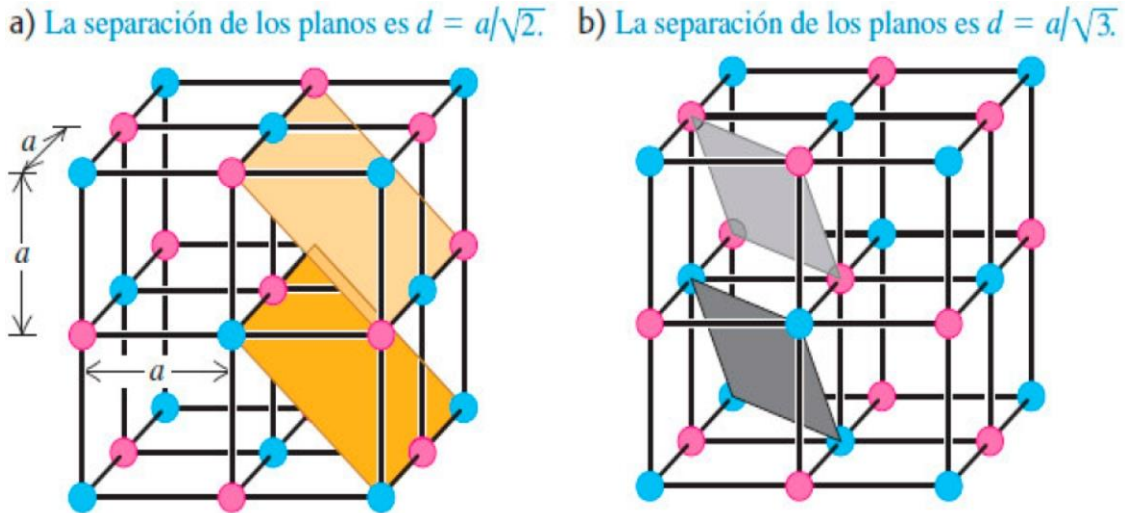


Figura A.2: Cristal cúbico y dos familias diferentes de planos cristalinicos. Hay además tres conjuntos de planos paralelos a las caras del cubo, con separación a [69].

La distancia d entre los planos adyacentes del sistema (hkl) en donde el orden n de la difracción es el factor común más alto entre los órdenes de interferencia h' , k' , l' . Generalmente para referirse a una reflexión de rayos X se citan los números (h', k', l') que dan el orden de interferencias entre los átomos circunvecinos a lo largo de los ejes cristalinicos; en consecuencia, el máximo de difracción de primer orden para los planos (111) se menciona como la reflexión (111), el máximo de difracción de segundo orden para el mismo conjunto de planos ($n = 2$, $h' = 2h$, $k' = 2k$, $l' = 2l$) es la reflexión (222), el tercer orden es la reflexión (333), etc. Como cada material tiene una estructura cristalográfica diferente, el patrón de difracción de rayos X es único y característico que permite identificar que fases forman la muestra.

Mediante la posición del pico podemos determinar la distancia d entre los planos y los parámetros de la celda con la siguiente ecuación:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad \text{Ec. A.4}$$

Para ello, es necesario conocer λ (generalmente Cu $K\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$), despejando d de la ecuación 2.10 tenemos:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{hkl}} \quad \text{Ec. A.5}$$

Además, mediante la forma del pico podemos definir el ancho completo a la mitad máxima (FWHM, por sus siglas en inglés Full Width at Half Maximum), este parámetro es importante para el tamaño de las

nanopartículas o granos dentro del material, y junto con la posición conocer el esfuerzo o tensión de los cristales. La Figura A.3 muestra la obtención del FWHM.

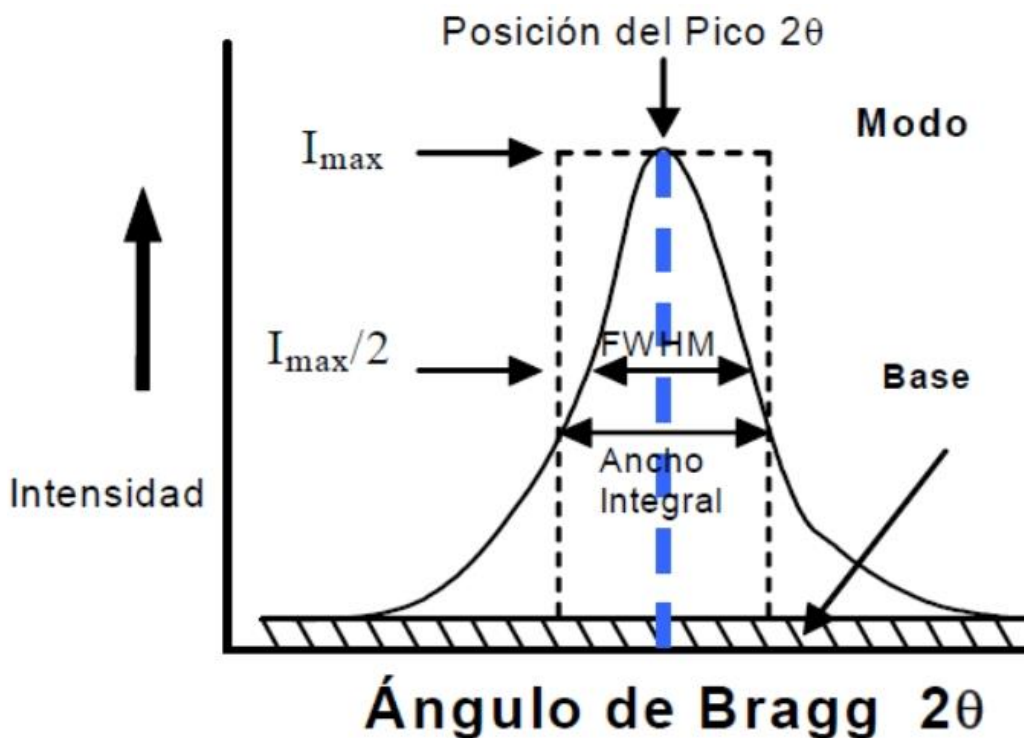


Figura A.3. Análisis de la forma del pico de XRD, donde podemos definir el FWHM y posición del pico.

El tamaño de los cristales se puede determinar midiendo el FWHM y aplicando la ecuación de Debye-Scherrer [65]:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ec. A.6}$$

Donde D está asociado al tamaño del grano cristalino, λ ($\text{Cu } K\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$) es la longitud de onda del rayo X, β es el FWHM del pico de difracción al cual se le va a determinar el tamaño del nano cristal, y θ es la mitad del ángulo de la posición del pico a 2θ .

La difracción de rayos X es una de las herramientas experimentales más importantes en la investigación de la estructura cristalina de sólidos. Esta técnica también desempeña un importante papel en el estudio de estructuras de líquidos y de moléculas orgánicas. Ha sido una de las principales técnicas experimentales

para establecer la estructura de doble hélice del DNA y lograr avances ulteriores en genética molecular [69].

Las mediciones de XRD se obtuvieron mediante un espectrómetro luminiscente Perkin-Elmer Modelo LS50B del CINVESTAV, el cual es controlado por computadora. La fuente de excitación es una lámpara de Xenón de descarga pulsada, con ancho de pulso en la mitad del pico < 10 mseg y potencia del pulso de 20 kW. La energía de excitación pasa a través de un monocromador tipo Monk-Gillison y puede ser escaneada sobre el rango de 200- 900 nm. La luminiscencia es pasada a través de un monocromador similar, el cual puede ser escaneado en el rango de 200-900 nm, y es detectado usando un fotomultiplicador de compuerta.

A.2 FOTOLUMINISCENCIA

La luminiscencia se considera como el fenómeno de emisión de luz presentado por cierta clase de materiales, el cual es propiciado por el estímulo de una fuente externa. En la Figura A.4 podemos apreciar el proceso, esta energía externa, tiene la labor de elevar electrones a estados de excitación o bandas energía, los cuales, al volver a su estado de equilibrio, producen un fotón, el cual es el responsable de la luz que se puede observar emanando de dichos compuestos. [71]

La Fotoluminiscencia es un tipo de luminiscencia en la que el agente excitador de los pares electrón-hueco es un fotón con energía suficiente para vencer la energía de banda prohibida y así elevar un electrón a un estado de excitación mayor. Una vez en ese estado de excitación mayor se produce la recombinación radiactiva de un par electrón-hueco y se emite un fotón. Ese fotón es lo que denominaremos fotoluminiscencia. [72]

Cuando estos electrones regresan a sus estados de equilibrio, el exceso de energía es liberado, provocando la emisión de luz, mejor conocido como proceso radiativo, si no hay emisión de luz, entonces el proceso es no radiativo.

