BENEMERITA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA

DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DE LA POLARIZACIÓN DE FOTOLUMINISCENCIA DE ALEACIONES $Ga_xIn_{1-x}P$ CRECIDAS POR EL METODO DE MOVPE

TESIS

QUE PARA TENER EL GRADO DE:

LICENCIADO EN ELECTRÓNICA

PRESENTA:

C. JOSÉ EDUARDO MIRANDA DÍAZ

ASESORA:

DRA. TATIANA PRUTSKIJ

PUEBLA, PUE. DICIEMBRE 2019

ÍNDICE

Resumen ..... *IV*

Introducción *1*

Objetivos **3**

Objetivo general 3

Objetivos específicos 3

Organización de la tesis **4**

I Métodos de obtención y estudio películas epitaxiales *5*

Introducción **5**

1.1 Estructuras cristalinas **6**

1.1.1 Estructura del Diamante 6

1.1.2 Estructura del Sulfuro cúbico de Zinc 7

1.2 Ordenamiento atómico **8**

1.3 Teoría de bandas **9**

1.4 Análisis óptico de semiconductores **12**

1.4.1 Fotoluminiscencia 13

1.4.2 Polarización 14

1.5 Epitaxia **15**

II Medición de espectros *18*

Introducción **18**

2.1 Descripción de muestras **19**

2.2 Instalación experimental de FL **23**

2.3 Proceso de medición **25**

III Análisis y resultados *27*

Introducción **27**

3.1 Resultados de medición **28**

3.2 Análisis de resultados experimentales **36**

3.2.1 Obtención de curva de polarización 36

3.2.3 Comparación con resultados calculados 42

3.3 Discusión de resultados **46**

Conclusiones *47*

Referencias *49*

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. *Vista lateral de las coordenadas de los átomos en la celda unitaria de la estructura cristalina del diamante.* *6*

Figura 2. *Estructura cristalina del diamante.* *6*

Figura 3. *Estructura cristalina del sulfuro cúbico de zinc.* *7*

Figura 4. *Estructura cristalina de la celda unitaria de una aleación de* $Ga_xIn_{1-x}P$ *perfectamente ordenada.* *9*

Figura 5. *Diagrama de banda prohibida directa e indirecta.* *11*

Figura 6. *Dependencia de banda prohibida de compuestos semiconductores III-V con constante de red cristalina.* *11*

Figura 7. *Transiciones radiativas observadas en fotoluminiscencia.* *13*

Figura 8. *Diagrama esquemático de método MOVPE.* *17*

Figura 9. *Espectro de EDS de 489_(100).* *20*

Figura 10. *Espectro de EDS de 489_(111)A.* *21*

Figura 11. *Espectro de EDS de 489_(111)B.* *22*

Figura 12. *Esquema de instalación experimental de FL.* *23*

Figura 13. *Sistema de medición de FL.* *25*

Figura 14. *Espectros de FL de las 3 muestras a 10 K.* *28*

Figura 15. *Espectros de FL de las 3 muestras a 300 K.* *29*

Figura 16. *Espectros de FL de 489_(100) a distintas temperaturas.* *30*

Figura 17. *Espectros de FL de 489_(111)A a distintas temperaturas.* *30*

Figura 18. *Espectros de FL de 489_(111)B a distintas temperaturas.* *31*

Figura 19. *Dependencia con temperatura de la posición del máximo pico de emisión de FL de 489_(100).* *32*

Figura 20. *Dependencia con temperatura de la posición del máximo pico de emisión de FL de 489_(111)A.* *33*

Figura 21. *Dependencia con temperatura de la posición del máximo pico de emisión de FL de 489_(111)B.* *33*

Figura 22. *Espectros de FL de 489_(100) a 10 K con distintas direcciones de polarización.* *34*

Figura 23. *Espectros de FL de 489_(111)A a 10 K con distintas polarizaciones.* *34*

Figura 24. *Espectros de FL de 489_(111)B a 10 K con distintas polarizaciones.* *35*

Figura 25. *Dependencias angulares de la emisión de FL de 489_(111)A a cada temperatura. 37*

Figura 26. *Dependencias angulares de 489_(111)B a cada temperatura. 38*

Figura 27. *Dependencias angulares de 489_(100) a cada temperatura.....39*

Figura 28. *Curva de polarización de emisión de FL de 489_(100).....40*

Figura 29. *Comportamiento de la posición del pico de emisión con temperatura. 41*

Figura 30. *Dependencia de la banda prohibida con la concentración de Ga de una aleación no ordenada de* $Ga_xIn_{1-x}P$ *a 300 K.....43*

Figura 31. *Dependencia angular de la emisión de FL calculada de 489_(100) a 300 K.....44*

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 *Resultados obtenidos del espectro de EDS de 489_(100). 20*

Tabla 2 *Resultados obtenidos del espectro de EDS de 489_(111)A. 21*

Tabla 3 *Resultados obtenidos del espectro de EDS de 489_(111)B. 22*

Tabla 4 *Concentraciones atómicas de las 3 muestras. 44*

RESUMEN

En este trabajo de investigación se estudia la dependencia con la temperatura de la emisión de fotoluminiscencia de 3 películas epitaxiales de $Ga_xIn_{1-x}P$ crecidas en el mismo proceso de MOVPE sobre sustratos de GaAs con distintas orientaciones cristalinas.

Los espectros de emisión fueron medidos en el Centro de Fisicoquímica de Materiales del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) utilizando una instalación típica de Fotoluminiscencia.

Dentro de este estudio fueron analizados espectros de emisión de fotoluminiscencia, la polarización de esta emisión, la dependencia con la temperatura, entre otras cosas.

Se analizaron los espectros medidos y los resultados fueron comparados con cálculos realizados por un programa hecho para estudiar la polarización de la emisión de fotoluminiscencia de películas epitaxiales.

INTRODUCCIÓN

El estudio de semiconductores ha reinado en las líneas de investigación de nuevos materiales durante las últimas 5 décadas debido a los avances tecnológicos que se han logrado con ellos. El entendimiento de sus propiedades eléctricas y ópticas ha dado pie al desarrollo de dispositivos cada vez más sofisticados que en épocas anteriores solo podían pertenecer a la ficción.

Los materiales semiconductores compuestos han adquirido una importancia particular en el área de la microelectrónica debido a sus numerosas aplicaciones en dispositivos tales como en LED´s, fotodiodos, transistores de alta frecuencia, celdas solares, entre otras [1]. Dentro de estos materiales se encuentra la aleación ternaria semiconductora de $Ga_xIn_{1-x}P$, la cual desempeña un papel importante en el desarrollo de varios dispositivos electrónicos.

El primer encuentro que tuvieron los dispositivos que utilizan la aleación ternaria semiconductora de $Ga_xIn_{1-x}P$ con una aplicación en la industria fue a principios de siglo en la empresa Motorola, la cual desarrolló procesadores de transistores bipolares de hetero-unión (HBT) de $Ga_xIn_{1-x}P$. Estos transistores de alta frecuencia son usados en amplificadores de RF de alto rendimiento y banda ancha, diseñados para comunicaciones inalámbricas y sistemas de televisión por cable [2].

Otro ejemplo de aplicación de la aleación de $Ga_xIn_{1-x}P$ es en la elaboración de celdas solares. En las últimas décadas se han desarrollado celdas solares basadas en nuevos materiales semiconductores, tales como, bandas intermedias, puntos cuánticos, portadores excitados, celdas termoeléctricas, entre otras, denominadas celdas solares de tercera generación, dentro de esta clasificación se encuentra un tipo de celdas que presentan una alta eficiencia y resistencia al daño por radiación denominadas celdas solares tipo tándem [3].

En particular, las celdas tándem basadas en semiconductores compuestos III-V representan el estado del arte de la tecnología solar fotovoltaica (por ejemplo: GaInP/GaInAs/Ge o GaInP/GaAs/Ge), pues estas celdas han obtenido eficiencias de conversión cercanas a 50% [3].

Es difícil hablar sobre aleaciones ternarias semiconductoras sin mencionar el crecimiento epitaxial o epitaxia. La epitaxia es el crecimiento de una película monocristalina sobre un sustrato con el que comparte constante de red. Uno de los métodos de obtener la aleación ternaria de $Ga_xIn_{1-x}P$ es la epitaxia metal-orgánica en fase de vapor (MOVPE por sus siglas en inglés), este método tiene como objetivo producir películas semiconductoras monocristalinas por la reacción química de moléculas en fase gaseosa sobre un sustrato calentado [4].

Como se mencionó antes, los semiconductores han liderado las líneas de investigación durante las últimas décadas y uno de los métodos de estudiar un semiconductor es mediante su absorción y emisión de luz, este fenómeno se llama fotoluminiscencia (FL).

Al hacer incidir luz en un material, pueden ocurrir los fenómenos de absorción y transmisión. La absorción tiene lugar cuando la energía de un fotón es captada por otra partícula. Esta energía, al ser absorbida, puede ser reemitida (transmitida) o transformada en otro tipo de energía, como calor o energía eléctrica [5].

En el presente trabajo se estudia la influencia entre la temperatura y la emisión de fotoluminiscencia de 3 películas epitaxiales de $Ga_xIn_{1-x}P$ crecidas sobre sustratos de GaAs cortados en los planos cristalinos expresados en índices de Miller como (100) y (111).

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Mediante un estudio teórico-experimental de la dependencia con la temperatura de características ópticas principales de la fotoluminiscencia, conocer la composición química y la estructura interna de la aleación ternaria semiconductora $Ga_xIn_{1-x}P$.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Medir espectros de fotoluminiscencia de 3 películas epitaxiales de $Ga_xIn_{1-x}P$ crecidas en el mismo proceso de MOVPE sobre distintos sustratos.
- Determinar la homogeneidad de la muestra midiendo su emisión de fotoluminiscencia en distintos puntos de su superficie.
- Medir la polarización de la emisión de fotoluminiscencia de estas muestras.
- Determinar la dependencia de la polarización con la temperatura.
- Realizar mediciones de fotoluminiscencia en distintas temperaturas.
- Realizar un análisis de los datos obtenidos comparándolos con los resultados de cálculos.

ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

Esta tesis está organizada de la siguiente manera:

Introducción: da una visión general de la importancia del estudio de la aleación semiconductora de $Ga_xIn_{1-x}P$. Después menciona sus principales aplicaciones, uno de sus métodos de obtención y un método de estudiar estas películas. Finalmente enlista los objetivos de este trabajo de tesis.

Capítulo 1: introduce los principales aspectos teóricos relacionados con las películas epitaxiales de $Ga_xIn_{1-x}P$, tales como, estructuras cristalinas, ordenamiento atómico, semiconductores directos e indirectos y fotoluminiscencia.

Capítulo 2: describe las muestras estudiadas en este trabajo, así como la instalación utilizada para la obtención de sus espectros de emisión de fotoluminiscencia y como es que funciona.

Capítulo 3: muestra, analiza y discute los resultados de las mediciones para poder compararlos con los resultados calculados por un programa especializado.

Finalmente se presentan las conclusiones de este trabajo.

I

MÉTODOS DE OBTENCIÓN Y ESTUDIO PELÍCULAS EPITAXIALES

INTRODUCCIÓN

El crecimiento epitaxial es un proceso de fabricación de circuitos integrados. Estos circuitos están presentes en los dispositivos que utilizamos a diario, algunos ejemplos son teléfonos celulares, computadoras, juguetes, entre muchos otros.

En este capítulo se dará una breve descripción de los conceptos relacionados con películas epitaxiales. Debido a que el estudio de semiconductores es muy extenso nos limitaremos a describir los temas que nos parecen más relevantes.

.

1.1 ESTRUCTURAS CRISTALINAS

1.1.1 ESTRUCTURA DEL DIAMANTE

Esta es la misma estructura que la de los semiconductores silicio y germanio, y es similar a la estructura de varios compuestos binarios semiconductores importantes. La red cristalina del diamante es una red cubica centrada en las caras. Su celda primitiva tiene 2 átomos idénticos ubicados en las coordenadas (0,0,0) y $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ asociadas con cada punto de la red cubica centrada en las caras, como se muestra en la figura 1.

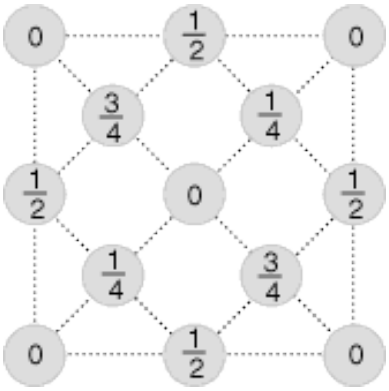

Figura 1. Vista lateral de las coordenadas de los átomos en la celda unitaria de la estructura cristalina del diamante.

La estructura de diamante puede ser vista como 2 redes cubicas centradas en las caras desplazadas una de otra por una cuarta parte de la diagonal del cubo de la red mayor [6]. Vista en forma tridimensional tiene una unión tetraédrica, como se muestra en la figura 2.

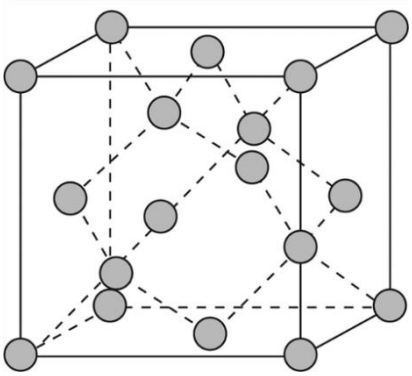

Figura 2. Estructura cristalina del diamante.

1.1.2 Estructura del Sulfuro cúbico de Zinc

Esta estructura, mejor conocida como esfalerita o simplemente blenda de zinc (ZnS), tiene la misma celda primitiva que la estructura de diamante, con la diferencia de que en la blenda de zinc una de las redes cubicas centradas en las caras está conformada por átomos de zinc (Zn) y la otra red está conformada por átomos de azufre (S) como se ve en la figura 3. Las coordenadas de los átomos de Zn son (0,0,0), $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ y $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$; las coordenadas de los átomos de S son $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4})$ y $(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4})$ [6].

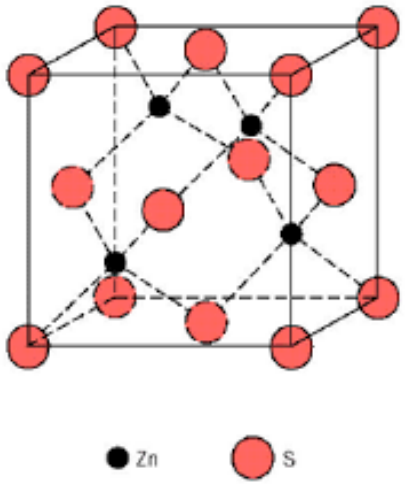

Figura 3. Estructura cristalina del sulfuro cúbico de zinc.