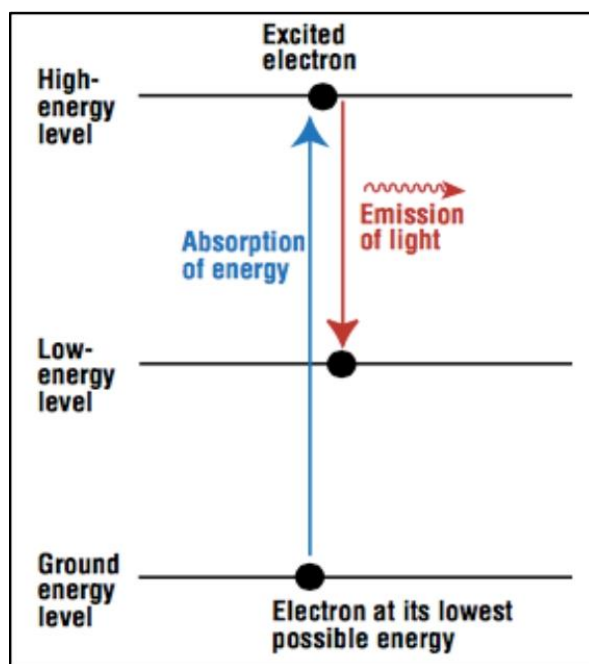


Figura A.4. Fenómeno de emisión de luz. Tomada de [73]

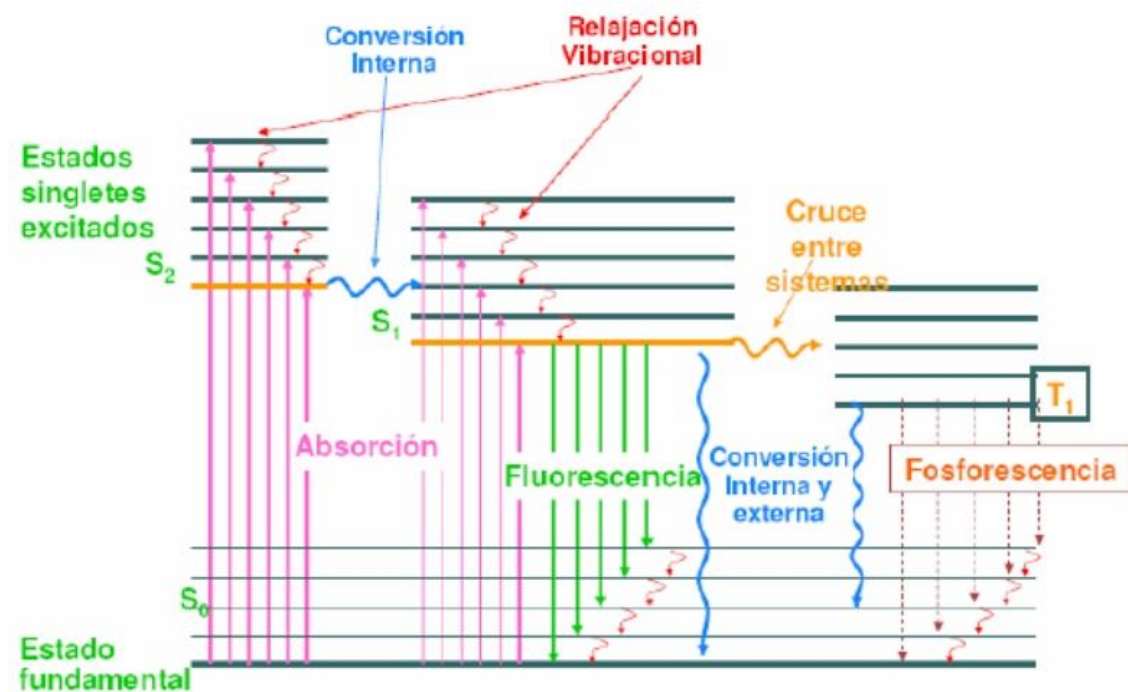


Figura A.5. Diagrama energético que muestra la absorción de luz y los procesos implicados en la emisión de luz como fluorescencia y fosforescencia. Tomada de [72]

La medición de la FL puede caracterizar varios parámetros del material. Comparada con otros métodos ópticos de caracterización, la FL es menos exigente sobre la alineación del haz, lo plano de la superficie, y el espesor de la muestra. Por medio de la FL es difícil estimar la densidad de estados interfaciales y de impurezas, pero si estos estados tienen niveles radiativos se identifican con mayor facilidad en el espectro FL, sin embargo, la densidad absoluta de estos estados es una tarea difícil de determinar.

La emisión FL tiene los siguientes pasos [74]:

- a) La absorción de la energía de excitación y el estímulo de los átomos hacia un estado excitado
- b) La transformación y transferencia de la energía de la excitación
- c) La emisión de luz y relajación a un estado no excitado

Los primeros dos pasos dependen principalmente del modo de excitación, mientras que el tercer paso depende del carácter de los centros luminiscentes específicos.

Los instrumentos de fluorescencia utilizan ópticas de doble haz para compensar las fluctuaciones en la potencia de la fuente. El haz de la fuente pasa primero a través de un filtro (fluorímetro) o un monocromador (espectrofluorímetro) de excitación, que transmite la radiación que provocará la fluorescencia, pero excluye la radiación de la longitud de onda de la emisión fluorescente. La fluorescencia se propaga desde la muestra en todas direcciones, pero lo más conveniente es observar la que forma un ángulo recto con el haz de excitación; a otros ángulos, la dispersión en la muestra y en otras paredes de la muestra aumenta y se puede cometer errores en la medida. La radiación emitida (FL) llega a un fotodetector después de haber pasado por un segundo filtro o monocromador para su medida. [74]

En la Figura A.6 podemos ver ejemplos del espectro de emisión típico de los LED azul GaInN/ GaN, verde GaInN/GaN y rojo AlGaInP/GaAs a temperatura ambiente. [75]

Para el fosforo de aluminio, galio e indio (AlGaInP), que es nuestra oblea fuente, el espectro de FL, ronda entre los 625nm de longitud de onda.

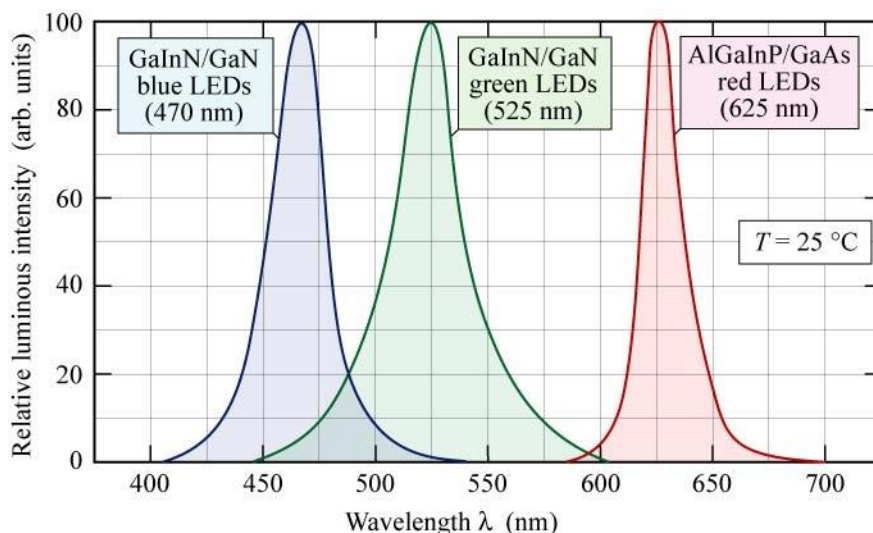


Figura A.6. Espectro de emisión típico de los LED azul GaInN/ GaN, verde GaInN/GaN y rojo AlGaInP/GaAs a temperatura ambiente. [75]

Los espectros de emisión FL se obtuvieron mediante un espectrómetro luminiscente Perkin-Elmer Modelo LS50B del CINVESTAV, el cual es controlado por computadora. La fuente de excitación es una lámpara de Xenón de descarga pulsada, con ancho de pulso en la mitad del pico < 10 mseg y potencia del pulso de 20 kW. La energía de excitación pasa a través de un monocromador tipo Monk-Gillison y puede ser escaneada sobre el rango de 200- 900 nm. La luminiscencia es pasada a través de un monocromador similar, el cual puede ser escaneado en el rango de 200-900 nm, y es detectado usando un fotomultiplicador de compuerta.

A.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica empleada para el análisis cuantitativo de prácticamente cualquier material, ya sea orgánico o inorgánico. Sus principales ventajas radican en que no es necesaria ninguna preparación de la muestra a estudiar y que se trata de un proceso no destructivo. El fundamento físico de la técnica está basado en el efecto Raman, físico indio que descubrió el efecto que lleva su nombre, consistente en la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente en la muestra, la cual sufre entonces un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia en dicha colisión, según la ecuación de energía de los fotones:

$$\Delta E = h\Delta\nu$$

Ec. A.7

donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la luz incidente.

El procedimiento de medida es el siguiente: un haz de luz monocromático, de frecuencia ν_0 , incide sobre la muestra, dispersándose de manera elástica (dispersión Rayleigh, Figura A.14) en su mayor parte, pero existiendo una cantidad de luz que ha sido dispersada inelásticamente, y por tanto presenta un cambio en su frecuencia. Estos cambios en la frecuencia son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra, y por tanto son los datos que permiten identificar distintos compuestos y características moleculares. [87]

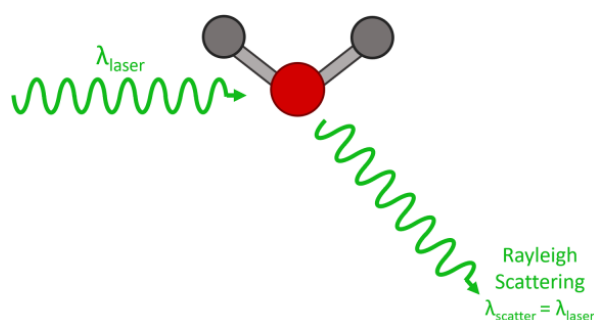


Figura A.7. Dispersión Rayleigh. Tomada de [88]

Microscópicamente, este efecto se puede describir como una excitación de la nube electrónica de la molécula debido a la interacción con el fotón incidente. Este provoca que la excitación de la molécula a un estado excitado virtual, luego emite otro fotón con el objetivo de regresar al estado fundamental. Sin embargo, si el choque ha sido inelástico y se ha perdido o ganado energía, la molécula no volverá exactamente al mismo estado, sino que se encontrará en un estado rotacional o vibracional distinto del estado inicial. La diferencia de energía entre estos estados es lo que modifica la frecuencia del fotón emitido (según la ecuación A.7).

Según la frecuencia de los fotones dispersados, se pueden distinguir los siguientes casos, representados gráficamente en la Figura A.15:

1. Dispersión Rayleigh: Cuando el choque es elástico, la frecuencia del fotón incidente y emitido es la misma, y por tanto no hay ninguna variación energética. Este proceso no proporciona información espectroscópica.

2. Dispersión Raman-Stokes: Si el choque es inelástico, y la frecuencia del fotón emitido es menor, quiere decir que ha transferido energía a la molécula, la cual se encontrará ahora en un estado vibracional o rotacional superior al inicial.
3. Dispersión Raman Anti-Stokes: También para choques inelásticos, pero con frecuencias mayores del fotón. En este caso, la molécula no se encontraba en el estado fundamental, y al proporcionar energía al fotón, decae al estado de mínima energía.