Se mencionan estas estructuras cristalinas debido a que el objeto de estudio del presente trabajo, la aleación ternaria $Ga_xIn_{1-x}P$, tiene una estructura cristalina igual a la del ZnS. En el caso del $Ga_xIn_{1-x}P$, cada subred de la celda primitiva está conformada por átomos del mismo grupo, una subred formada por átomos del grupo III y la otra formada por átomos del grupo V [7].

1.2 ORDENAMIENTO ATÓMICO

Cómo ya se mencionó, las muestras que se estudian en este trabajo de tesis son aleaciones ternarias semiconductoras. Una aleación es una combinación de propiedades metálicas que está conformada de dos o más compuestos binarios, en este caso el GaP y el InP.

Se dice que una aleación está ordenada cuando los átomos de diferentes elementos no están distribuidos al azar en su subred, sino que tienen una organización ordenada formando una super red [8].

En el caso de la aleación ternaria $Ga_xIn_{1-x}P$ su estructura ordenada consiste en una secuencia de planos de $(Ga_{x+\eta/2}In_{1-x-\eta/2})$ y $(Ga_{x-\eta/2}In_{1-x+\eta/2})$, intercalados entre planos de átomos de P. Estos planos están ubicados a lo largo de [111], este tipo de ordenamiento se conoce como CuPt.

Para describir esto de forma cuantitativa se utiliza el parámetro de ordenamiento η, el cual es un número que nos indica la cantidad excesiva de los elementos pertenecientes al grupo 3 en su respectivo plano. De este modo η=0 corresponde a una aleación aleatoria y $\eta = 1$ a una aleación perfectamente ordenada [9-10].

El parámetro de ordenamiento es calculado utilizando la posición del pico de emisión de FL a 300K, y la reducción relativa de la banda prohibida de la aleación aleatoria con la aleación ordenada, esto se expresa en la siguiente ecuación tomada de [10]:

$$\eta = \sqrt{\frac{\Delta E_O}{471\ meV}} \qquad (1)$$

Donde:

- ΔE_O es la reducción relativa de la banda prohibida.
- 471 meV es la diferencia de energía entre el valor de la banda prohibida de la aleación aleatoria y el de la aleación totalmente ordenada.

En el caso de la aleación estudiada en este trabajo, se encontró que el parámetro de ordenamiento es de $\eta = 0.42$ para la muestra 489_(100).

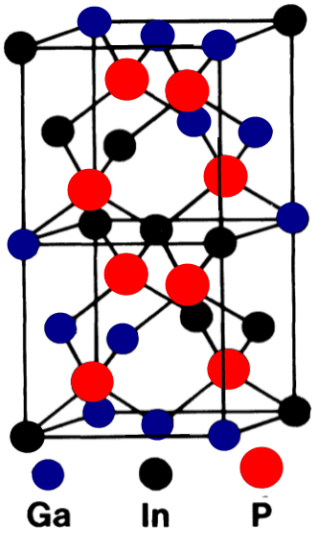

Figura 4. Estructura cristalina de la celda unitaria de una aleación de $Ga_xIn_{1-x}P$ perfectamente ordenada.

Durante mucho tiempo nunca se consideró que la formación de aleaciones semiconductoras podría dar lugar a arreglos atómicamente ordenados [11-12]. Sin embargo, en 1987 se observó que aleaciones semiconductoras con el mismo contenido atómico tenían distintos valores de banda prohibida, posteriormente se observaron por primera vez, mediante microscopía electrónica de transmisión, reflexiones de super estructura con una alta densidad para celdas de la red cristalina de $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ crecida por MOVPE un sustrato de GaAs [13-16] (figura 4).

Una de las consecuencias que tiene el ordenamiento atómico es el cambio de la celda unitaria. El ordenamiento provoca un cambio en la estructura de la celda modificando su simetría cubica. Se ha observado que el cambio en la simetría cubica debido al ordenamiento atómico tiene como consecuencia la polarización de la emisión de FL de ese material [17-19].

1.3 TEORÍA DE BANDAS

En física de estado sólido la teoría de bandas describe la estructura electrónica de un material como una estructura de bandas electrónicas, o estructura de bandas de energía. En esta teoría, se considera el enlace metálico como un caso extremo del enlace covalente, en el que los electrones de valencia son compartidos de forma conjunta y simultánea por todos los cationes.

Desaparecen los orbitales atómicos y se forman orbitales moleculares con energías similares, tan próximas entre ellas que todos en conjunto ocupan lo que se denomina una banda de energía.

Existen distintas bandas de energía, en este trabajo solo se mencionarán 2:

- Banda de valencia: está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos.
- Banda de conducción: está ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos.

En un material conductor la banda de conducción y la banda de valencia se superponen permitiendo así que los electrones puedan saltar entre bandas sin ningún impedimento, sin embargo, en algunos materiales la banda de conducción y la banda de valencia no están superpuestas, sino que hay una separación entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia, a esta separación se le llama la banda prohibida.

En los materiales aislantes la banda de conducción y la de valencia están demasiado separadas, es decir, su banda prohibida es demasiado grande (arriba de 5 eV) y los electrones no logran saltar a la banda de conducción. Sin embargo, existen materiales en los que la banda prohibida no es tan grande y bajo ciertas circunstancias los electrones pueden pasar de la banda de valencia a la banda de conducción, estos materiales son los semiconductores.

La banda prohibida constituye una de las características más importantes para estudiar un semiconductor, esta banda puede clasificarse como directa e indirecta.

Se dice que una banda prohibida es directa cuando el momento de los electrones y huecos no cambia al pasar de la banda de conducción a la banda de valencia. Visto gráficamente en la figura 5, cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción coinciden en el mismo valor de k (el momento del electrón) se dice que la banda prohibida es directa [figura 5 (a)].

En cambio, si el valor de *k* es diferente entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, se dice que la banda prohibida es indirecta [figura 5 (b]) [20].

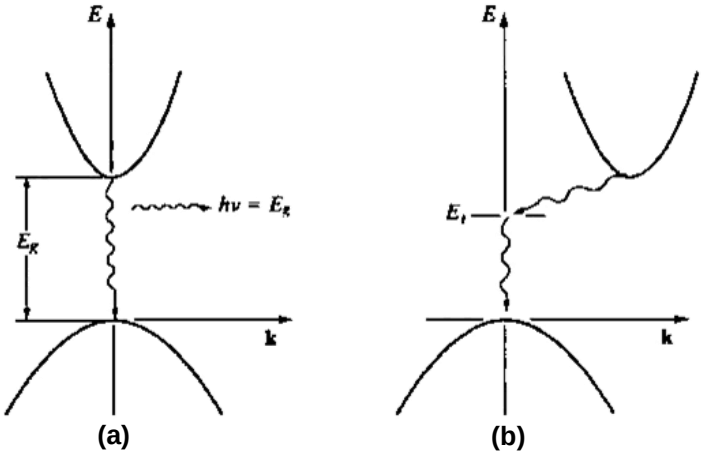

Figura 5. Diagrama de banda prohibida directa e indirecta.

Como ya se mencionó, la banda prohibida es una de las características más importantes de un semiconductor, por lo que resulta necesario conocer esta característica en la aleación $Ga_xIn_{1-x}P$. En la figura 6, tomada de [21], se muestra la banda prohibida de diferentes aleaciones en función de su constante de red.

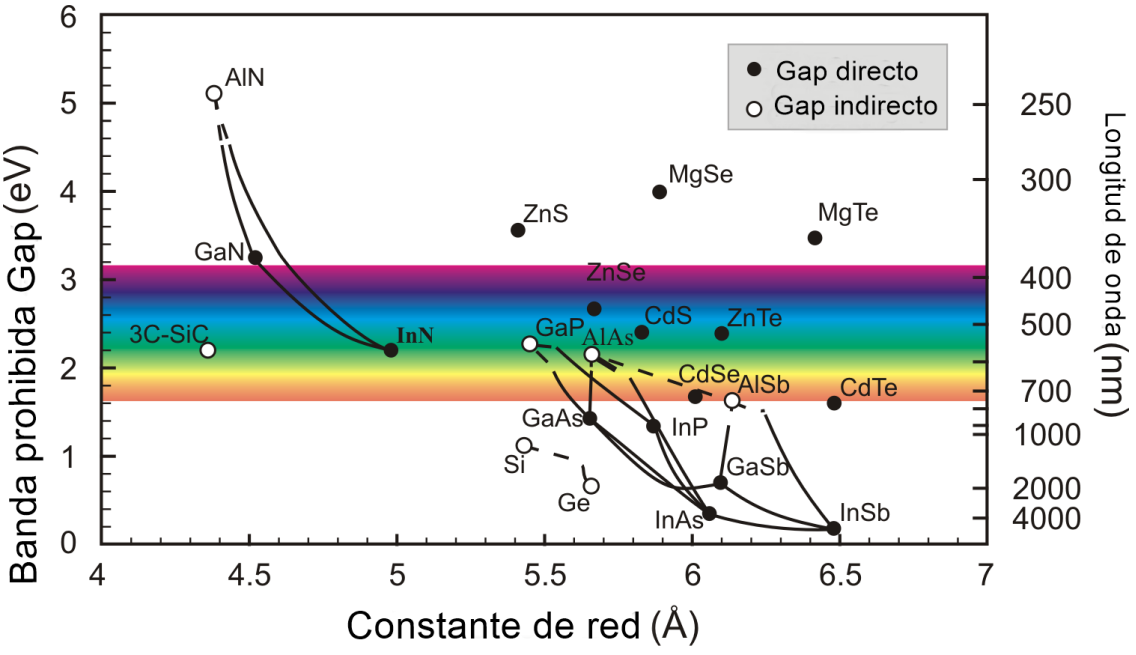

Figura 6. Dependencia de banda prohibida de compuestos semiconductores III-V con constante de red cristalina.

El compuesto estudiado en el presente trabajo es una aleación de GaP y InP, es decir, en el caso de que el compuesto sea $GaIn\,P_2$ su banda prohibida se encontraría a la mitad de la línea entre estos 2 compuestos binarios, donde el $Ga_xIn_{1-x}P$ coincide con el GaAs en su valor de constante de red, aproximadamente 5.65 Å. Es debido a esto que el GaAs puede utilizarse como sustrato para las películas epitaxiales de $Ga_xIn_{1-x}P$ cuya concentración atómica sea cercana a $Ga_{0.5}In_{0.5}P$.

En la figura 6 puede observarse también que el valor de constante de red donde coinciden el GaAs y la línea entre GaP y InP representa un semiconductor de gap directo. Esta propiedad de la banda prohibida en la aleación $Ga_xIn_{1-x}P$ depende de la concentración de GaP y InP.

1.4 ANÁLISIS ÓPTICO DE SEMICONDUCTORES

La luz emitida por un material nos brinda información muy importante sobre sus características estructurales, a esta luz se le conoce como luminiscencia, para que un material emita luz es necesario excitarlo de alguna manera.

La luminiscencia se puede clasificar por su duración al terminar la excitación. Si la luminiscencia del material se mantiene mientras es excitado y tiene un decaimiento rápido, es decir, deja de emitir casi al instante en que deja de ser excitado, se clasifica como fluorescencia, mientras que, si este decaimiento en la luminiscencia no es casi instantáneo, sino que tarda un tiempo, puede ser minutos u horas dependiendo del material, se clasifica como fosforescencia.

Otra forma de clasificar la luminiscencia es por el tipo de excitación. Existen la electroluminiscencia, donde la fuente de excitación es corriente eléctrica, la incandescencia, donde la materia se excita térmicamente, la quimioluminiscencia, donde la emisión de luz se da por medio de reacciones químicas, entre otras [22].

En este trabajo nos enfocaremos en el fenómeno de FL, donde la fuente de excitación son fotones, es decir, hacer incidir luz sobre un material para que este emita luz.

1.4.1 FOTOLUMINISCENCIA

Cuando se hace incidir luz en un semiconductor suceden los fenómenos de absorción y transmisión. De estos fenómenos ópticos se obtiene información sobre las estructuras de bandas de energía y los procesos electrónicos de un semiconductor.

Uno de los métodos para caracterizar películas epitaxiales es mediante su absorción y emisión de luz, es decir, mediante FL. Este fenómeno es explicado por transiciones energéticas de pares electrón-hueco debido a una recombinación radiativa, es decir, un electrón de la banda de conducción recombina con un hueco en la banda de valencia, liberando un fotón. Las transiciones radiativas pueden incluir transiciones entre estados que se encuentran dentro de la banda prohibida, como pueden ser donadores y aceptores.

La energía del fotón emitido depende del proceso de recombinación, las recombinaciones radiativas observadas en fotoluminiscencia se muestran en la figura 7 tomada de [23].

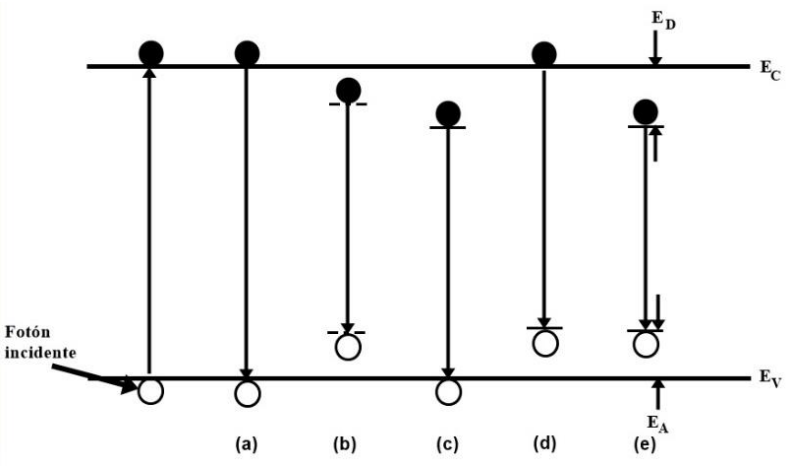

Figura 7. Transiciones radiativas observadas en fotoluminiscencia.

El primero de los procesos de recombinación es el de banda-banda [figura 7 (a)], este es el más común a temperatura ambiente, pero es muy raro observarlo a bajas temperaturas.

Cuando un fotón genera un par electrón-hueco, una interacción coulombiana puede llevar a la formación de un estado excitado en el cual un electrón y un hueco permanecen ligados, este estado excitado se conoce como excitón libre (FE). Este es el segundo proceso de recombinación radiativa [figura 7 (b)], la energía del fotón es ligeramente menor que la energía de la banda prohibida. El tercer proceso de recombinación se da cuando un hueco libre interactúa con un electrón en un donador neutro [figura 7 (c)] para formar un ion de excitón cargado positivamente, o un excitón ligado.

El cuarto proceso es similar, un electrón libre se recombina con un hueco en un aceptor neutro [figura 7 (d)]. Otra transición radiativa observada en fotoluminiscencia se da cuando un electrón en un donador neutro se recombina con un hueco en un aceptor neutro [figura 7 (e)], a esto se le conoce como transición donador-aceptor (D-A) [23].

1.4.2 POLARIZACIÓN

Ya se dijo que una de las maneras de conocer las características de un semiconductor es analizando la luz que este emite bajo ciertas circunstancias. El análisis de la luz consiste en conocer su longitud de onda, su intensidad y su polarización.

La polarización es un fenómeno que puede presentarse en las ondas transversales, sucede cuando el campo eléctrico de la onda oscila en una dirección determinada, es decir, se dice que la luz está polarizada si conocemos la dirección de su campo eléctrico.

Entre la luz no polarizada y la luz totalmente polarizada, los casos ideales, existen casos intermedios, es decir, luz parcialmente polarizada. Esta puede visualizarse como la suma de una luz totalmente polarizada y la luz no polarizada. Para caracterizar esta polarización se utiliza el grado de polarización, una razón que nos indica qué tanto la luz está polarizada.

1.5 EPITAXIA

El crecimiento epitaxial es un método de fabricación de dispositivos electrónicos. Por ejemplo, circuitos integrados, transistores bipolares de hetero-unión (HBT) y transistores de efecto de campo de hetero-unión (HFET), celdas solares de nueva generación [2-3], dispositivos de alta frecuencia, entre otros están basados en aleaciones de compuestos semiconductores III-V [24-25]. Sobre de una cara de un material semiconductor (sustrato) se hace crecer una película epitaxial con la misma estructura cristalina.

Mediante la epitaxia se puede controlar de forma muy precisa el nivel de impurezas en el semiconductor. La epitaxia puede clasificarse de más de una forma, una de ellas es según el material que vamos a crecer sobre el sustrato.

Si el material que vamos a depositar es el mismo que el sustrato se le conoce como homoepitaxia. Si el material que se planea depositar es diferente que el sustrato se está hablando de heteroepitaxia.

Otra forma de clasificar el crecimiento epitaxial es dependiendo de la forma de transportar el material a crecer desde la fuente hasta el sustrato. Dentro de esta clasificación existen 3 métodos principales de epitaxia, epitaxia por fase liquida (LPE), epitaxia por haces moleculares (MBE) y epitaxia en fase de vapor (VPE).

El método de epitaxia metal-orgánica en fase de vapor (MOVPE por sus siglas en inglés), el cual es un caso especial de VPE. El método MOVPE tiene como objetivo producir películas semiconductoras monocristalinas por la reacción química de moléculas en fase gaseosa sobre un sustrato calentado.

Este método utiliza como fuente organometales (por ejemplo, Ga, In, Al, etc.), hidruros (por ejemplo, AsH_3) y otras fuentes de gas. El proceso consiste en una deposición de los reactivos a lo largo de la superficie del sustrato donde reaccionan dando como resultado un crecimiento epitaxial.

El método MOVPE requiere de un gas portador, generalmente hidrógeno (H), para transportar los materiales reactivos a lo largo de la superficie del sustrato. Esta técnica es la más común en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos debido a que presenta varias ventajas como uso de sustratos con mayor diámetro, alta calidad cristalina y mayor rentabilidad [26-27].

La deposición toma lugar en una cámara de crecimiento, dentro de esta cámara se encuentra el sustrato colocado sobre un bote hecho usualmente de grafito. La deposición ocurre sobre las superficies calientes dentro de la cámara, es decir, el sustrato, el bote de grafito y las paredes del reactor.

El diseño del reactor es importante debido a su fuerte influencia sobre la uniformidad de la deposición. Los reactores horizontales, son adecuados para instalaciones tecnológicas en los cuales se requiere sólo un área limitada del sustrato. Los sistemas comerciales pueden contener hasta 50 sustratos de dos pulgadas de diámetro [28].

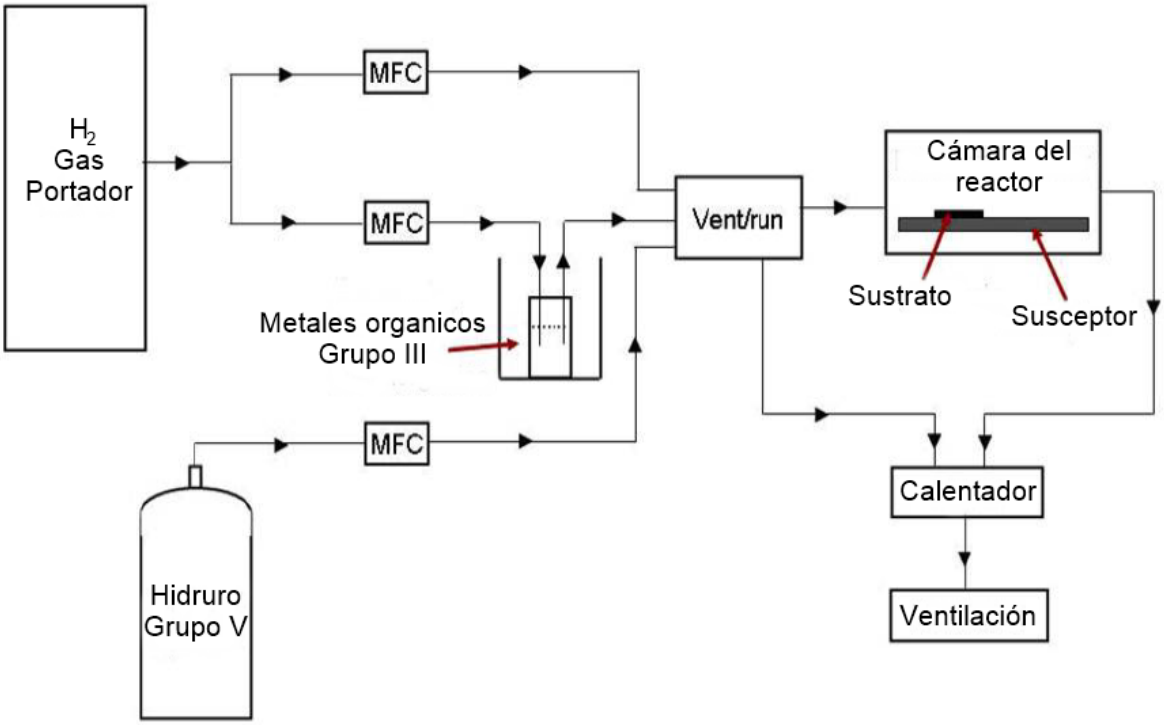

Figura 8. Diagrama esquemático de método MOVPE.

La figura 8, tomada de [29], muestra el diagrama esquemático de un sistema de MOVPE, donde el sustrato está colocado sobre un bote de grafito. Los materiales son transportados por el gas de hidrógeno a la cámara del reactor donde el gas formará un flujo lamiar a lo largo de la superficie del sustrato. El flujo de los gases es regulado mediante controladores de flujo de masa (MFC por sus siglas en inglés) y los materiales que no reaccionaron son desechados.

II

MEDICIÓN DE ESPECTROS

INTRODUCCIÓN

La FL es una técnica de estudio de la calidad cristalina y de las propiedades ópticas de un semiconductor, para llevar a cabo el análisis de su emisión de luz. La posición del máximo del pico emisión de FL, frecuentemente se asocia con la transición banda-banda y se interpreta como correspondiente al valor de la banda prohibida (gap).

En este capítulo se describe una instalación experimental de FL, así como el procedimiento que se siguió para obtener los espectros de emisión de FL de las películas de $Ga_xIn_{1-x}P$.

2.1 DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS

Las películas epitaxiales estudiadas en este trabajo de tesis fueron crecidas en el mismo proceso de MOVPE sobre sustratos de GaAs con distintas orientaciones cristalinas a 600 °C durante 30 minutos. Estas películas son cristales rectangulares que se etiquetan con el número de crecimiento, en este caso 489, seguido del plano en el que fueron crecidas, es decir, (100) y (111) A y B. El crecimiento de estas películas se llevó a cabo en el Instituto de Materiales para Electrónica y Magnetismo (IMEM), en Parma, Italia.

Se midieron además las concentraciones atómicas de las películas en la Universidad de Notre Dame, Estados Unidos. Para esto se utilizó la espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés). Esta técnica utiliza el espectro de rayos X emitido por una muestra bombardeada con un haz de electrones [30-31].

Las figuras 9-11 muestran los espectros de EDS de las muestras utilizadas en este trabajo. Para medir estos espectros se utilizó un haz de electrones de 7 kV. Se decidió no utilizar un mayor voltaje debido a que entre más energía tengan los electrones, más profundo penetran en la muestra y esto podría llevar a la excitación no solo de la película epitaxial de $Ga_xIn_{1-x}P$ sino también del sustrato. Los resultados del análisis cuantitativo de cada espectro, es decir, las concentraciones atómicas, su grado de error, etc. se obtuvieron mediante software en la instalación de la universidad de Notre Dame, estos datos se muestran en las tablas correspondientes.

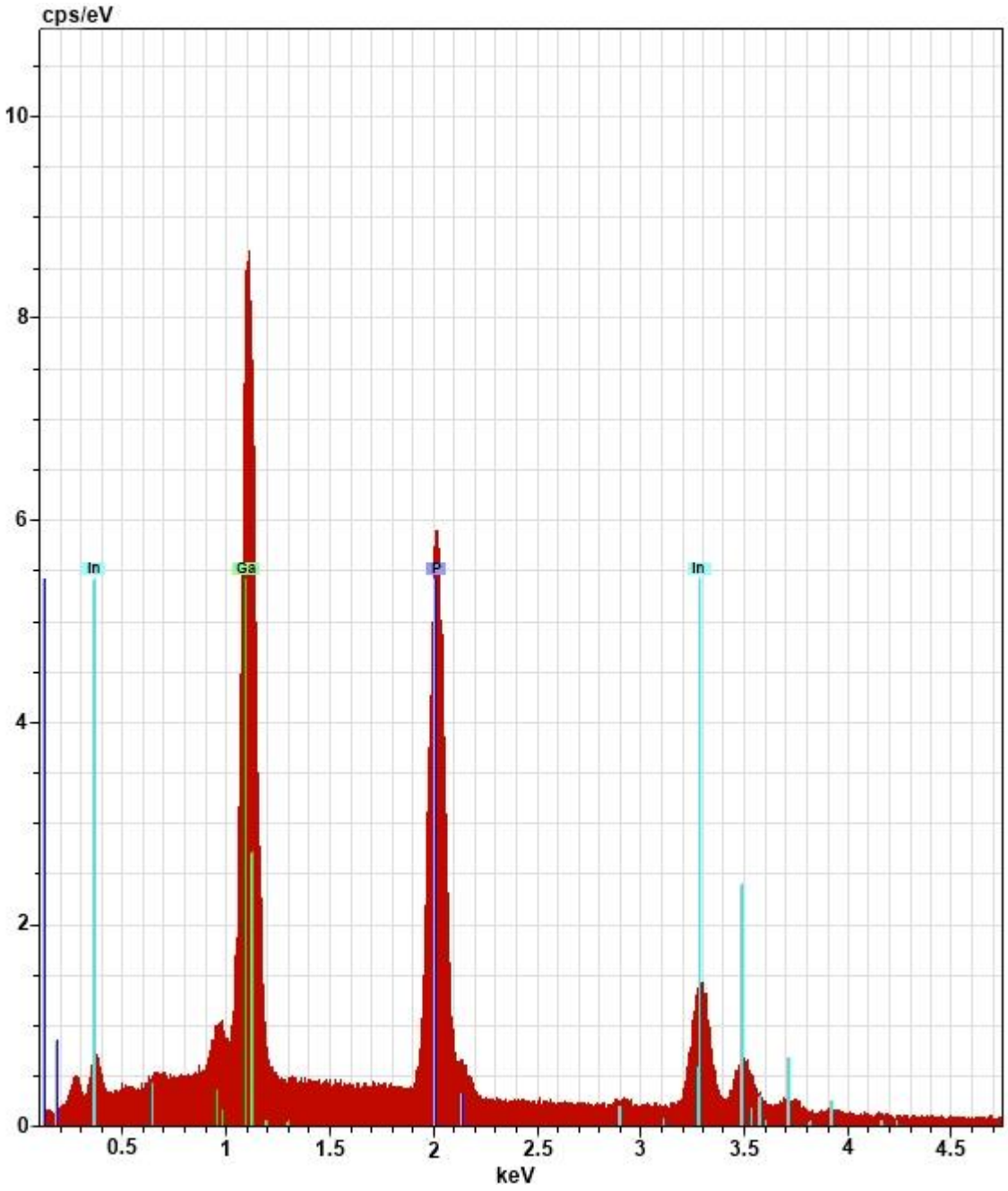

Figura 9. Espectro de EDS de 489_(100).

Tabla 1. Resultados obtenidos del espectro de EDS de 489_(100).

Elemento	*No. atómico*	*Series*	*Con. No norm. (wt.%)*	*Con. norm. (wt.%)*	*Con. Atom. (at.%)*	*Error (%)*
P	15	K-series	22.65	23.86	47.18	0.9
Ga	31	L-series	33.59	35.68	31.08	1.9
In	49	L-series	38.69	40.75	21.74	1.7
	Total:		94.93	100.00	100.00	

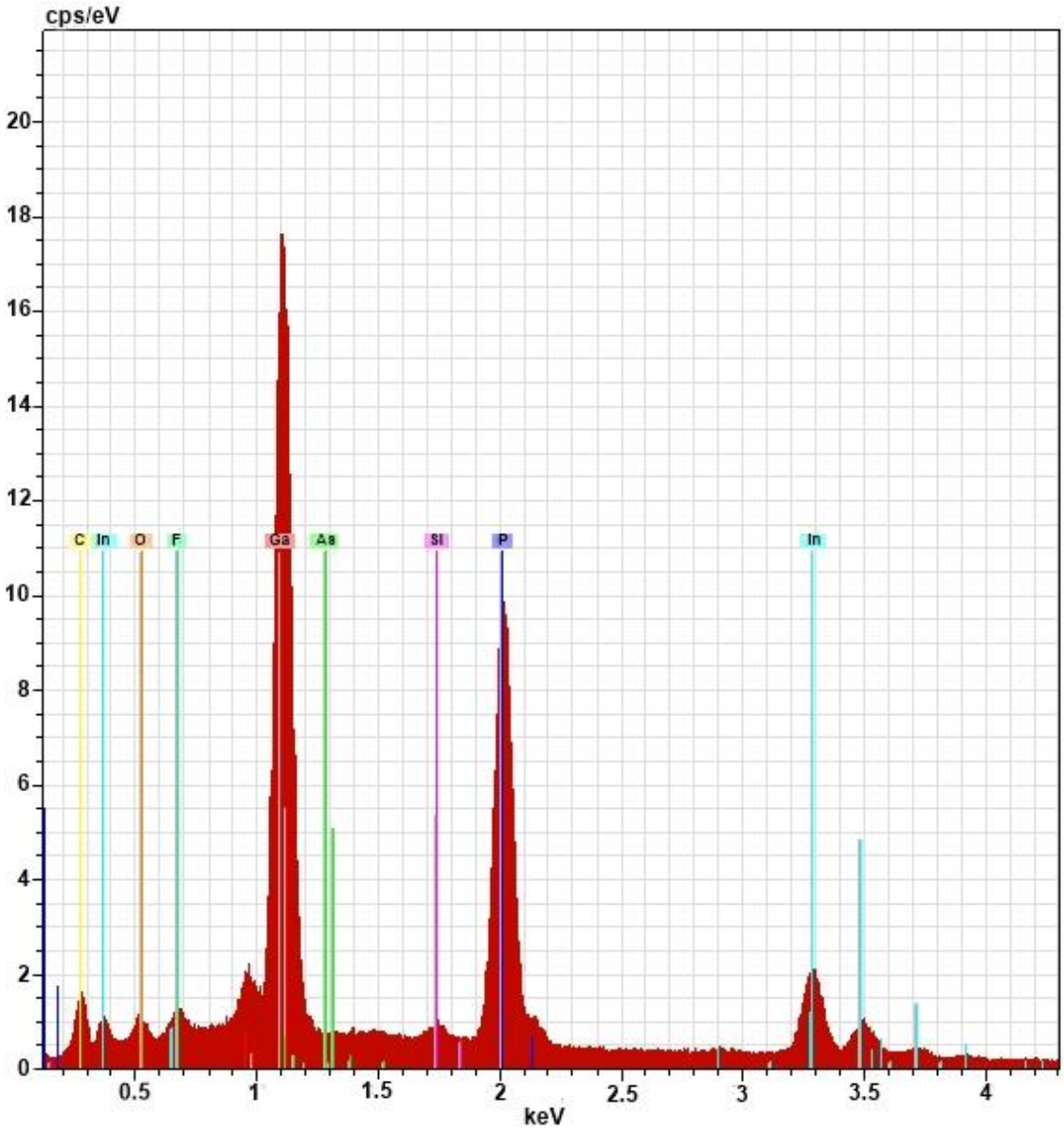

Figura 10. Espectro de EDS de 489_(111)A.