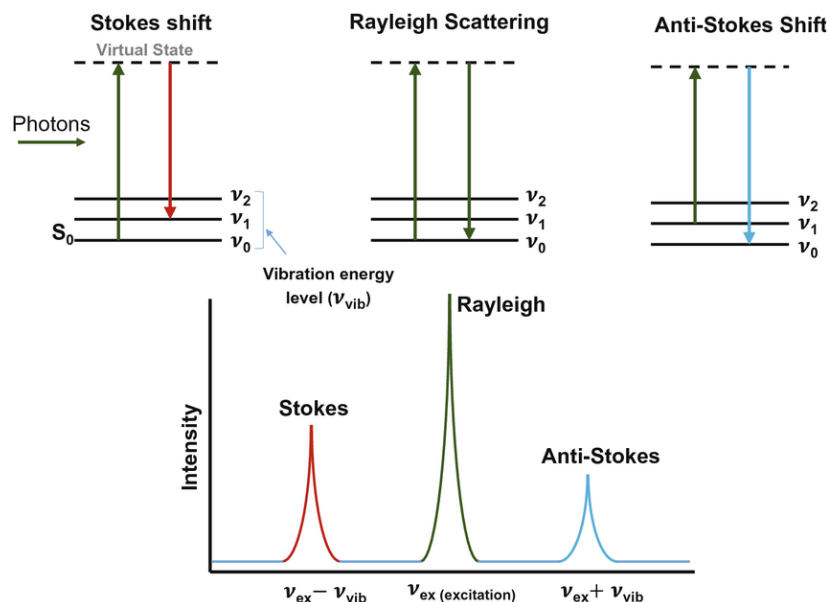


Figura A.8. Representación energética de las diferentes posibilidades de dispersión al incidir un fotón sobre una muestra. Tomada de [89]

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_0 característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. [89]

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado u al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} :

$$\nu = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} [\text{cm}^{-1}] \quad \text{Ec. A.8}$$

Como se observa en la Figura A.16, el espectro Raman está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.

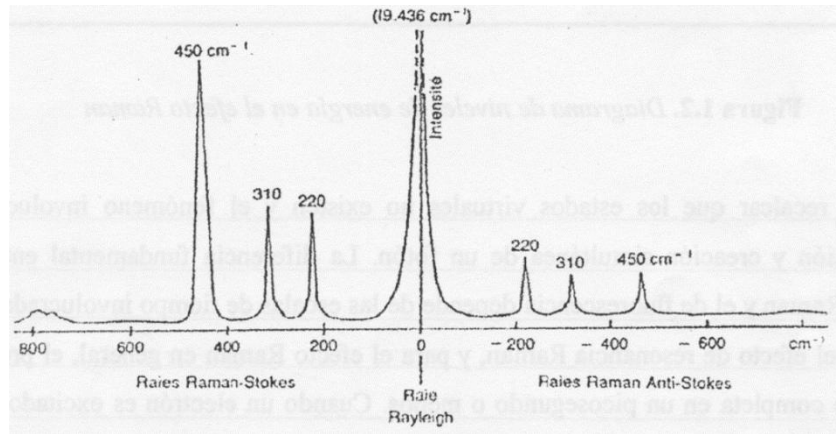


Figura A.9. Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes. Tomada de [90]

Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente ν_0 es independiente de esta última, como en la Figura A.17, y por ello suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman este desplazamiento, situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje. Así, en el eje de las abscisas en realidad aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del láser, normalizada respecto a la velocidad de la luz:

$$\nu = \frac{(\nu - \nu_0)}{c} [cm^{-1}] \quad \text{Ec. A.9}$$

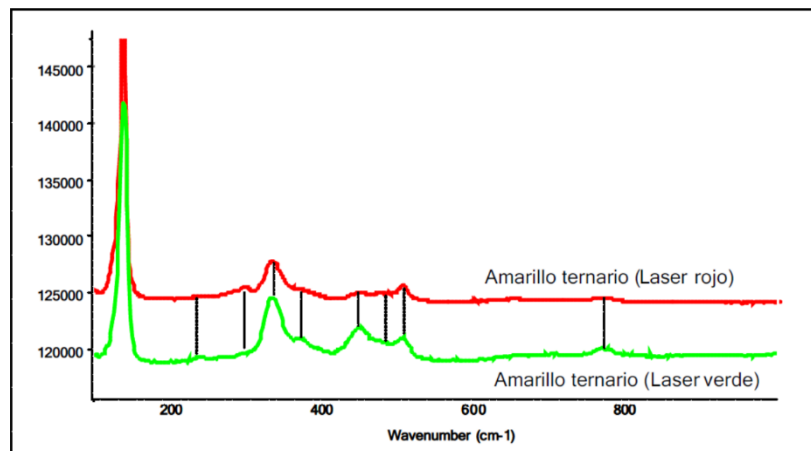


Figura A.10. Espectros del amarillo ternario obtenidos con láser rojo y láser verde en los que vemos que las bandas Raman aparecen en las mismas posiciones frecuenciales en ambos casos. Tomada de [91].

A temperatura ambiente, según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzman, el 99% de las moléculas se encuentra en el estado vibracional de menor energía, y, por tanto, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a la dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la de la dispersión Raman anti-Stokes. Esto se traduce en que la intensidad de la dispersión Raman Stokes es del orden de 100 veces superior a la de la dispersión Raman anti-Stokes. La diferencia entre la intensidad del efecto Stokes y el anti-Stokes hace que habitualmente se trabaje midiendo sólo el efecto Stokes y por comodidad se sitúa el resultado en la parte positiva del eje, tal como se muestra en la Figura A.18.

En ocasiones, debido a la naturaleza química del material que se analiza, unido al efecto Raman se produce un efecto de fluorescencia (fenómeno de absorción de luz) que puede llegar a enmascarar las bandas Raman; en estos casos, podría resultar de interés medir el espectro anti-Stokes ya que a estas frecuencias, aunque el efecto Raman es más débil, también lo es el efecto de la fluorescencia y pueden aparecer bandas Raman en la parte anti-Stokes del espectro, que se encuentran enmascaradas en la parte Stokes.

[86]

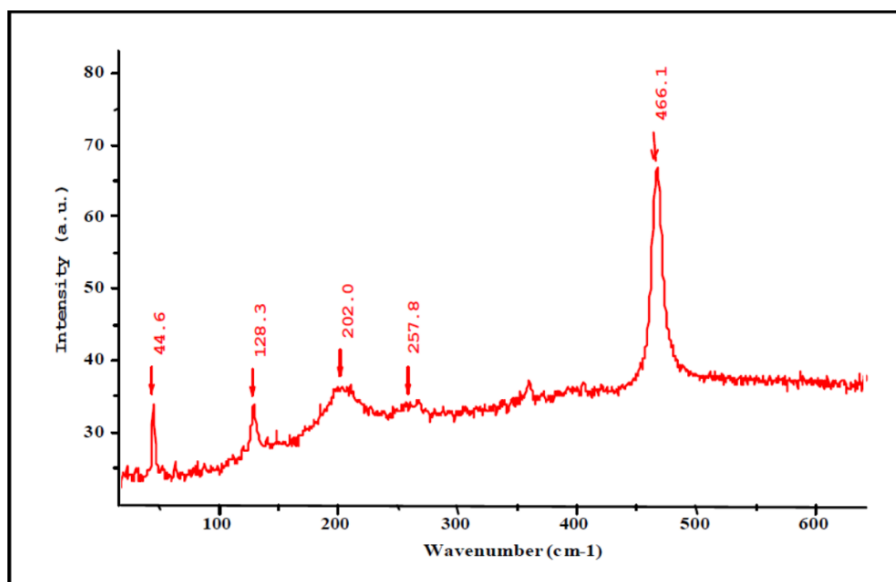


Figura A.11. Espectro Raman habitual, compuesto por las bandas Raman Stokes. Tomada de [91].

APÉNDICE B

B.1 FILAMENTO CALIENTE

Antes de realizar los depósitos se hizo la caracterización térmica del filamento, con el objetivo de determinar el voltaje necesario para que éste alcanzara los 2,000°C; y posteriormente, encontrar la distancia óptima para llevar a la fuente a una temperatura aproximada de 700°C.

B.2 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DEL FILAMENTO DE TUNGSTENO

Uno de los aspectos más importantes a tomar en cuenta dentro del reactor, lo constituye la producción de átomos de hidrógeno, a través del filamento de tungsteno, por lo que es necesario caracterizar el comportamiento en temperatura de la fuente de calor. [92]

El filamento se quitó de la capsula de una lámpara comercial marca OSRAM modelo P28S de 1,000W y 120V. Se utilizó un Amperímetro digital de gancho marca FLUKE modelo 337, un multímetro digital marca STEREN y un multímetro marca BK PRECISION modelo 393.

El tungsteno es un metal que tiene una temperatura de fusión muy alta ($T_F = 3,421.85^\circ\text{C}$). Es por esta razón que se utilizó ampliamente a principios del siglo XX para la producción de filamentos de lámparas incandescentes [93]. Figura B.1.