Tabla 2. Resultados obtenidos del espectro de EDS de 489_(111)A.

Elemento	*No. atómico*	*Series*	*Con. No norm. (wt.%)*	*Con. norm. (wt.%)*	*Con. Atom. (at.%)*	*Error (%)*
C	6	K-series	0.9	0.91	4.17	0.2
O	8	K-series	0.62	0.62	2.14	0.1
F	9	K-series	0.7	0.68	1.96	0.1
Si	14	K-series	1.17	1.18	2.31	0.1
P	15	K-series	23.22	23.48	41.58	1.0
Ga	31	L-series	40.68	41.13	32.35	2.3
As	33	L-series	0.87	0.88	0.64	0.1
In	49	L-series	30.78	31.12	14.86	1.3
	Total:		98.91	100.00	100.00	

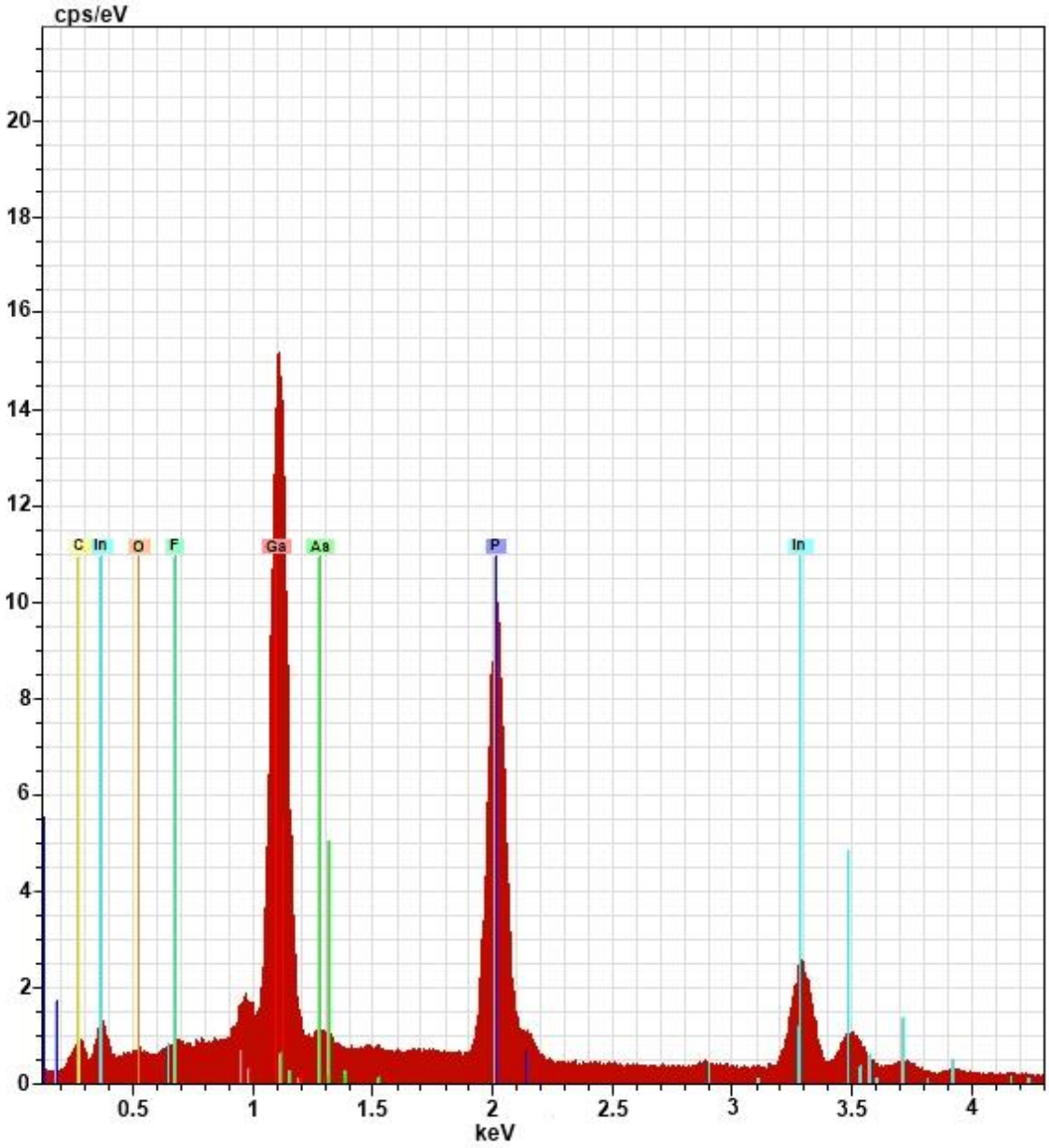

Figura 11. Espectro de EDS de 489_(111)B.

Tabla 3. Resultados obtenidos del espectro de EDS de 489_(111)B.

Elemento	*No. atómico*	*Series*	*Con. No norm. (wt.%)*	*Con. norm. (wt.%)*	*Con. Atom. (at.%)*	*Error (%)*
C	6	K-series	0.92	0.92	4.46	0.2
O	8	K-series	0.62	0.62	2.26	0.1
F	9	K-series	0.54	0.55	1.67	0.1
P	15	K-series	21.97	22.11	41.44	0.9
Ga	31	L-series	35.34	35.34	29.42	2.0
As	33	L-series	1.14	1.14	0.89	0.1
In	49	L-series	39.31	19.87	19.87	1.7
	Total:		99.34	100.00	100.00	

En las figuras 9-11 se observa que los espectros de EDS tienen 2 picos que corresponden al In, esto se debe a las transiciones entre niveles de energía que realizan los electrones en los átomos de indio consecuencia de sus interacciones con los electrones del haz incidente. Es necesario mencionar que esto sucede con todos los demás elementos, en el espectro de EDS no son visibles debido a la energía del haz incidente. Se puede observar también que para las muestras 489_(111) A y B se detectó cierta concentración de As, esto se debe a que parte de la emisión de rayos X que se detectó no pertenecía a la película epitaxial de $Ga_xIn_{1-x}P$ sino al sustrato. Esto significa que una parte de la concentración de Ga que se detectó no corresponde a la película epitaxial. Esta pequeña detección del sustrato tiene como consecuencia el que se deba restar la concentración de As a la concentración de Ga para tener la concentración correcta de los elementos pertenecientes a la película de $Ga_xIn_{1-x}P$.

2.2 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL DE FL

En la figura 12 se muestra el esquema de la instalación de medición de FL empleada en este trabajo de tesis. La muestra, cuya emisión se desea medir es colocada en un criostato de ciclo cerrado y enfriada hasta temperaturas muy bajas (aproximadamente 10 K).

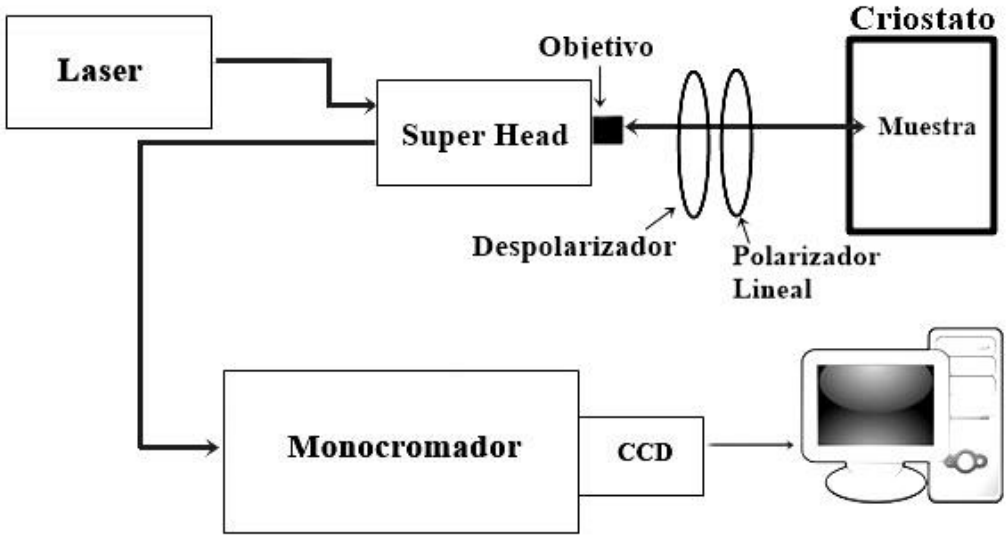

Figura 12. Esquema de instalación experimental de FL.

Como fuente de excitación se utiliza un láser de estado sólido de 532 nm de longitud de onda con potencia regulable, la luz de este láser es guiada hacia el Super Head, el cual sostiene el objetivo. El propósito del objetivo es concentrar el haz de luz excitante y al mismo tiempo colectar luminiscencia proveniente de la muestra. Antes de llegar a la muestra, la luz del láser atraviesa un despolarizador seguido de un polarizador lineal. Al atravesar el despolarizador la luz del láser pierde cualquier polarización que pueda tener, al atravesar el polarizador lineal, esta luz se polariza paralelamente al eje de transmisión del polarizador.

Es importante mencionar que en este proceso de polarización y despolarización la intensidad de la luz decae aproximadamente 10 veces. Esto ocasiona que para algunas mediciones sea imposible analizar la polarización debido a que la emisión de la película epitaxial poseerá muy poca intensidad y un alto ruido en su señal.

La luz del láser incide sobre la muestra ocasionando la emisión de FL. La muestra emite luz y esta luz atraviesa el polarizador lineal y el despolarizador.

El polarizador lineal transmite únicamente la luz que este polarizada paralelamente con su eje de transmisión. Por su parte el despolarizador quita la polarización de esta luz, esto debido a que el dispositivo que sigue a continuación es el monocromador, y este en su interior contiene una rejilla de difracción el cual también es un dispositivo polarizador. Si la luz no se despolariza antes de entrar al monocromador, entonces se estaría analizando luz con más de una polarización lo que significa que los espectros de emisión de FL serán incorrectos.

La luz, ya no polarizada, proveniente de la muestra es guiada hasta la rendija de entrada del monocromador donde es colimada para ser enviada con cierto ángulo de incidencia a la superficie de la rejilla de difracción. Luego la luz es guiada hacia la entrada al detector CCD enfriado por nitrógeno líquido.

El detector CCD, mediante una matriz de fotodiodos, transforma la luz proveniente del monocromador en una señal eléctrica que será procesada por la computadora para obtener el espectro de FL.

En la figura 13 se muestra el sistema de medición de FL con el que se trabajó en el Centro de Fisicoquímica de Materiales del Instituto de Ciencias de la BUAP.

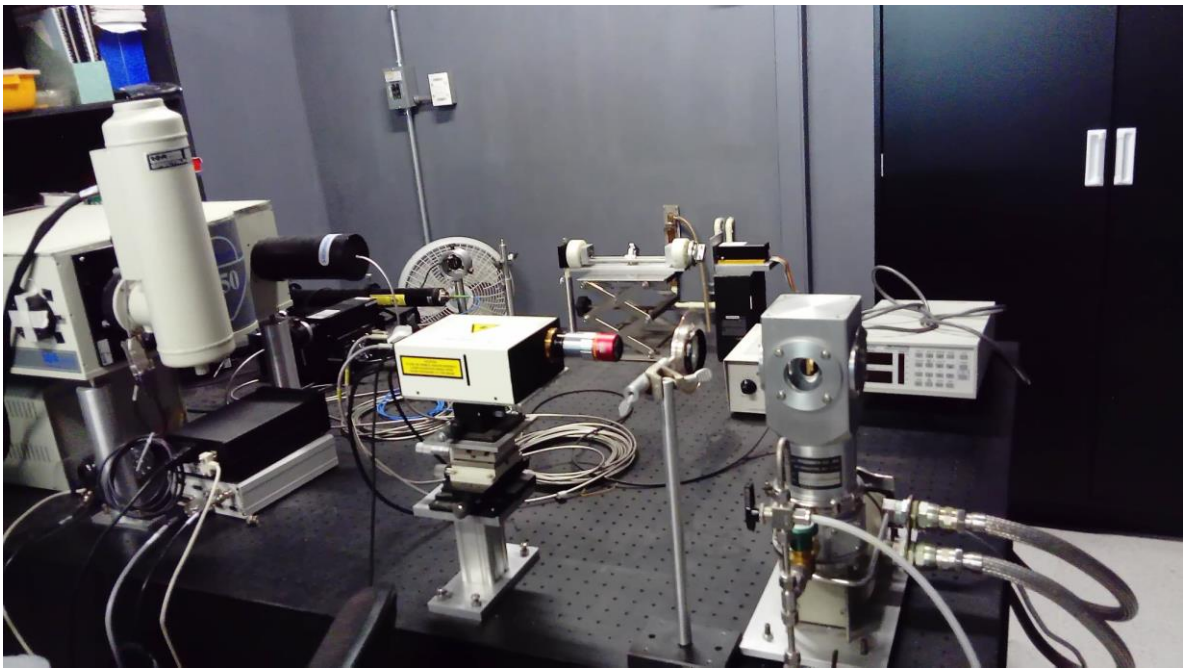

Figura 13. Sistema de medición de FL.