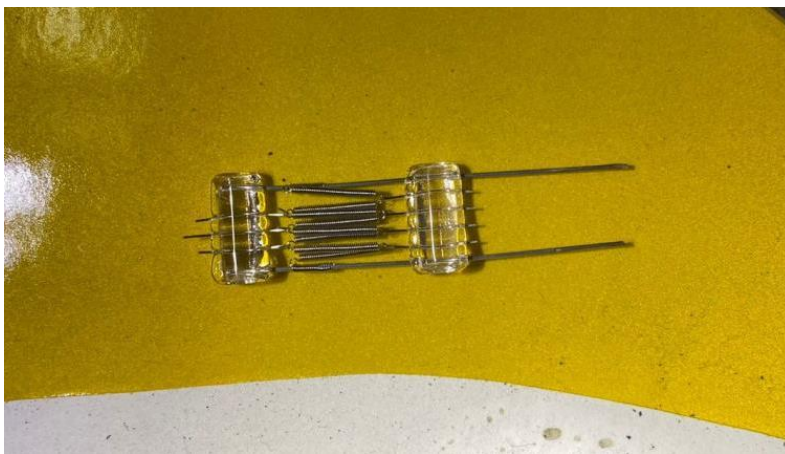


Figura B.1. Filamento de Tungsteno

Dado que el filamento de la lámpara es en esencia una resistencia calentada por efecto Joule [94], los datos necesarios para calcular la resistencia en función de la temperatura son la resistividad ρ y el

coeficiente de dilatación térmica β del tungsteno. Estas cantidades se tabulan en función de la temperatura, y β se da como porcentaje de la longitud del filamento 0 a 26.85°C [95].

La temperatura de trabajo del filamento, en teoría no se puede medir de manera directa. El uso de un termómetro infrarrojo, al igual que un termopar no alcanza a medir la temperatura de 2,000°C aproximadamente.

Para la caracterización del filamento se realizaron mediciones de su resistividad y su relación con la temperatura (Apéndice B), además de la relación de la resistividad del tungsteno con la resistencia del filamento a temperatura ambiente [92]. El procedimiento fue el siguiente:

Se midió la resistencia del filamento a temperatura ambiente, y se relacionó con la resistividad del tungsteno a temperatura ambiente, de estos dos datos obtenemos el factor geométrico para el filamento específico mediante la siguiente fórmula:

$$\frac{L}{A} = \frac{R}{\rho} \quad \text{Ec. B.1}$$

Donde:

L = Longitud del filamento

A = Área de la sección transversal del filamento

R = Resistencia a temperatura ambiente

ρ = Resistividad a temperatura ambiente del filamento

La resistividad del tungsteno $\rho(T)$ en función de la temperatura, se puede expresar con la ecuación B.2, las resistencias R_0 (resistencia a temperatura ambiente) y R_n (resistencia a una temperatura dada) como:

$$\frac{R_0}{\rho_0} = \frac{L}{A} \quad \text{Ec. B.2}$$

$$\frac{R(T)}{\rho(T)} = \frac{L}{A} \quad \text{Ec. B.3}$$

Suponemos que el largo L y el área transversal A, del filamento no cambian significativamente con la variación de la temperatura, con lo cual las consideramos constantes. Por lo que igualando las ecuaciones B.2 y B.3:

$$\frac{R_0}{\rho_0} = \frac{R(T)}{\rho(T)} \quad \text{Ec. B.4}$$

Finalmente, acudimos a las gráficas de ρ vs T reportadas en la literatura [96] y obtendremos la temperatura del filamento correspondiente al voltaje aplicado.

Los resultados fueron los siguientes:

A temperatura ambiente ($T_0 \approx 21.7^\circ \text{C}$), la resistividad del tungsteno es:

$$\rho_0 = 5.65 [\mu\Omega\text{cm}]$$

La resistencia R_n , a temperatura ambiente del filamento se mide directamente como:

$$R(T_0) = 1.03 \Omega$$

De acuerdo a las tablas, la resistividad ρ_n , a una temperatura de $2,000^\circ \text{C}$ tenemos:

$$\rho(T) = 66.91 \mu\Omega \text{ cm}$$

Lo que nos da:

$$R(T) = \rho(T) \frac{R_0}{\rho_0} = \frac{(66.91)(1.03)}{5.65} = 12.19\Omega$$

La relación $R(T)/R_0$ es entonces:

$$\frac{R(T)}{R_0} = \frac{\rho(T)}{\rho_0} \quad \text{Ec. B.5}$$

La ecuación B.5 proporciona, a partir de los datos disponibles en la bibliografía, la relación $R(T)/R_0$ en función de la temperatura T .

Cabe señalar, que existe una expresión que permite encontrar la temperatura del filamento, a partir de la relación entre la resistencia y la resistividad, esto con la finalidad de obtener la temperatura del filamento, al aplicarle el voltaje necesario y medir la resistencia y corriente utilizando la ley de ohm. Utilizando un método de mínimos cuadrados, obtenemos, de acuerdo a la literatura [92], una relación de orden 3 dada como:

$$T = 5.59 \times 10^{-3}x^3 - 0.15x^2 + 40.81x - 186.97$$

Donde x es la resistividad. El gráfico de la temperatura en función de la resistividad, se muestra en la Figura B.2.

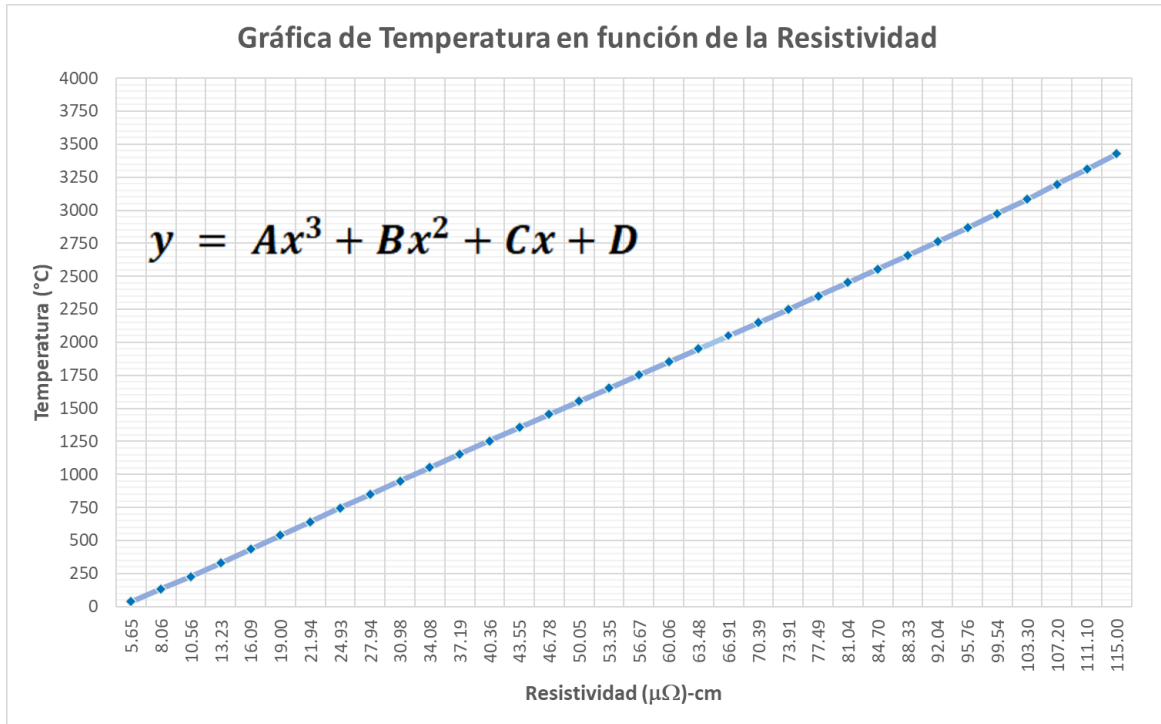


Figura B.2. Gráfica de la Temperatura en función de la Resistividad

Enseguida calculamos la resistencia del filamento a diferentes voltajes de alimentación usando directamente la ley de Ohm:

$$R_v = \frac{V}{I} \quad \text{Ec. B.6}$$

Donde:

R_v = Resistencia obtenida al aplicar el voltaje V

V = Voltaje aplicado

I = Corriente que circula al voltaje aplicado

El arreglo usado para realizar estas mediciones se muestra en la Figura B.3

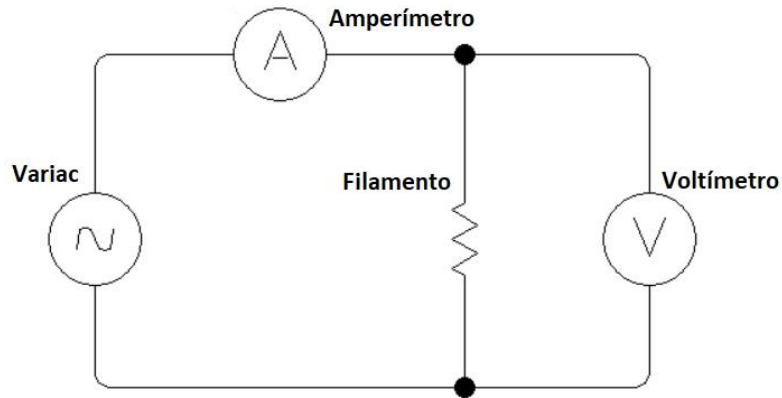


Figura B.3. Arreglo usado para la medición voltaje-corriente del filamento.

Con este resultado, obtenemos la resistencia del filamento para cada uno de los voltajes aplicados. Podemos resumir todos los resultados obtenidos en la tabla B.1.

Se encontró que con un voltaje de 85.5 V, el filamento se encuentra a una temperatura aproximada de 2,000 °C. La gráfica de voltaje vs corriente, la podemos ver en la Figura B.4

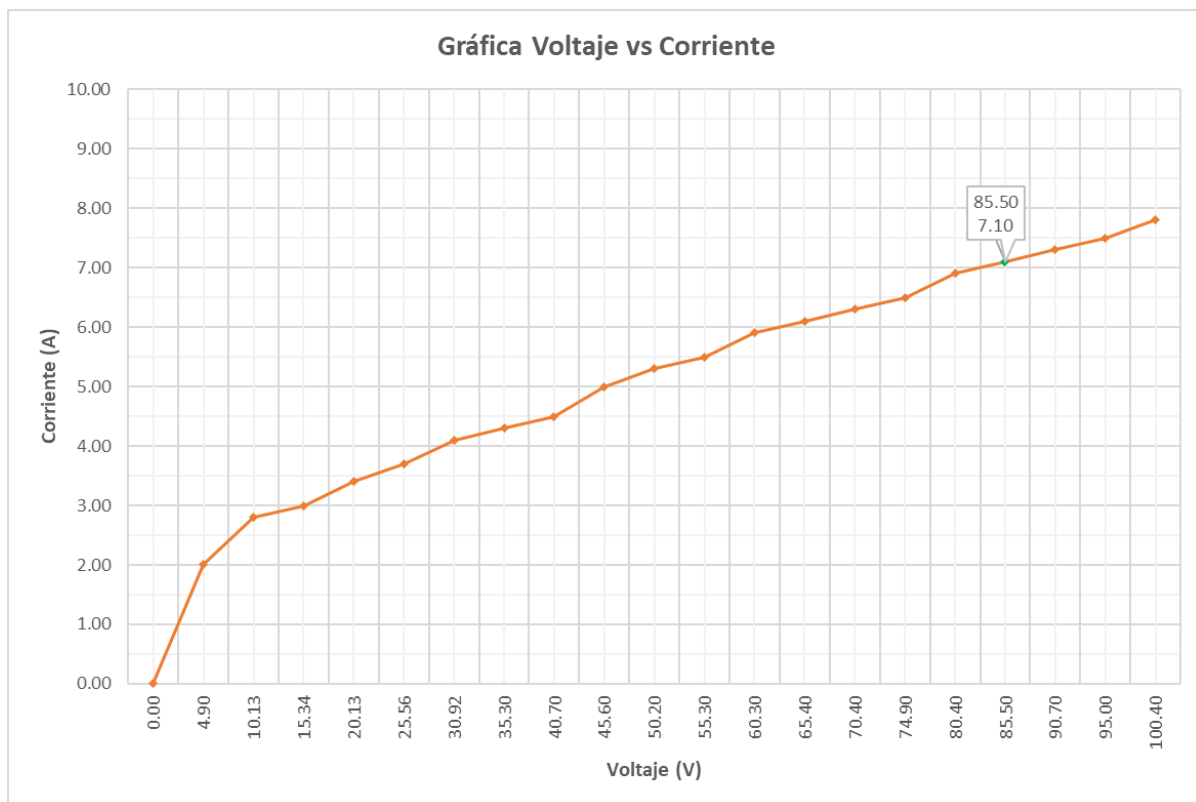


Figura B.4. Arreglo usado para la medición voltaje-corriente del filamento

Tabla B.1: Voltaje vs Corriente en el filamento.

Voltaje (V)	Corriente (A)	Resistencia (Ω)
4.9	2.0	2.4500
10.1	2.8	3.6071
15.3	3.0	5.1000
20.1	3.4	5.9118
25.6	3.7	6.9189
30.9	4.1	7.5366
35.3	4.3	8.2093
40.7	4.5	9.0444
45.6	5.0	9.1200
50.2	5.3	9.4717
55.3	5.5	10.0545
60.3	5.9	10.2203
65.4	6.1	10.7213
70.4	6.3	11.1746
74.9	6.5	11.5231
80.4	6.9	11.6522
83.4	7.0	11.9143
85.5*	7.1	12.0423
90.7	7.3	12.4247
95.0	7.5	12.6667
100.4	7.8	12.8718

* En el ANEXO X, se muestra una tabla, de acuerdo a la literatura, con los valores de la resistividad del tungsteno

Eligiusz Pawłowski

Tungsten Resistance as a function of temperature

Resistivity of tungsten as a function of temperature

Opracował na podstawie danych literaturowych [3] Eligiusz Pawłowski

Original data [3]			Errors of approximation					
R/R _{300K}	Temp	Resistivity	Approx polynom	approx error	Approx linear	approx error	Approx power	approx error
	[K]	μΩ·cm	[K]	[K]	[K]	[K]	[K]	[K]
1,000	300	5,65	329,1	29,1	418,7	118,7	295,1	-4,9
1,427	400	8,06	414,0	14,0	490,8	90,8	396,2	-3,8
1,869	500	10,56	501,4	1,4	565,7	65,7	495,8	-4,2
2,342	600	13,23	594,1	-5,9	645,7	45,7	597,8	-2,2
2,848	700	16,09	692,7	-7,3	731,3	31,3	703,2	3,2
3,363	800	19,00	792,0	-8,0	818,5	18,5	807,2	7,2
3,883	900	21,94	891,6	-8,4	906,5	6,5	909,5	9,5
4,412	1000	24,93	991,9	-8,1	996,1	-3,9	1011,3	11,3
4,945	1100	27,94	1092,0	-8,0	1086,2	-13,8	1111,6	11,6
5,483	1200	30,98	1192,1	-7,9	1177,2	-22,8	1211,0	11,0
6,032	1300	34,08	1293,3	-6,7	1270,1	-29,9	1310,8	10,8
6,582	1400	37,19	1393,7	-6,3	1363,2	-36,8	1409,3	9,3
7,143	1500	40,36	1495,2	-4,8	1458,2	-41,8	1508,3	8,3
7,708	1600	43,55	1596,2	-3,8	1553,7	-46,3	1606,5	6,5
8,280	1700	46,78	1697,5	-2,5	1650,4	-49,6	1704,8	4,8
8,858	1800	50,05	1798,9	-1,1	1748,4	-51,6	1803,1	3,1
9,442	1900	53,35	1900,1	0,1	1847,2	-52,8	1901,2	1,2
10,030	2000	56,67	2000,9	0,9	1946,6	-53,4	1998,9	-1,1
10,630	2100	60,06	2102,6	2,6	2048,2	-51,8	2097,6	-2,4
11,235	2200	63,48	2204,1	4,1	2150,6	-49,4	2196,3	-3,7
11,842	2300	66,91	2304,6	4,6	2253,3	-46,7	2294,3	-5,7
12,458	2400	70,39	2405,4	5,4	2357,5	-42,5	2392,9	-7,1
13,081	2500	73,91	2506,1	6,1	2462,9	-37,1	2491,8	-8,2
13,715	2600	77,49	2607,2	7,2	2570,2	-29,8	2591,5	-8,5
14,343	2700	81,04	2706,2	6,2	2676,5	-23,5	2689,7	-10,3
14,991	2800	84,70	2807,0	7,0	2786,1	-13,9	2790,1	-9,9
15,634	2900	88,33	2905,5	5,5	2894,8	-5,2	2889,0	-11,0
16,290	3000	92,04	3004,9	4,9	3005,9	5,9	2989,3	-10,7
16,949	3100	95,76	3103,1	3,1	3117,3	17,3	3089,2	-10,8
17,618	3200	99,54	3201,4	1,4	3230,5	30,5	3190,1	-9,9
18,283	3300	103,30	3297,8	-2,2	3343,1	43,1	3289,7	-10,3
18,973	3400	107,20	3396,3	-3,7	3459,9	59,9	3392,5	-7,5
19,664	3500	111,10	3493,2	-6,8	3576,7	76,7	3494,6	-5,4
20,354	3600	115,00	3588,6	-11,4	3693,5	93,5	3596,1	-3,9

Literatura

References

1. H. A. Jones, A Temperature Scale for Tungsten, Phys. Rev. 28, July 1926, p.202-207.
2. P. D. Desai, T. K. Chu, H. M. James and C. Y. Ho, Electrical Resistivity of Selected Elements, J. Phys. Chem. Ref. Data 13, 1069 (1984).
3. Resistivity of Tungsten, The Physics Factbook Edited by Glenn Elert, <http://hypertextbook.com/facts/2004/DeannaStewart.shtml>

Eligiusz Pawłowski

Tungsten Resistance as a function of temperature

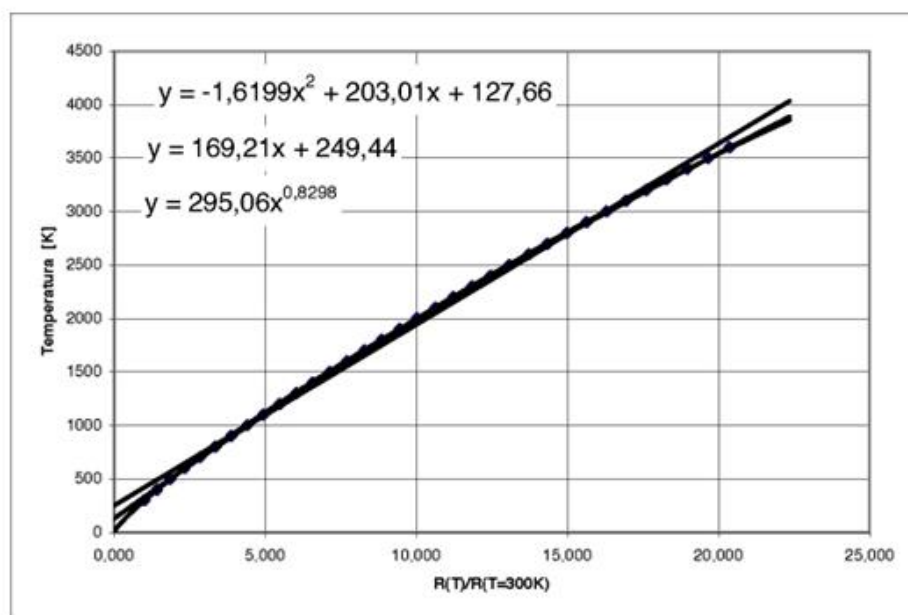


Fig. 5. Temperature as a function of relative resistance of Tungsten

Rys. 5. Temperatura w funkcji względnej zmiany rezystancji dla wolframu

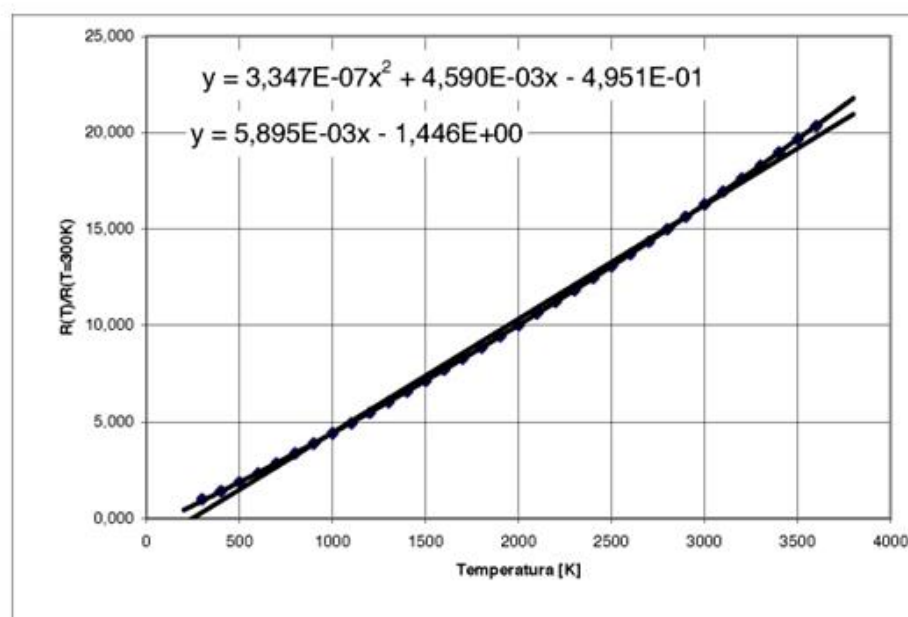


Fig. 6. Relative resistance of Tungsten as a function of temperature

Rys. 6. Względna zmiana rezystancji w funkcji temperatury dla wolframu

Tungsten resistivity [3]