2.3 PROCESO DE MEDICIÓN

Para realizar mediciones de FL se debe encender todo el equipo siguiendo un proceso específico: Se comienza colocando la muestra en el soporte dentro del criostato. Se busca colocar la muestra de una manera tal que las direcciones cristalinas [-110] y [110] de la muestra coincidan con las direcciones 0° y 90° del polarizador lineal. Después se enciende la bomba de recirculación de agua y el compresor del criostato. Se necesitan aproximadamente 90 minutos para que la temperatura del criostato llegue a 10 K que es la temperatura a la que se comienza a medir. Luego se llena el termo del detector CCD con nitrógeno líquido. Al detector le toma aproximadamente una hora alcanzar los 140 K, que es su temperatura de trabajo.

El proceso de mediciones es controlado mediante el programa LabSpec. Este programa permite variar los parámetros de medición tales como el ancho de la rendija del monocromador, el tiempo de exposición, número de repeticiones, el rango espectral de medición, etc. Otro parámetro que se ajusta antes de comenzar a medir es la potencia del láser, normalmente se comienza a trabajar con baja potencia.

Con el fin de comprobar la homogeneidad de la muestra, en las primeras mediciones la emisión de FL fue medida en distintos puntos de la superficie de la muestra, verificando que la energía de la emisión FL sea siempre la misma.

Las mediciones de la dependencia angular de la intensidad de emisión de FL se realizan rotando el polarizador lineal de 0° a 360° en intervalos de 20° entre cada medición. Esto se hace con el fin de analizar el cambio en la intensidad de emisión de FL con el ángulo de inclinación del polarizador lineal.

Una vez que se midió la emisión de FL para todos los ángulos, se modifica la temperatura y se repite el proceso. Las temperaturas a las que se trabajó fueron 10 K, 30 K, 50 K, 70 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K y 300 K.

El proceso del apagado de la instalación comienza apagando el láser. Después se apaga el compresor del criostato, el controlador de temperatura y la bomba de recirculación de agua. Si se piensa utilizar la instalación al día siguiente se debe dejar encendido el detector CCD, de lo contrario apagarlo también.

III

ANÁLISIS Y RESULTADOS

INTRODUCCIÓN

Los espectros de FL brindan información sobre las características estructurales del material mediante la posición de sus picos principales, la intensidad y el semiancho de estos.

En este capítulo se presentan los resultados de las mediciones, el análisis de los espectros de emisión, una comparación con cálculos hechos con un programa especializado y una discusión de los resultados.

3.1 RESULTADOS DE MEDICIÓN

Las mediciones de FL de las 3 muestras se realizaron primero variando solo la temperatura, es decir que estas mediciones fueron hechas con la luz del láser no polarizada, sin colocar el polarizador lineal y el despolarizador. Los resultados de estas mediciones se muestran en la figura 14.

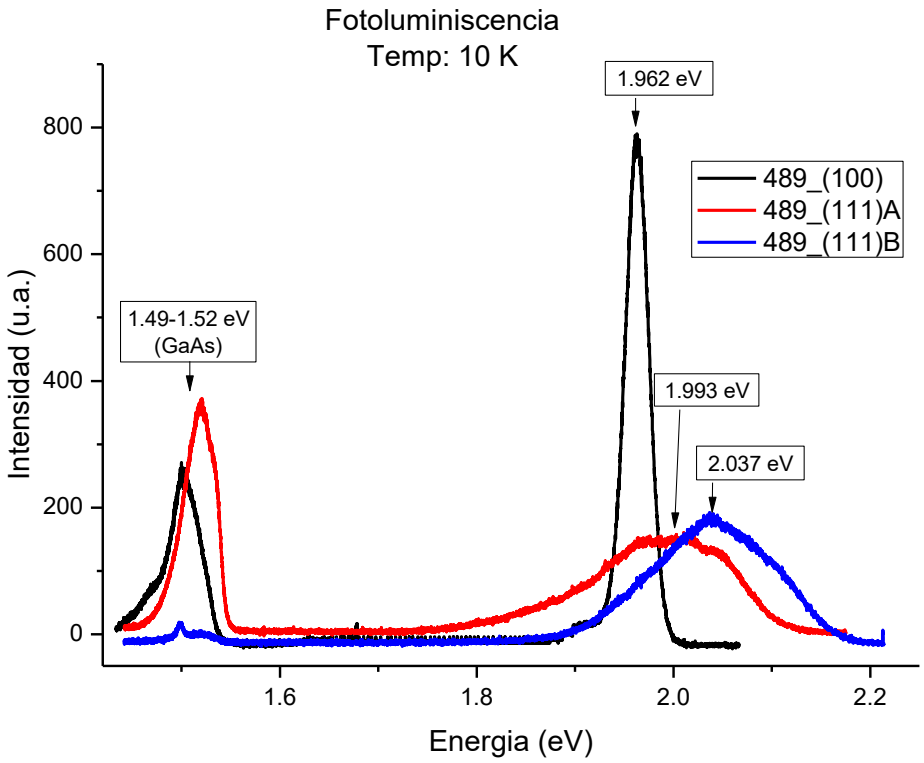

Figura 14. Espectros de FL de las 3 muestras a 10 K.

En la figura 14 se puede observar que cada espectro de emisión tiene 2 picos, el de menor energía corresponde a la emisión del sustrato en cada una de las muestras, mientras que el pico de mayor energía corresponde a cada una de las películas de $Ga_xIn_{1-x}P$. Se puede observar también que la emisión de FL de las muestras, tanto la película de $Ga_xIn_{1-x}P$ como del sustrato, sucede en distintas energías.

La muestra orientada en el plano (100) tiene su máximo de emisión en 1.962 eV, mientras que las muestras orientadas en el plano (111) A y B tienen su máximo de emisión en 1.993 eV y 2.037 eV respectivamente.

Se midieron también los espectros de FL de las 3 muestras a 300 K, estos espectros se muestran en la figura 15.

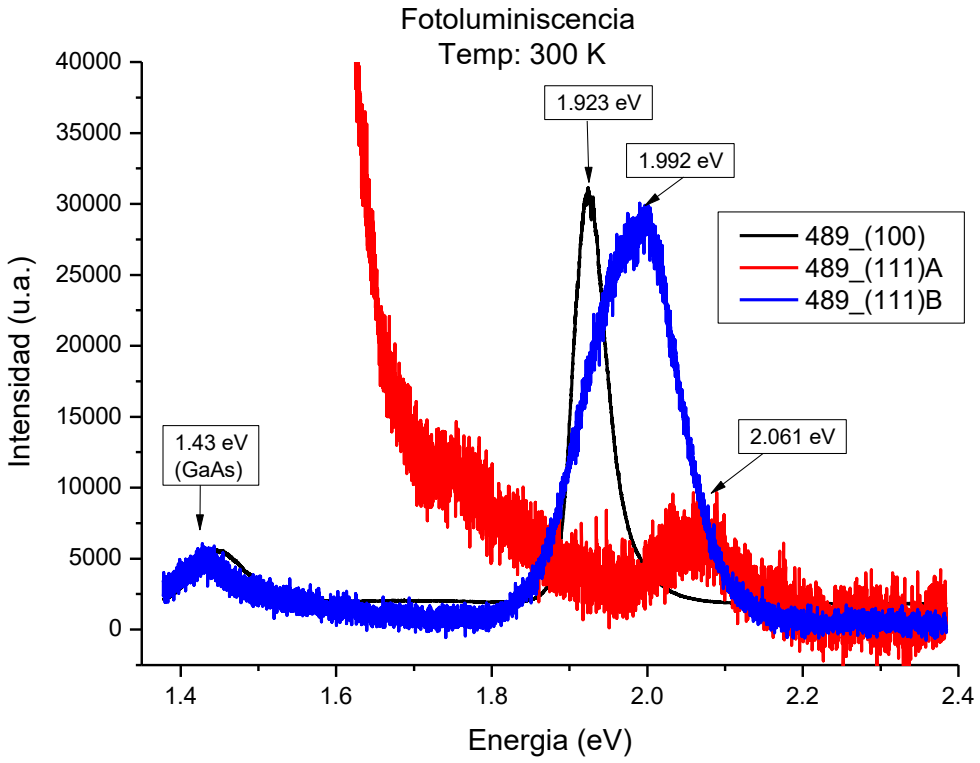

Figura 15. Espectros de FL de las 3 muestras a 300 K.

En la figura 15 se observa una diferencia muy grande entre la emisión de la muestra 489_(111)A y la de las otras, pues la emisión de su sustrato es mucho más intensa que la de las otras mientras que la emisión de su película epitaxial es mucho menos intensa.

En las figuras 16-18 se muestran los espectros de emisión de las 3 muestras por separado para todas las temperaturas medidas.

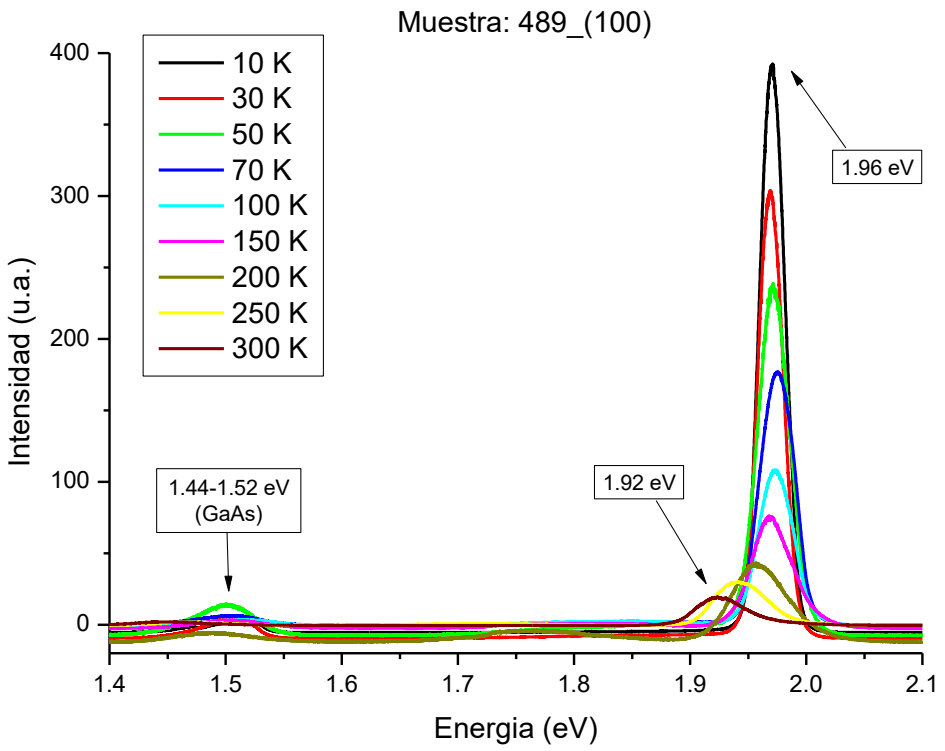

Figura 16. Espectros de FL de 489_(100) a distintas temperaturas.

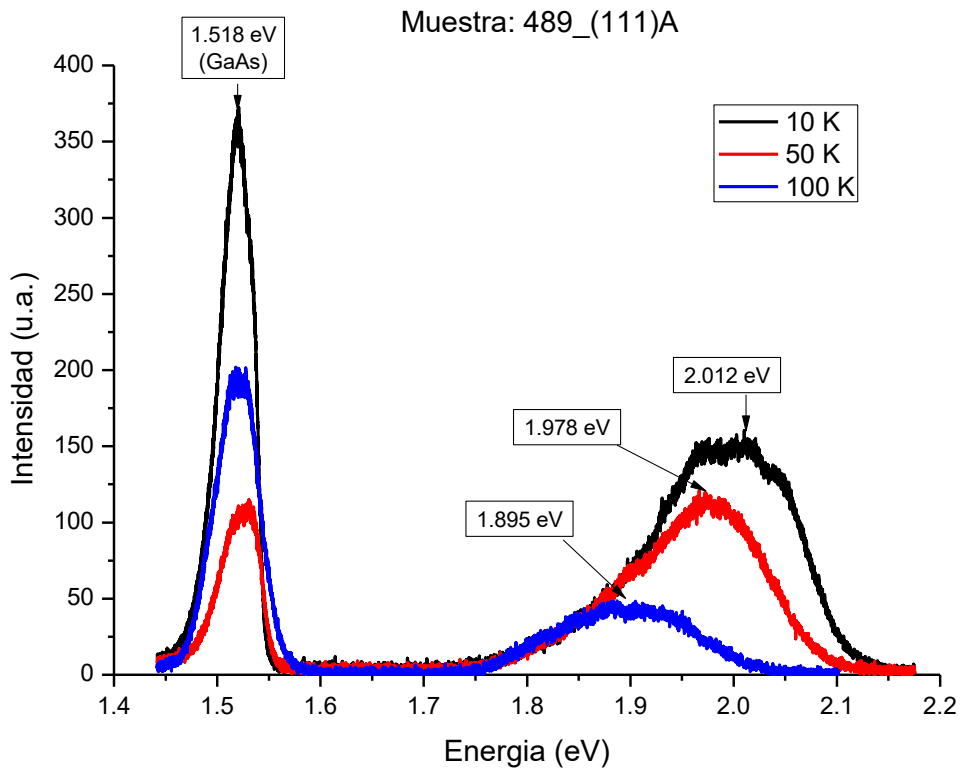

Figura 17. Espectros de FL de 489_(111)A a distintas temperaturas.

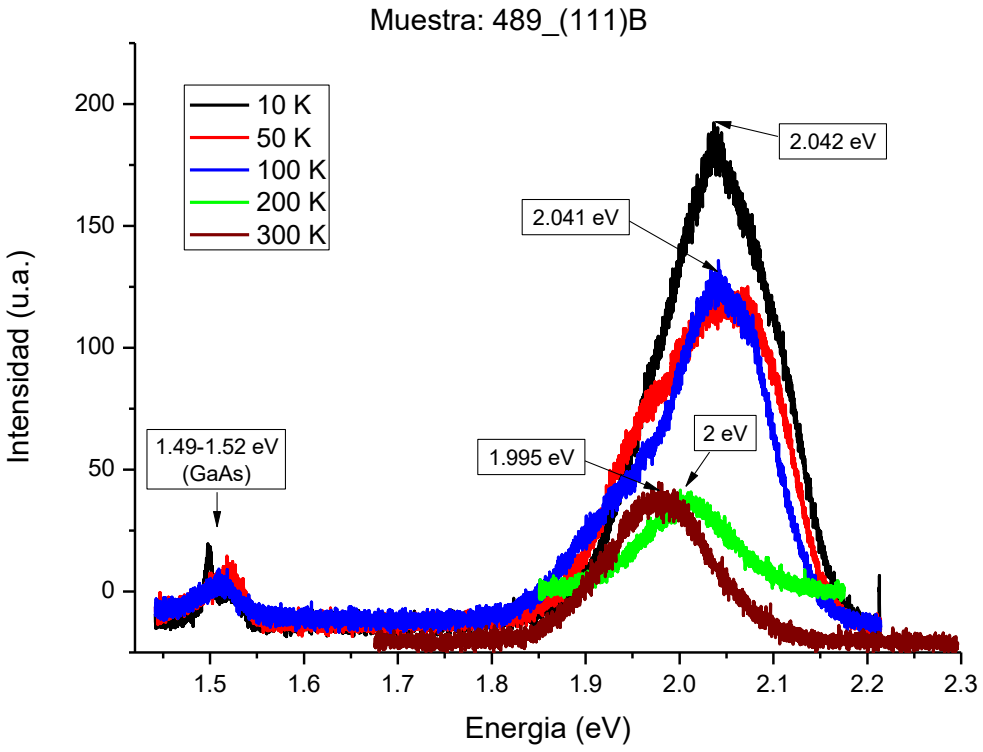

Figura 18. Espectros de FL de 489_(111)B a distintas temperaturas.