page 6 of 6

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Ejemplos de Estructuras Cristalinas.....	5
Figura 1.2. Gráfica de Energía del band gap y Constante de red para diferentes materiales semiconductores III-V, a temperatura ambiente (300°K). Figura tomada de [6].....	7
Figura 1.3. Estructura zincblenda del GaInP: esferas azules, Ga; rojas, In; verdes, P.	10
Figura 1.4. Band gap a temperatura ambiente de algunos materiales optoelectrónicos III-V en función de su constante de red. Figura tomada de [19].....	12
Figura 1.5. Diagramas esquemáticos de banda del SHBT de GaInP/GaAs y del DHBT de GaInP/GaAs/GaInP. Tomada de [27].....	13
Figura 1.6. Esquema del procedimiento de fabricación de celdas solares de GaInP decoradas con nanoestructuras dieléctricas compuestas. Tomada de [28].	13
Figura 1.7. Estructura de la célula solar de GaAs estudiada con simulación numérica. Tomada de [29].	14
Figura 1.8. Leds Rojos.	15
Figura 1.9. (a) Esquema de la estructura de la membrana 2D AlGaInP PhC. También se muestra el borde de la banda de conducción de las capas epitaxiales. (b) Imagen SEM en ángulo de una membrana 2D hexagonal de AlGaInP PhC con un espesor de $t = 140$ nm. (c) Esquema del montaje experimental para las medidas de PL a temperatura ambiente. Tomada de [31].	16
Figura 2.1. Espectros de fotoluminiscencia a 300 y 77 K para muestras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{0.51-x}\text{In}_{0.49}\text{P}$ con $x = 0.02$ y $x = 0.09$. Las escalas de los espectros son diferentes. Figura tomada de [42].	20
Figura 2.2. Espectros PL a 300K y 4K para muestras de $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ y (curva punteada) espectro de excitación PL. Figura tomada de [43].	20
Figura 2.3. Esquema del depósito de GaAs en un reactor $\text{H}_2\text{O-CSVT}$, con los gradientes térmicos y difusión indicados. El equilibrio se alcanza en la fuente y el material del sustrato, mantenidos a temperaturas independientes por elementos de calentamiento (filamentos, lámparas etc.). Una diferencia en la presión parcial de los gases impulsa la difusión de los gases a través de un pequeño espacio (aprox. 1 mm), donde se depositan y hacen crecer una película epitaxial.	22
Figura 2.4. Reactor CSVT vertical.....	24
Figura 2.5. Detalle del reactor	25
Figura 2.6. Detalle del micrómetro.....	26
Figura 2.7. Detalle de las llaves, flujómetro y manómetro del reactor.....	27
Figura 2.8. Fuente de voltaje	28
Figura 2.9. Gráfica de Temperatura vs Tiempo, a distintas distancias de la fuente al filamento. Rojo: 6mm, Verde: 7mm, Azul: 8 mm.....	29
Figura 2.10. Diagrama de depósito de las aleaciones $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$. La línea discontinua indica las composiciones de aleación adaptadas a los sustratos de GaAs. Tomada de [40].	30
Figura 2.11. Tina Sónica para la limpieza por ultrasonido.....	30

Figura 2.12. Ilustración de la fuente, anillo y sustrato para el depósito de películas mediante CSVT. [51]	31
Figura 2.13. Disposición de las muestras colocadas en el reactor	32
Figura 2.14. Gráficas Temperatura vs Tiempo, de los depósitos de las muestras MA02 (azul), MB02 (rojo) y MC02 (verde).	35
Figura 3.1. Patrón de difracción correspondiente al AlGaInP. Gráfica obtenida en Origin.....	37
Figura 3.2: Patrón de difracción correspondiente al fosforo de galio e indio. Tomada de [52].	38
Figura 3.3. Patrón de difracción correspondiente al silicio cúbico, de acuerdo a [53]. Gráfica obtenida en Origin.	39
.....	39
Figura 3.4: Patrón de Difracción de la película depositada por CSVT, correspondiente a la muestra MA02.	40
Figura 3.5: Patrón de Difracción de la película depositada por CSVT, correspondiente a la muestra MB02.	41
Figura 3.6: Patrón de Difracción de la película depositada por CSVT, correspondiente a la muestra MC02.	42
Figura 3.7. Espectros RT PL de dos conjuntos de AlGaInP/GaAs crecidos por MOCVD. Tomada de [54]......	46
Figura 3.8 Espectros PL a temperatura ambiente y baja temperatura de GaInP acoplado a la constante de red. Tomada de [55].	47
Figura 3.9. Espectros PL de las muestras depositadas MA02, MB02 y MC02.	48
Figura 3.10 Representación del espectro visible o espectro óptico. Tomada de [57].	48
Figura 3.11. Band gap en función de la constante de red, de las muestras a) MA02, b) MB02 y c) MC02	50
Figura 3.12. Parámetro de red en el sistema $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ medido por difracción de rayos X y análisis de absorción atómica. Tomada de [92]......	51
Figura 3.13. Fracción molar calculada de acuerdo al Parámetro de red. Línea roja muestras MA02 y MB02, línea azul muestra MC02.....	53
Figura 3.14 Espectro de dispersión Raman de la capa de $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ crecida por MBE sobre sustrato de (100) GaAs utilizando un láser de iones Ar, y 5,145Å. Tomada de [59]......	54
Figura 3.15. Espectro Raman de la muestra MA02.	55
Figura 3.16. Espectro Raman de la muestra MB02.	56
Figura 3.17. Espectro Raman de la muestra MC02.	57
Figura 3.18. Dependencias de composición de las frecuencias fonónicas medidas de varios modos en capas $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51-x}\text{Al}_x\text{P}$ obtenidas por MBE. Los datos de las capas de AlGaInP crecidas por MOVPE también se representan para su comparación. Las líneas continuas representan las dependencias de mejor ajuste. Tomada de [59]	58
Figura A.1: Reflexión de Rayos X a partir de dos filas de átomos. La onda inferior viaja una distancia de $2d\sin\theta$ mayor que la onda superior. Para que las dos ondas estén en fase nuevamente después de la reflexión es necesario que $2d\sin\theta=n\lambda$, donde λ es la longitud de onda de los rayos X y $n = 1, 2, 3, \dots$ [63].	63
Figura A.2: Cristal cúbico y dos familias diferentes de planos cristalinos. Hay además tres conjuntos de planos paralelos a las caras del cubo, con separación a [64]......	64
Figura A.3. Análisis de la forma del pico de XRD, donde podemos definir el FWHM y posición del pico.....	65

Figura A.4. Fenómeno de emisión de luz. Tomada de [68]	67
Figura A.5. Diagrama energético que muestra la absorción de luz y los procesos implicados en la emisión de luz como fluorescencia y fosforescencia. Tomada de [67]	67
Figura A.6. Espectro de emisión típico de los LED azul GaInN/ GaN, verde GaInN/GaN y rojo AlGaInP/GaAs a temperatura ambiente. [70].....	69
Figura A.7. Dispersión Rayleigh. Tomada de [83].....	70
Figura A.8. Representación energética de las diferentes posibilidades de dispersión al incidir un fotón sobre una muestra. Tomada de [84]	71
Figura A.9. Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes. Tomada de [85].....	72
Figura A.10. Espectros del amarillo ternario obtenidos con láser rojo y láser verde en los que vemos que las bandas Raman aparecen en las mismas posiciones frecuenciales en ambos casos. Tomada de [86].	72
Figura A.11. Espectro Raman habitual, compuesto por las bandas Raman Stokes. Tomada de [86].	73
Figura B.1. Filamento de Tungsteno.....	74
Figura B.2. Gráfica de la Temperatura en función de la Resistividad.....	77
Figura B.3. Arreglo usado para la medición voltaje-corriente del filamento.	78
Figura B.4. Arreglo usado para la medición voltaje-corriente del filamento	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades del Fosfuro de Galio e Indio (Teóricas) [24].....	11
Tabla 2.1 Parámetros utilizados para los depósitos.....	33
Tabla 2.2 Parámetros reales (medidos) en los depósitos.....	33
Tabla 3.1. Picos obtenidos de la difracción de XRD.....	37
Tabla 3.2. Tabla de difracción correspondiente al fosfuro de galio e indio. Tomada de [52]......	38
Tabla 3.3. Tabla de difracción correspondiente al silicio. Tomada de [53]......	39
Tabla 3.4. Resumen de los Picos de difracción correspondiente a la muestra MA02.	40
Tabla 3.5. Resumen de los Picos de difracción correspondiente a la muestra MB02.....	41
Tabla 3.6. Resumen de los Picos de difracción correspondiente a la muestra MC02.....	43
Tabla 3.7. Picos característicos de acuerdo a la muestra MA02.	43
Tabla 3.8. Picos característicos de acuerdo a la muestra MB02.	43
Tabla 3.9. Picos característicos de acuerdo a la muestra MC02.	43
Tabla 3.10. Distancia interplanar (d), constante de red (a) y tamaño de cristalito (D) promedio, calculados.	45
Tabla 3.11. Porcentaje de cristalinidad de las muestras MA02, MB02 y MC02.....	45
Tabla 3.12. Datos de PL de las muestras MA02, MB02 y MC02.....	48
Tabla 3.13. Colores en el espectro visible. Tomada de [57]......	49
Tabla 3.14. Fracción molar x calculada de las muestras MA02, MB02 y MC02.	52
Tabla 3.15. Posición de los modos fonónicos de las 3 muestras obtenidas.....	57
Tabla 3.16. Fracciones molares calculadas de acuerdo a los modos fonónicos de las muestras obtenidas	59
Tabla B.1: Voltaje vs Corriente en el filamento.....	79