En las figuras 16-18 se puede observar el corrimiento de los picos de emisión hacia menores energías, la disminución general de su intensidad y el aumento de su semiancho cuando la temperatura aumenta. En estas figuras se observa también que solo la emisión de FL de la muestra 489_(100) fue medida a todas las temperaturas mencionadas en el capítulo 2.3.

La dependencia de la posición del máximo del pico de emisión de FL de los espectros con temperatura se muestran en las figuras 19-21, junto con una curva de ajuste la cual corresponde a la fórmula de Varshni. Esta fórmula es una aproximación que expresa la variación de la banda prohibida como función de la temperatura. La fórmula de Varshni se expresa de la siguiente manera:

$$E_g = E_0 - \frac{\alpha * T^2}{\beta + T} \qquad (2)$$

Donde E_g es la banda prohibida a la temperatura T, E_0 es la banda prohibida de la aleación a 0 K, α es el coeficiente de variación de la banda prohibida con la temperatura y β es la temperatura de Debye [32].

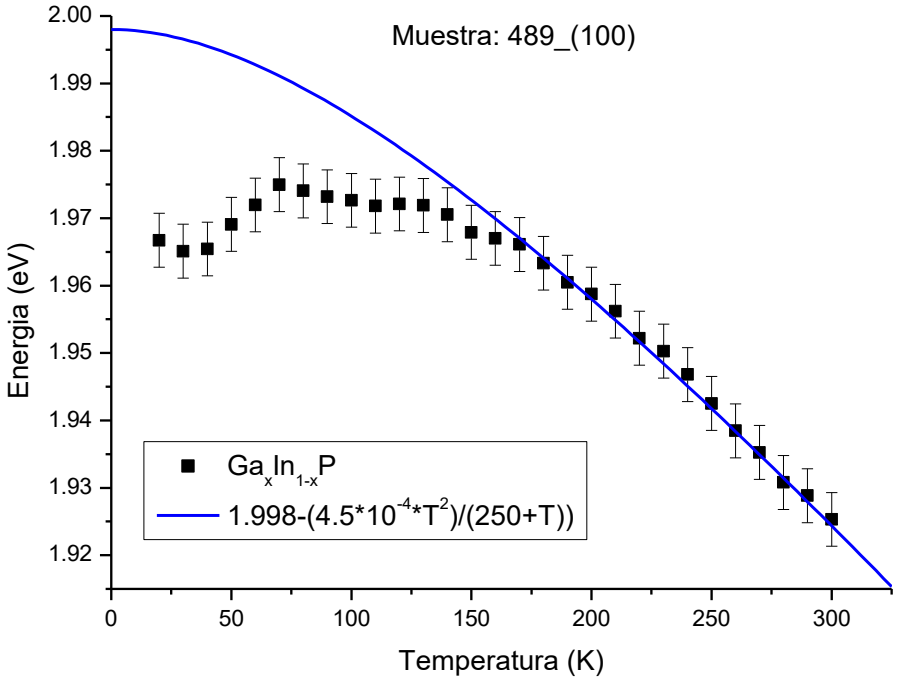

Figura 19. Dependencia con temperatura de la posición del máximo pico de emisión de FL de 489_(100).

En la figura 19 se observa que la curva de posición del máximo del pico de emisión de FL de la muestra 489_(100) disminuye a bajas temperaturas hasta alcanzar su valor mínimo alrededor de 30-40 K, después aumenta gradualmente hasta alcanzar su valor máximo a 130-150 K aproximadamente para finalmente disminuir siguiendo la fórmula de Varshni. Esto se observa comúnmente en soluciones ordenadas como en niveles localizados de energía

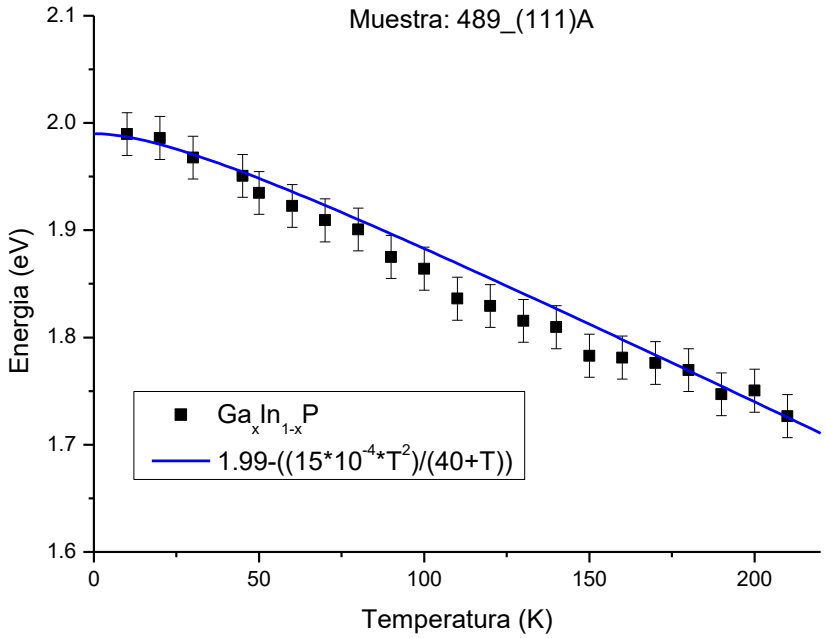

Figura 20. Dependencia con temperatura de la posición del máximo pico de emisión de FL de 489_(111)A.

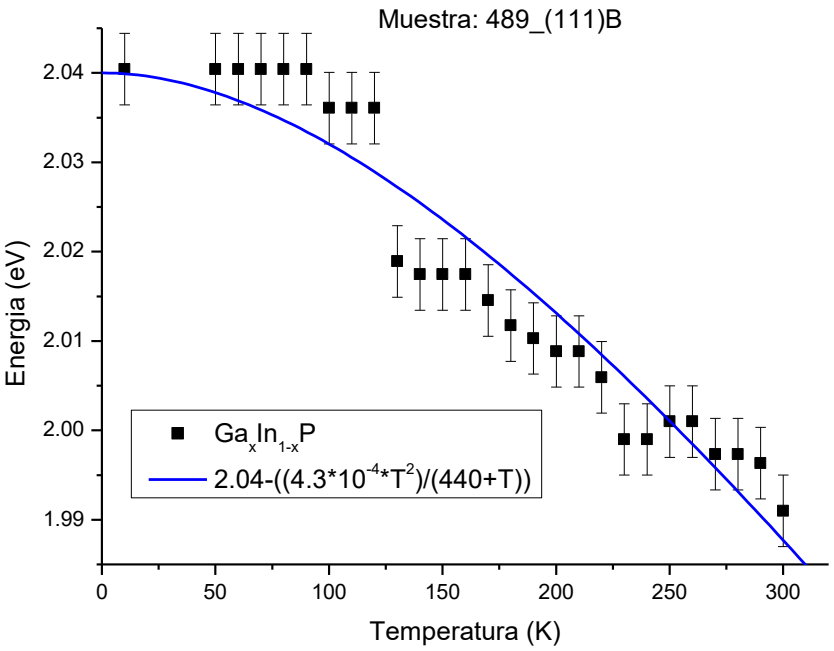

Figura 21. Dependencia con temperatura de la posición del máximo pico de emisión de FL de 489_(111)B.

En las figuras 20-21 se observa que los datos de las muestras 489_(111) A y B se acoplan al comportamiento de la curva de Varshni.

En las figuras 22-24 se muestran las mediciones de FL con distintas polarizaciones a 10 K.

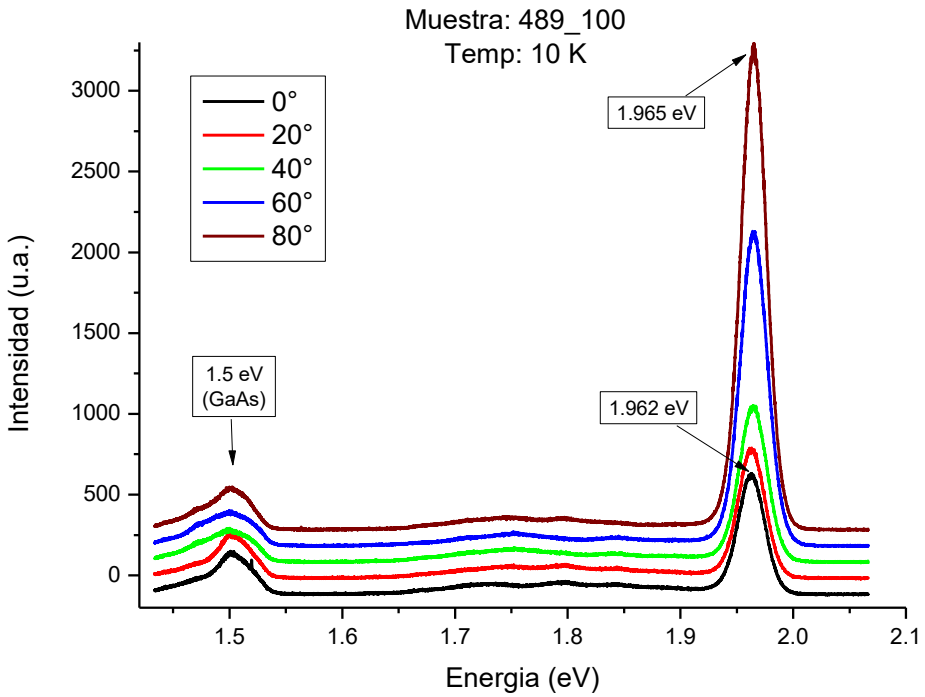

Figura 22. Espectros de FL de 489_(100) a 10 K con distintas direcciones de polarización.

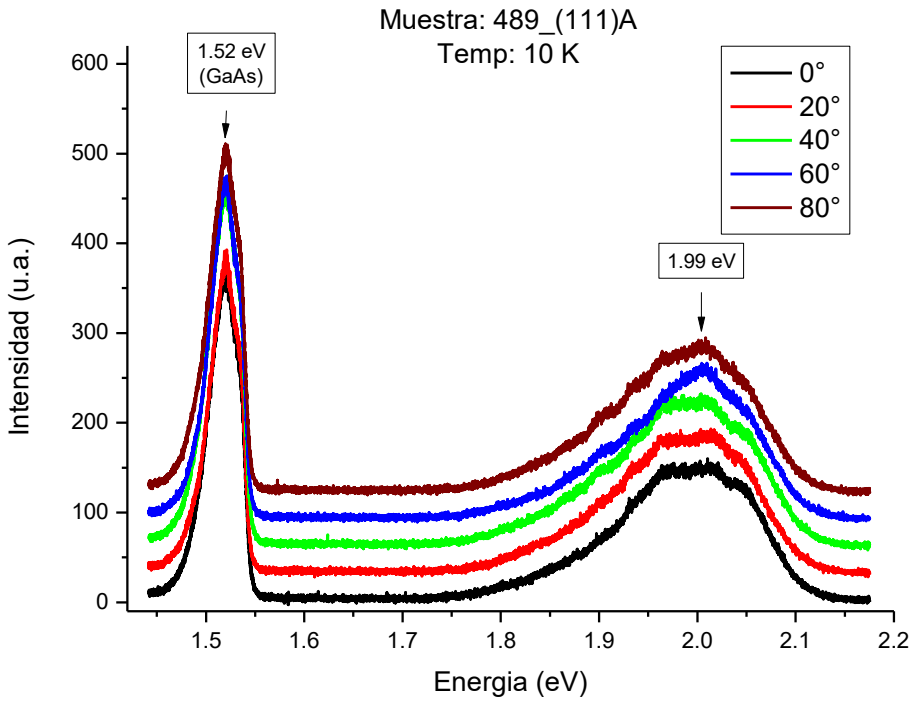

Figura 23. Espectros de FL de 489_(111)A a 10 K con distintas polarizaciones.

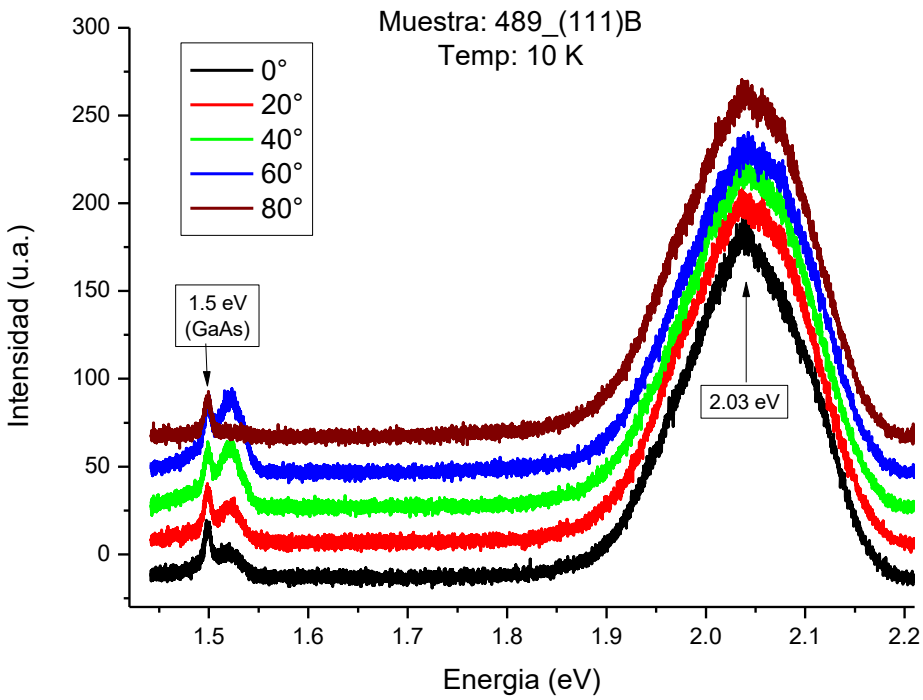

Figura 24. Espectros de FL de 489_(111)B a 10 K con distintas polarizaciones.