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Strite, H. Morkoc, "GaN, AlN, and InN: A review," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 10, no. 4, p. 1237, Jul. 1992.
- [2] P. Gibart, "Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth," *Reports Prog. Phys.*, vol. 67, no. 5, p. 667, Apr. 2004.
- [3] A. Di Carlo, "Tuning optical properties of GaN-based nanostructures by charge screening," *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, vol. 183, no. 1, pp. 81–85, Jan. 2001.
- [4] A. Onton, M. R. Lorenz, W. Reuter; Electronic Structure and Luminescence Processes in In_{1-x}Ga_xP Alloys. *J. Appl. Phys.* 1 August 1971; 42 (9): 3420–3432. <https://doi.org/10.1063/1.1660748>
- [5] Fotónica: luz para nuestro presente y futuro. (s. f.). Recuperado 5 de noviembre de 2022, de <https://centroscnacyt.mx/objeto/fotonica/>
- [6] Kaustubh Vyas, Daniel H. G. Espinosa, Daniel Hutama, Shubhendra Kumar Jain, Rania Mahjoub, Ehsan Mobini, Kashif M. Awan, Jeff Lundeen & Ksenia Dolgaleva (2022) Group III-V semiconductors as promising nonlinear integrated photonic platforms, *Advances in Physics*: X, 7:1, DOI: 10.1080/23746149.2022.2097020
- [7] Eldada L, Shacklette LW. Advances in polymer integrated optics. *IEEE J Sel Top Quantum Electron.* 2000; 6:54–68.
- [8] Van Der Ziel JP, Ilegems M, Foy PW, et al. Phase-matched second harmonic generation in a periodic GaAs waveguide. *Appl Phys Lett.* 1976; 29:775–777.
- [9] Al-Hemyari K, Aitchison J, Ironside C, et al. Ultrafast all-optical switching in GaAlAs integrated interferometer in 1.55 μm spectral region. *Electron Lett.* 1992; 28:1090–1092.
- [10] Donnelly JP, Le HQ, Swanson EA, et al. Nondegenerate four-wave mixing wavelength conversion in low-loss passive InGaAsP-InP quantum-well waveguides. *IEEE Photonics Technol Lett.* 1996; 8:623–625.
- [11] Schiek R, Pertsch T. Absolute measurement of the quadratic nonlinear susceptibility of lithium niobate in waveguides. *Opt Mater Express.* 2012; 2:126–139.
- [12] Lamont MRE, Luther-Davies B, Choi DY, et al. Supercontinuum generation in dispersion engineered highly nonlinear ($\gamma = 10 \text{ /W/m}$) As₂S₃ chalcogenide planar waveguide. *Opt Express.* 2008; 15:14938.

- [13] Trivedi SB, Wang CC, Kutcher S, et al. Crystal growth technology of binary and ternary II–VI semiconductors for photonic applications. *J Crystal Growth*. 2008; 310:1099–1106.
- [14] Jain RK, Klein MB. Degenerate four-wave mixing near the band gap of semiconductors. *Appl Phys Lett*. 1979; 35:454–456.
- [15] Stegeman G, Villeneuve A, Kang J, et al. AlGaAs below half band gap: the silicon of nonlinear optical materials. *Int J Nonlinear Optical Phys*. 1994; 3:347–371.
- [16] Aitchison JS, Hutchings DC, Kang JU, et al. The nonlinear optical properties of AlGaAs at the half band gap. *IEEE J Quantum Electron*. 1997; 33:341–348.
- [17] ACS Nano 2015, 9, 4, 3951–3960. Publication Date: April 3, 2015. <https://doi.org/10.1021/nn507335j>
- [18] Li, J. & Zhang, G. Q. (2019). *Light-Emitting Diodes: Materials, Processes, Devices and Applications*. Springer Publishing. 10.1007/978-3-319-99211-2
- [19] A. R. Denton, N.W. Ashcroft, Vegard's law. *Phys. Rev. A At. Mol. Opt. Phys*. 43(6), 3161-3164 (1991)
- [20] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* 89, 2001, p. 5815. <https://doi.org/10.1063/1.1368156>
- [21] NSM Archive - Physical properties of Gallium indium phosphide (GAINP). (s. f.). <https://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaInP/>
- [22] MELÉNDEZ, J. J. (2021). *ESTRUCTURA DE LOS SÓLIDOS CRISTALOGRAFÍA, DIFRACCIÓN Y DEFECTOS: Colección manuales uex - 115*. Universidad de Extremadura. Servicio de Publicaciones.
- [23] *Crystal Structure of Solids*. (2019). *Solid State Physics*, 1-36. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817103-5.00001-3>
- [24] American Elements. (s. f.). Indium gallium phosphide INGAP. <https://www.americanelements.com/indium-gallium-phosphide-ingap>
- [25] Wang, G., Yi, X., Zhan, T., Huang, Y. (2019). The AlGaInP/AlGaAs Material System and Red/Yellow LED. In: Li, J., Zhang, G.Q. (eds) *Light-Emitting Diodes. Solid State Lighting Technology and Application Series*, vol 4. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-99211-2_5
- [26] Visser, D., Désières, Y., Swillo, M. et al. GaInP nanowire arrays for color conversion applications. *Sci Rep* 10, 22368 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-79498-2>
- [27] Chen, Pin-Fan & Hsin, Yue-ming & Welty, Rebecca & Asbeck, Peter & Pierson, Richard & Zampardi, Pete & Ho, W.-J & Ho, M.C. & Chang, Mau-Chung Frank. (1999). Application of GaInP/GaAs DHBTs to

power amplifiers for wireless communications. *Microwave Theory and Techniques*, IEEE Transactions on. 47. 1433 - 1438. 10.1109/22.780391.

[28] Wang, Y. et al. Efficiency improvements of GaInP solar cells by broadband omnidirectional antireflection through dielectric composite nanostructures. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 169, 33–39 (2017).

[29] Plá, J., Barrera, M. & Rubinelli, F. The influence of the InGaP window layer on the optical and electrical performance of GaAs solar cells. *Semicond. Sci. Technol.* 22, 1122–1130 (2007).

[30] Wang, B. et al. Red InGaP light-emitting diodes epitaxially grown on engineered Ge-on-Si substrates. *Proc. of SPIE* 9768, 97681J (2016).

[31] Chen, A. & Chua, S. J. Two-dimensional AlGaInP/GaInP photonic crystal membrane lasers operating in the visible regime at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* 90, 011113 (2007).

[32] Epitaxia - AcademiaLab. (s.f.). <https://academia-lab.com/enciclopedia/epitaxia/>

[33] Admin. (2021, 21 septiembre). Introducción a la Epitaxia | Flonchi. Flonchi. <https://flonchi.org/es/introducci%C3%B3n-a-la-epitaxia/>

[34] Epitaxia - AcademiaLab. (s.f.-b). <https://academia-lab.com/enciclopedia/epitaxia/>

[35] Herman, M. A., Richter, W., & Sitter, H. (2004). Heteroepitaxy; growth phenomena. En Springer series in materials science (pp. 389-421). https://doi.org/10.1007/978-3-662-07064-2_14

[36] Ayers, J. E. (2018). Heteroepitaxy of Semiconductors. En CRC Press eBooks. <https://doi.org/10.1201/9781315221915>

[37] Agudo, D. (s. f.). Estudio de fosfuro de indio mediante catodoluminiscencia de capas de fosfuro de indio crecidas por epitaxia lateral (CELOG) [Tesis de maestría, Universidad de Valladolid]. <https://uvadoc.uva.es/bitstream/handle/10324/32015/TFG-G2985.pdf>

[38] Kinetics of Epitaxial Growth: Surface Diffusion and Nucleation. <https://my.eng.utah.edu/~ljang/images/lecture-30.pdf>

[39] Hu Y, Liang D, Mukherjee K, et al. III/V-on-Si MQW lasers by using a novel photonic integration method of regrowth on a bonding template. *Light Sci Appl.* 2019; 8:93.

[40] Hansen D, and Kuech T. Epitaxial technology for integrated circuit manufacturing. *Encyclopedia of Physical Science and Technology.* 2003; 3:641–652.

[41] Jain SK, Low MX, Vashishtha P, et al. Influence of temperature on photodetection properties of honeycomb-like GaN nanostructures. *Adv Mater Interfaces.* 2021; 8:2100593.