Los espectros de emisión de la muestra 489_(100) (figura 22) muestran una clara dependencia de la intensidad de emisión de FL con el ángulo, esto corresponde a un alto grado de polarización de la emisión de FL. Se puede observar también un ligero cambio en la posición del máximo entre el pico con 0° de inclinación y el de 80°, aprox. 3 meV. Se observa también un cambio en el pico de emisión del compuesto de GaAs para 80°, sin embargo, en este trabajo de tesis no nos interesa la emisión del sustrato, así que no le prestamos atención.

En el caso de las muestras 489_(111) A y B (figuras 23 y 24), sus espectros de emisión no muestran cambio con el ángulo de polarización, los espectros son prácticamente los mismos.

3.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

La dependencia del grado de polarización con la temperatura es el punto central del presente trabajo, debido a esto, el análisis de los resultados tiene como objetivo encontrar la dependencia angular de la emisión de FL de las películas epitaxiales a cada temperatura.

3.2.1 OBTENCIÓN DE CURVA DE POLARIZACIÓN

El proceso para obtener el grado de polarización de la luz consiste en obtener la dependencia angular de la intensidad de emisión, para esto se utiliza la siguiente relación:

$$\mathrm{P} = \frac{\mathrm{I_{Max}} - \mathrm{I_{Min}}}{\mathrm{I_{Max}} + \mathrm{I_{Min}}}, \tag{3}$$

Donde P es el grado de polarización. Con el fin de aprovechar no solo los valores de la intensidad máxima y mínima sino también todos los puntos medidos y así poder disminuir el error en el cálculo del grado de polarización, los términos I_{Max} y I_{Min} se describen de la siguiente manera:

$$\mathrm{I} = \mathrm{A} + \mathrm{B}\cos^2 \mathrm{x}. \tag{4}$$

Esta ecuación describe la intensidad de un rayo de luz linealmente polarizado al atravesar un polarizador lineal. El parámetro A representa la intensidad de la luz no polarizada y el parámetro B representa la intensidad de la luz totalmente polarizada, de esta manera los términos I_{Max} y I_{Min} se pueden expresar de la siguiente forma:

$$\mathrm{I_{Max}} = \mathrm{A} + \mathrm{B}, \tag{5}$$

$$\mathrm{I_{Min}} = \mathrm{A}, \tag{6}$$

Entonces la ecuación 3 se puede escribir de la siguiente manera:

$$\mathrm{P} = \frac{\mathrm{B}}{2\mathrm{A} + \mathrm{B}}. \tag{7}$$

Para la curva de dependencia angular de la emisión de FL se obtuvieron intensidades de los picos de emisión de FL para cada temperatura, esto se hizo y se presentaron en graficas polares. Este proceso se realizó para cada una de las muestras, los resultados se presentan a continuación.

Muestra 489_(111)A

En la figura 25 se muestran las gráficas de dependencia angular de la intensidad de emisión de FL de la muestra 489_(111)A. Estas son gráficas polares que representan el cambio de la intensidad de emisión de FL de una muestra con el cambio de la dirección de polarización. Las direcciones [-110] y [110] representan 0° y 90° de inclinación respectivamente, esto es igual para todas las gráficas de este tipo.

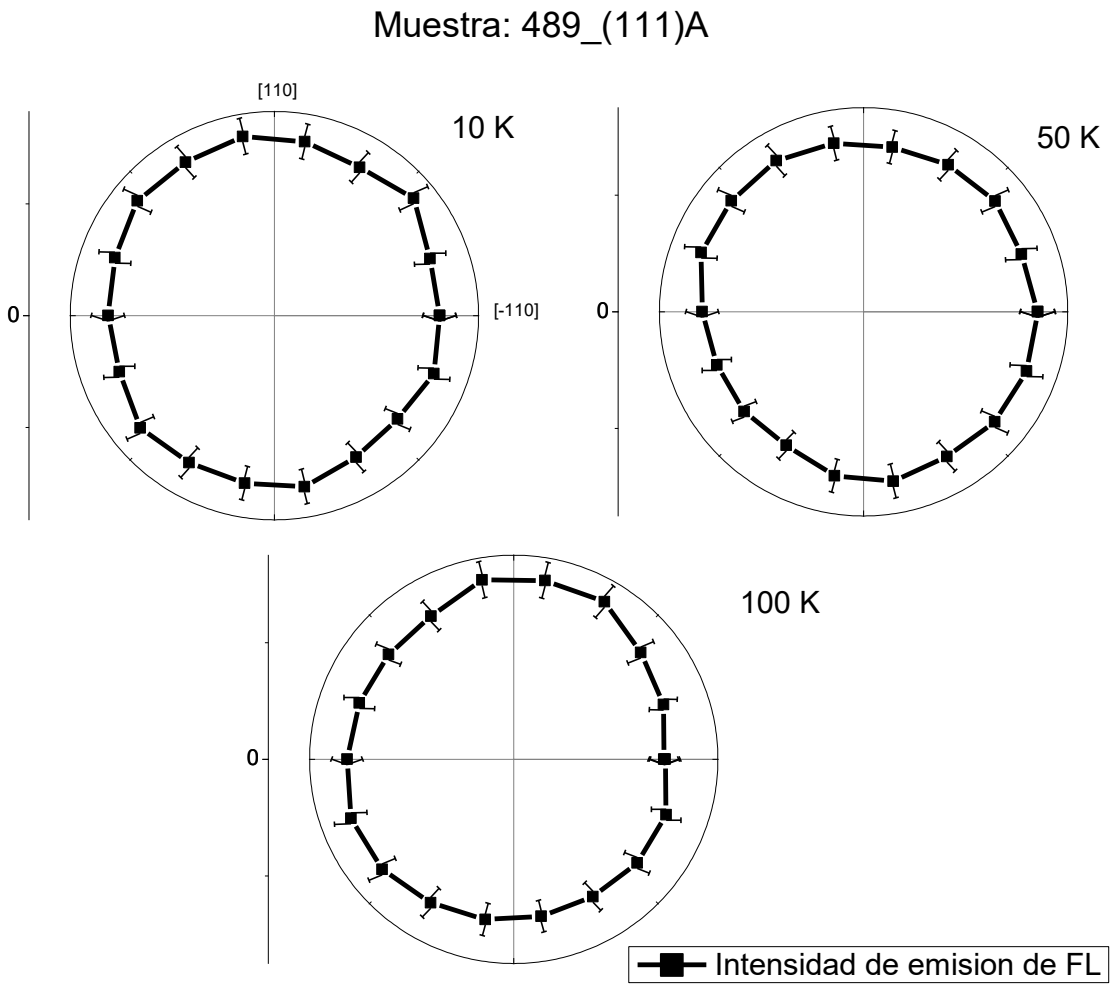

Figura 25. Dependencias angulares de la emisión de FL de 489_(111)A a cada temperatura.

En la figura 25 se observa que la intensidad de emisión es prácticamente la misma para todos los ángulos, los pequeños cambios que presenten se encuentran dentro del error, con esto podemos decir que no hay dependencia angular. Esto confirma lo que ya se había mencionado en la sección anterior al observar los espectros de emisión de esta muestra, su emisión de FL no está polarizada.

Muestra 489_(111)B

La figura 26 muestra la dependencia angular de la emisión de FL.

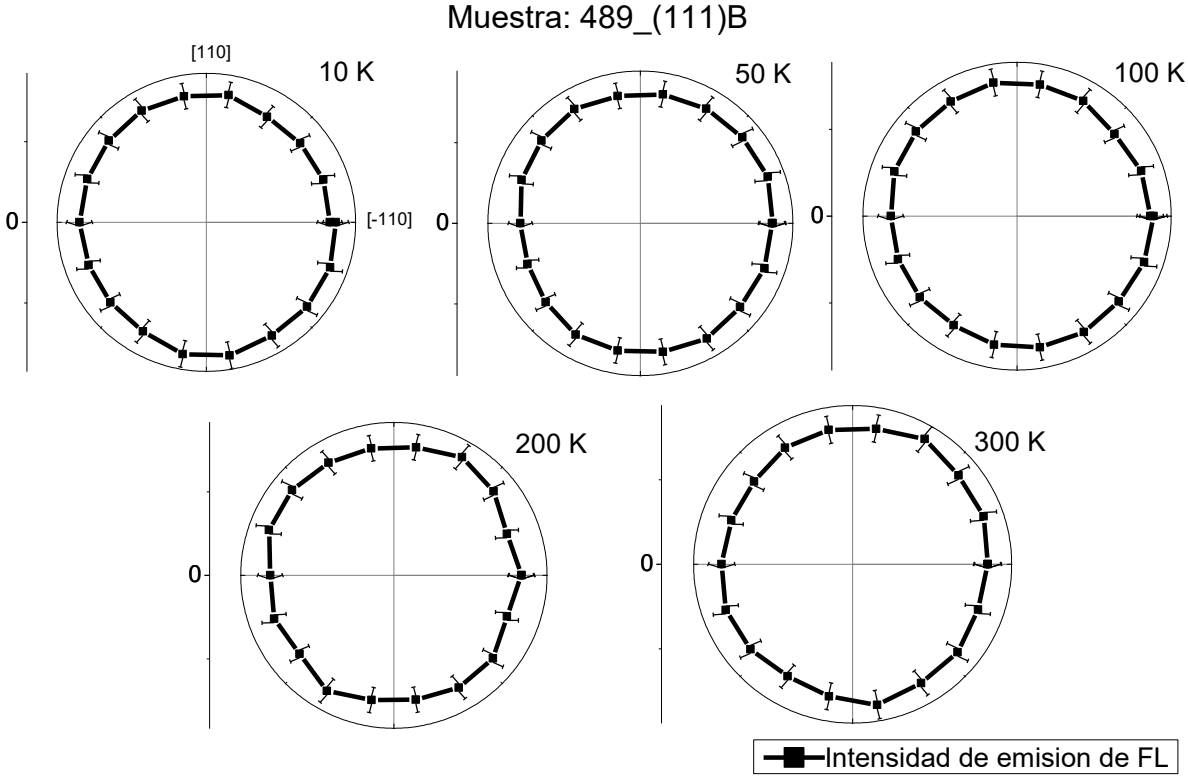

Figura 26. Dependencias angulares de 489_(111)B a cada temperatura.

El caso de esta muestra es el mismo que el de 489_(111)A. Las gráficas de dependencia angular de la muestra 489_(111)B muestran que la intensidad es la misma sin importar el ángulo, es decir, la emisión de FL de la muestra 489_(111)B tampoco está polarizada.

Muestra 489_(100)

Las figuras 27 muestra la dependencia angular de la emisión de FL.

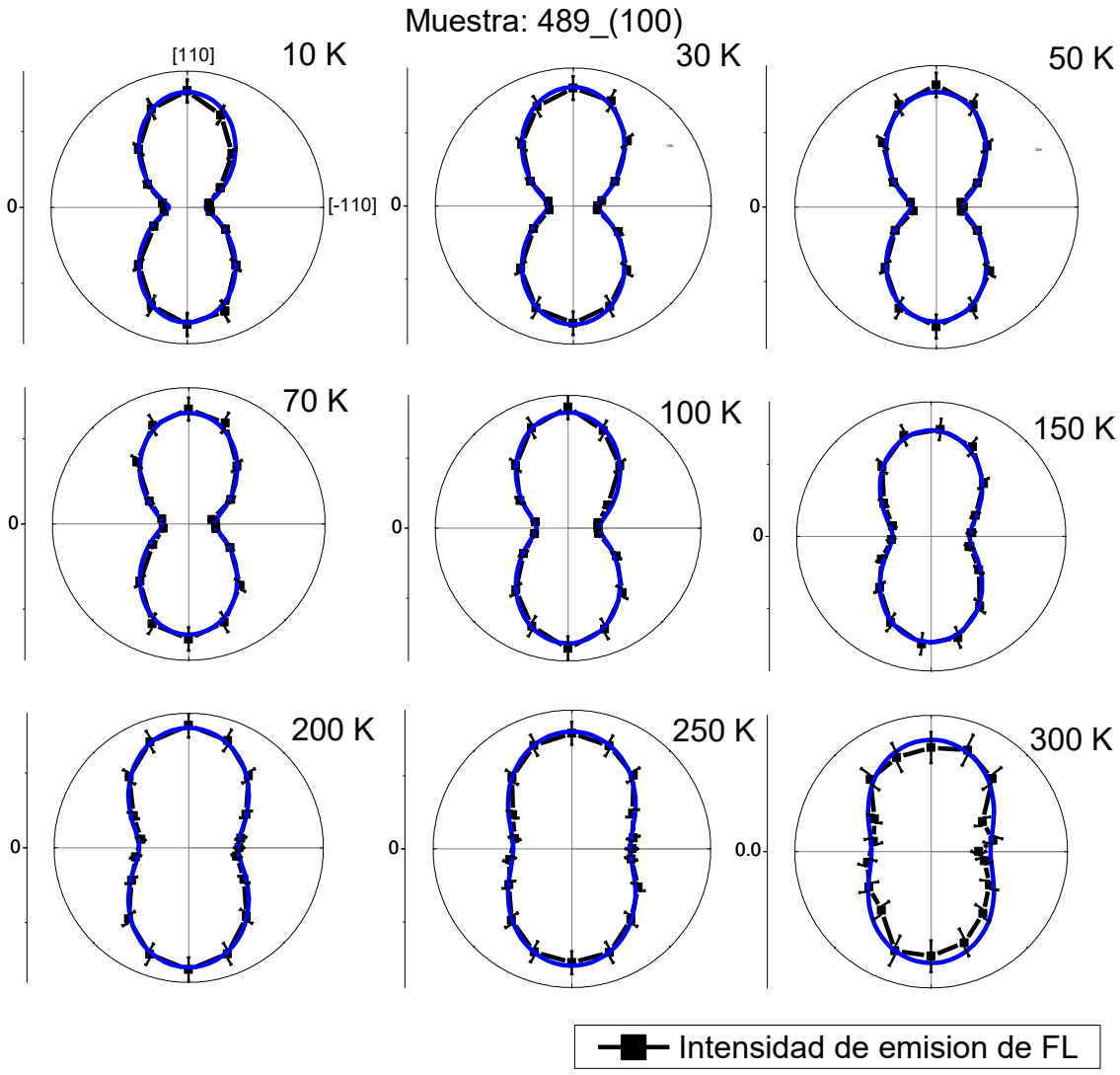

Figura 27. Dependencias angulares de 489_(100) a cada temperatura.

Las intensidades de los picos de emisión de FL en esta muestra presentan una alta dependencia angular, es decir, la emisión de FL está polarizada. Para el grado de polarización se realizó una aproximación a la curva de dependencia angular ajustando una ecuación, la cual está representado con una línea azul en cada gráfica.

El grado de polarización está definido por la ecuación 3. Sin embargo, si para calcular su valor numérico, solo se usan 2 puntos, el del máximo y el del mínimo de la intensidad de la emisión FL, el error en la determinación de este número sería grande. Para disminuir este error usamos el procedimiento basado en la ecuación 7, la cual nos permite incluir los 19 puntos medidos para calcular el grado de polarización. Este procedimiento consiste en un ajuste de los puntos medidos con la dependencia angular. Para calcular el error introducido por este procedimiento se realizan varios ajustes usando distintos valores de los parámetros de la ecuación 7 y la diferencia entre estos ajustes determina este error. Este es el error que se muestra en las figuras.