- [42] Gastellóu E, García G, Herrera AM, et al. A brief review of growth techniques for obtaining of III-V semiconductor compounds. *Eur J Eng Res Sci*. 2019; 4:17–21.
- [43] Simon J, Schulte KL, Horowitz KA, et al. III-V-based optoelectronics with low-cost dynamic hydride vapor phase epitaxy. *Crystals*. 2019; 9:3.
- [44] Greenaway AL, Boucher JW, Oener SZ, et al. Low-cost approaches to III-V semiconductor growth for photovoltaic applications. *ACS Energy Lett*. 2017; 2:2270–2282.
- [45] Funch CJ, Greenaway AL, Boucher JW, et al. Close-spaced vapor transport reactor for III-V growth using HCl as the transport agent. *J Crystal Growth*. 2019; 506:147–155.
- [46] Koukitu, Akinori, and Hisashi Seki. "Thermodynamical Analysis of AlGaInP Vapor Growth." *Japanese Journal of Applied Physics* 21.12R (1982): 1675.
- [47] Akinori Koukitu, Hisashi Seki, Thermodynamic analysis of the MOVPE growth of quaternary III–V alloy semiconductors, *Journal of Crystal Growth*, Volume 76, Issue 2, 1986, Pages 233-242, ISSN 0022-0248, [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90366-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90366-0).
- [48] *J. Appl. Phys.* 57, 1380 (1985); doi: 10.1063/1.334491
- [49] M. Mpaskoutas, C. Morhaïm, J.N. Patillon, J.P. André, A. Valster, J.J. Rusch, Uniformity — optical properties of GaInP-GaAlInP layers grown by MOVPE, *Journal of Crystal Growth*, Volume 107, Issues 1–4, 1991, Pages 192-197, ISSN 0022-0248, [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90455-E](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90455-E).
- [50] D.S. Cao, A.W. Kimball and G.B. Stringfellow, *J. Appl. Phys. Conf. Ser.* 65, Ed. Phys. 67 (1990) 2.
- [51] M. Ikeda, K. Nakano, Y. Mon, K. Kanedo and N. Watanabe, *J. Crystal Growth* 77 (1986) 380.
- [52] Gómez-Aleixandre, C. & Albella, Jose & Ojeda, Fernando & Martí, F. (2011). Síntesis de materiales cerámicos mediante técnicas químicas en fase vapor (CVD). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, ISSN 0366-3175, Vol. 42, Nº. 1, 2003, pags. 27-31. 42. 10.3989/cyv.2003. v42.i1.653.
- [53] Técnicas de depósito químico en fase vapor (PDF) <https://dokumen.tips/documents/tecnicas-de-deposicion-quimica-en-fase-vapor-cvd.html?page=4>
- [54] G. Perrier, R. Philippe, J.P. Dodelet, Growth of semiconductors by the closespaced vapor transport technique: A review, *J. Mater. Res.* 3 (1988) 1031–1042. doi:10.1557/JMR.1988.1031.
- [55] Funch, Christopher & Greenaway, Ann & Boucher, Jason & Weiss, Robert & Welsh, Alex & Aloni, Shaul & Boettcher, Shannon. (2018). Close-Spaced Vapor Transport Reactor for III-V Growth Using HCl as the Transport Agent. *Journal of Crystal Growth*. 506. 10.1016/j.jcrysgro.2018.10.031.

- [56] J.J Cruz. (2020). Obtención de películas de GaN mediante nitruración con amoniaco de películas de GaAs y su caracterización [Tesis de Doctorado]. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [57] Valdez-Torija, E. A., Coyopol, A., García-Salgado, G., Romano-Trujillo, R., Morales-Ruiz, C., Rosendo-Andrés, E., Vásquez-Agustín, M. A., Gracia-Jiménez, J. M., Galeazzi-Isasmendi, R., & Morales-Morales, F. (2023). Study of nitridation effect on structural, morphological, and optical properties of GAAS film growth on silicon substrates via close space vapor Transport Technique. *Crystals*, 13(4), 613. <https://doi.org/10.3390/cryst13040613>
- [58] PDF Card No.: 01-071-4504.
- [59] PDF 00-005-0565
- [60] Z.C. Feng, H.C. Lin, J. Zhao, T.R. Yang, I. Ferguson, Surface and optical properties of AlGaInP films grown on GaAs by metalorganic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, Volume 498, Issues 1–2, 2006, Pages 167-173, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.070>.
- [61] John A. Varriano, M. W. Koch, Glenn E. Kohnke, F. G. Johnson, Gary W. Wicks, "AlGaInP materials grown by elemental-source molecular beam epitaxy," *Proc. SPIE 1788, Sources and Detectors for Fiber Communications*, (16 February 1993); <https://doi.org/10.1117/12.141111>
- [62] Li, J., Zhang, G. Q., & Springerlink (Online Service. (2019). *Light-Emitting Diodes : Materials, Processes, Devices and Applications*. Springer International Publishing.
- [63] Carrillo, D., Para, L., & Rogerio Enriquez. (n.d.). Colores espectrales Procesamiento de señales Tarea de. <https://www-elec.inaoep.mx/~rogerio/Colores%20espectrales.pdf>
- [64] E. Fred Schubert, & Cambridge University Press. (2014). *Light-emitting diodes*. Cambridge University Press.
- [65] Hajime Asahi, Shuichi Emura, Shin-ichi Gonda, Yuichi Kawamura, Hidenao Tanaka; Raman scattering in InGaAlP layers grown by molecular-beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* 15 June 1989; 65 (12): 5007–5011. <https://doi.org/10.1063/1.343173>
- [66] Adachi, S. (2012). *Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors*. Springer Science & Business Media.
- [67] Charless Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons, 1996.
- [68] B.D. Cullity, "Elements of X – ray diffraction", 2a. ed. Addison – Wesley. 1978. Págs. 29 – 32 / 78 – 85.
- [69] Chang Reymond, "Química", 10a. ed., Mac Graw Hill, 2010. Págs. 472 – 481.

- [70] Sears - Zemansky, "Física universitaria", 12a. ed. Addison -Wesley. Tomo II. 2009. Págs. 1250 – 1252.
- [71] J. I. Lanford and A. J. C. Wilson, J. Appl. Crystallography. Vol. 11, pp. 102, 1978.
- [72] Moretón Fernández, Á. (2016). Estudio de la fotoluminiscencia en obleas y células solares de Silicio. Uvadoc.uva.es. <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/17960>
- [73] Avila, A. (2015). 8501-15 FISICOQUIMICA. Rephip.unr.edu.ar. <http://hdl.handle.net/2133/4380>
- [74] Téllez Guerrero, C. A. (2023). Formulaciones fotoluminiscentes para la manufactura de barreras viales a través del proceso de moldeo rotacional. Repositorio.ecci.edu.co. <https://repositorio.ecci.edu.co/handle/001/3368>
- [75] Item 1009/629 | Repositorio INAOE. (2017, October 10). INAOE repositorioinstitucional.mx. <http://inaoe.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1009/629>
- [76] Light-Emitting-Diodes-dot-org home page. (n.d.). Sites.ecse.rpi.edu. <https://sites.ecse.rpi.edu/~schubert/Light-Emitting-Diodes-dot-org/>. Typical emission spectrum of GaInN/ GaN blue, GaInN/GaN green, and AlGaInP/GaAs red LEDs at room temperature (after Toyoda Gosei Corp., 2000).
- [77] Scanning Electron Microscopy And X-Ray Microanalysis. (2018). Springer-Verlag New York.
- [78] Ludwig Reimer, & H Kohl. (2010). Transmission electron microscopy : physics of image formation. Springer.
- [79] Renau-Piqueras, J., & Faura, M. (n.d.). Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido 1.- Introducción. <https://core.ac.uk/download/pdf/61904764.pdf>
- [80] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J. R. (2003). Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0215-9>
- [81] Goldstein, J. I., Press, P., & Al, E. (1992). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis : a text for biologists, materials scientists, and geologists. Plenum Press.
- [82] Wikipedia Contributors. (2019, May 31). Energy-dispersive X-ray spectroscopy. Wikipedia; Wikimedia Foundation. https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy
- [83] Conceptos. (n.d.). MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS-X (XEDS). <https://www.uma.es/sme/nueva/Documentos/EDXS.pdf>

- [84] Figueredo, Nataly & Pino, F. & Martín-Landrove, Miguel & Carrizales, Lila. (2016). Distribución de Dosis de una Fuente de ^{106}Ru con el Código PENELOPE en Braquiterapia Ocular y Validación Mediante TLD 700H en un Modelo Físico Antropomórfico. 10.13140/RG.2.2.12160.64006.
- [85] Bandyopadhyay, A., Bose, S., Waltham, A., London, H., York, N., Paris, O., Diego, S., Francisco, S., & Tokyo, S. (n.d.). Characterization of Biomaterials. <http://www.cityu.edu.hk/phy/appkchu/Publications/2013/13.42.pdf>
- [86] Rene Van Grieken, & Markowicz, A. (2001). Handbook of X-Ray Spectrometry. CRC Press.
- [87] Heinrich, K. F. J., & Newbury, D. (2013). Electron Probe Quantitation. Springer Science & Business Media.
- [88] Otero, Javier & Cano, Vanessa. (2015). Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones. 10.13140/RG.2.1.5015.5362.
- [83] ¿Qué es la espectroscopia Raman? | Soluciones analíticas. (n.d.). <https://scancotec.com/blog/que-es-la-espectroscopia-raman/>
- [89] Cho, Young & Ahn, Sung. (2020). Fabricating a Raman spectrometer using an optical pickup unit and pulsed power. Scientific Reports. 10. 10.1038/s41598-020-68650-7.
- [90] Presentada, T., Cervantes, E., Asesorada, J., Morales, R., Martha, D., & Ovando, A. (n.d.). Análisis de compuestos de vanadio y vidrios a partir del sistema ternario Cu-CdO-V₂O₅. Retrieved September 17, 2023, from <https://www.fcfm.buap.mx/assets/docs/docencia/tesis/fisica/2014/CervantesJuarezErika.pdf>
- [91] Raman, L. (n.d.). Capítulo 1: FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPÍA RAMAN. <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf>
- [92] Salgado, G. G. (1999). Espectroscopía Infrarroja de Películas de Óxido de Silicio obtenidas por CVD a Baja Temperatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [93] Forsythe W and Worthing A G 1916 Phys. Rev. 7 146–85
- [94] Hild J C 2009 Bull. Union Phys. 103 409
- [95] Lide R D 1991-1992 CRC Handbook of Chemistry and Physics 72nd edn (Paris: CRC Press) pp 10–286
- [96] Elert, G. (n.d.). Resistivity of Tungsten - The Physics Factbook. Hypertextbook. <http://hypertextbook.com/facts/2004/DeannaStewart.shtml>