En la figura 28 se muestra la curva de dependencia de la polarización de la emisión de FL con temperatura de la muestra 489_(100).

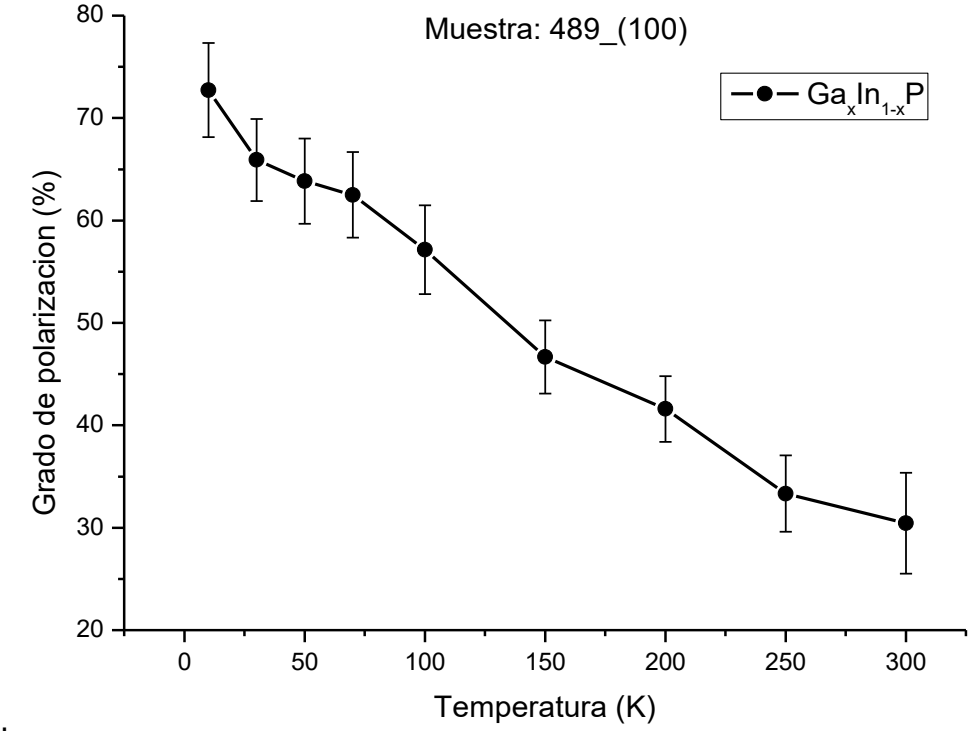

Figura 28. Curva de polarización de emisión de FL de 489_(100).

La figura 28 muestra que la polarización de emisión de FL disminuye con la temperatura. Se puede observar que el grado de error no es el mismo para todos los puntos, esto se debe a que algunas curvas de dependencia angular tienen puntos más dispersos, lo que conlleva un mayor error. Los casos más evidentes de esto son las dependencias angulares a 10 K y 300 K.

En la sección anterior se observó un cambio en la posición del pico de emisión entre los ángulos de polarización 0° y 80°. Con el fin de conocer la naturaleza de este cambio se analizó a cada temperatura. Los resultados de este análisis se muestran en la figura 29.

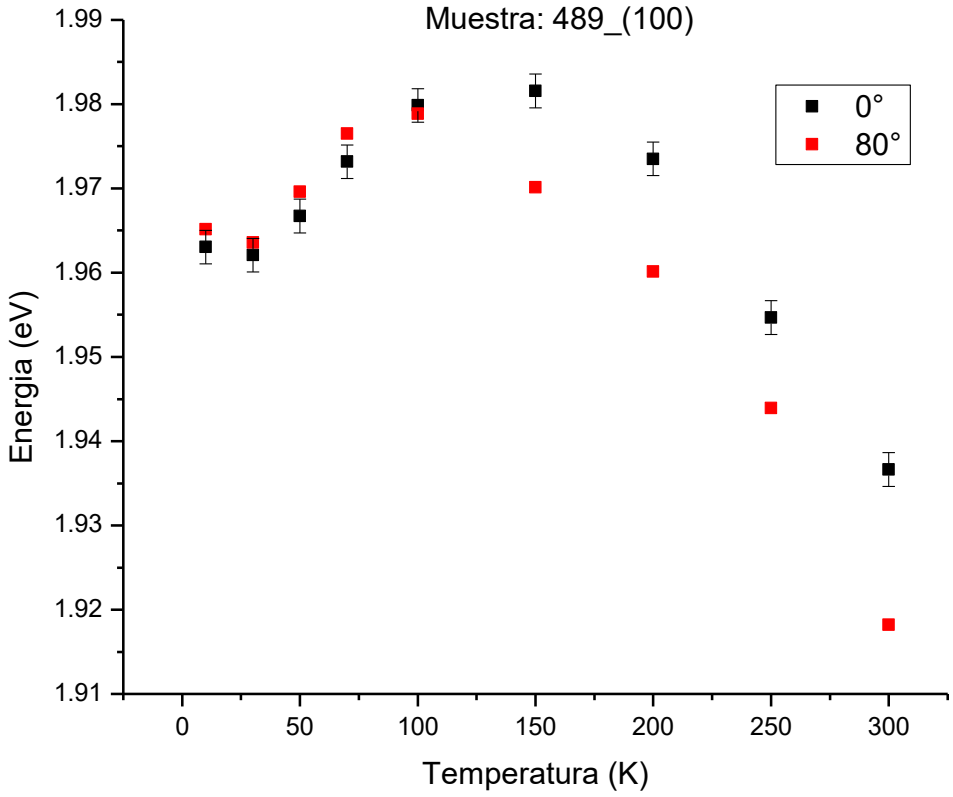

Figura 29. Comportamiento de la posición del pico de emisión con temperatura.

En la figura 29 se puede observar que la diferencia entre las posiciones del máximo del pico de emisión de FL es sistemático y creciente.

3.2.3 COMPARACIÓN CON RESULTADOS CALCULADOS

Como parte del análisis de resultados se compararon los resultados experimentales con resultados calculados, estos resultados son obtenidos utilizando un programa especializado. Este programa fue desarrollado para calcular una cantidad proporcional a la intensidad de emisión de fotoluminiscencia de una aleación ternaria semiconductora $A_xB_{1-x}C$, donde *x* es la concentración del elemento químico A.

Este programa considera la deformación tanto uniaxial como biaxial, así como el tipo de ordenamiento a lo largo de (111) o $(1\bar{1}1)$ de la aleación CuPt.

Opera con base en parámetros como el parámetro de ordenamiento, constante de red del sustrato y de la aleación ternaria, deformación debido al desacoplamiento de la red y masas efectivas reducidas, entre otros.

Para realizar los cálculos necesarios el programa necesita como valores de entrada algunas características de la red cristalina de los compuestos binarios semiconductores AB y AC. Además, necesita los valores de reducción de la banda prohibida para una aleación perfectamente ordenada y la separación de la banda de valencia debido a ordenamiento de la aleación perfectamente ordenada.

Si la concentración *x* es elegida como valor de entrada, el programa calcula la constante de red de la aleación ternaria mediante la ley de Vegard. Esta es una regla empírica que supone una relación entre la constante de red y la concentración de un elemento en una aleación [33]. En muchos sistemas binarios semiconductores, la banda prohibida en los semiconductores es aproximadamente una función lineal de la constante de red. Por lo tanto, si la constante de red de un sistema semiconductor sigue la ley de Vegard, también se puede escribir una relación lineal entre la banda prohibida y la concentración de un elemento en la aleación. Considerando la aleación $Ga_xIn_{1-x}P$ la banda prohibida E_g se puede escribir de la siguiente manera:

$$E_{g,\mathrm{GaInP}} = \mathrm{x}E_{\mathrm{g,GaP}} + (1 - \mathrm{x})E_{\mathrm{g,InP}}. \qquad (8)$$

A veces, la interpolación lineal entre las energías de la banda prohibida no es lo suficientemente precisa, y se agrega un término para explicar la curvatura de las energías de banda prohibida en función de la concentración.

Esta corrección de curvatura se caracteriza por el parámetro de inclinación b, entonces la ley de Vegard se puede escribir de la siguiente manera:

$$E_{g,\mathrm{GaInP}} = \mathrm{x}E_{\mathrm{g,GaP}} + (1-\mathrm{x})E_{\mathrm{g,InP}} - \mathrm{bx}(1-\mathrm{x}). \qquad (9)$$

En la figura 30 se muestra la relación utilizada en este trabajo para conocer las concentraciones atómicas de las películas epitaxiales.

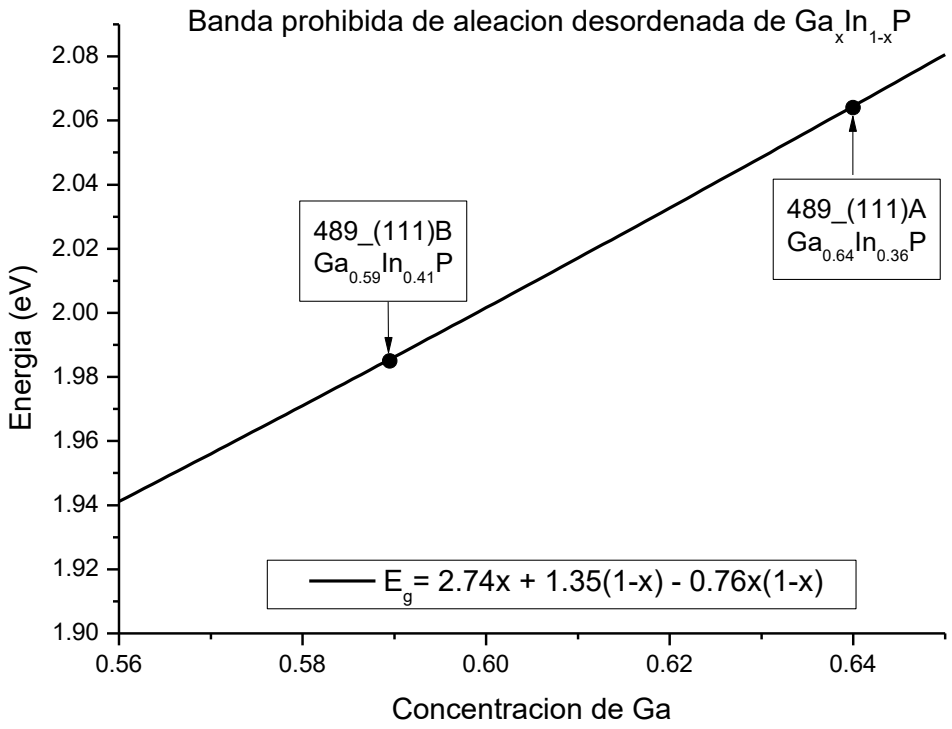

Figura 30. Dependencia de la banda prohibida con la concentración de Ga de una aleación no ordenada de $Ga_xIn_{1-x}P$ a 300 K.

En la figura 30 se muestra la dependencia de la banda prohibida con contenido de Ga de una aleación no ordenada de $Ga_xIn_{1-x}P$ a 300 K utilizando la relación tomada de [34]. De esta manera se obtienen las cantidades de In y Ga que contienen las muestras estudiadas, estas cantidades se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Concentraciones atómicas de las 3 muestras.

Muestra	Composición calculada por Ley de Vegard	Composición medida por EDS
489_(100)		$Ga_{0.6\pm0.059}In_{0.4\pm0.036}P$
489_(111)A	$Ga_{0.64}In_{0.36}P$	$Ga_{0.64\pm0.074}In_{0.36\pm0.019}P$
489_(111B)	$Ga_{0.59}In_{0.41}P$	$Ga_{0.59\pm0.059}In_{0.41\pm0.033}P$

Los valores de las 3 muestras corresponden a los datos de medición mostrados en la figura 15, se observa que las energías de banda prohibida de las muestras 489_(111) A y B coinciden con las concentraciones atómicas medidas por EDS.

La concentración atómica de la muestra 489_(100) no puede ser calculado mediante la ley de Vegard debido a que esta ley utiliza el caso de aleaciones no ordenadas y esta muestra es una aleación ordenada.

En la figura 31 se muestran las curvas de dependencia angular de la intensidad de emisión de FL obtenidas experimentalmente y mediante el programa.

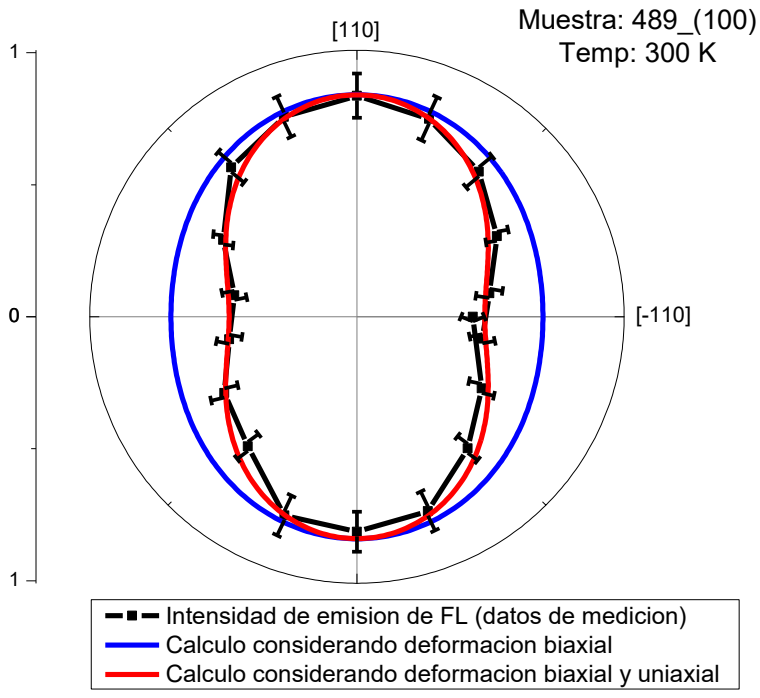

Figura 31. Dependencia angular de la emisión de FL calculada de 489_(100) a 300 K.

En la figura anterior se puede observar como la dependencia angular de la emisión de FL obtenida experimentalmente y la obtenida mediante el programa coinciden.

La polarización de la emisión de FL depende fuertemente de la deformación de la red cristalina. La deformación de la red también puede ser consecuencia de un desacoplamiento entre la red del sustrato y la de la película epitaxial, este desacoplamiento produce la deformación biaxial. Si solo se considera la deformación biaxial de la red cristalina en el cálculo de dependencia angular de la emisión de FL la polarización calculada es menor que la que se obtuvo experimentalmente, es necesario considerar la deformación uniaxial y biaxial para que los resultados experimentales coincidan con los resultados calculados.

3.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En las figuras 14-15 los espectros de FL muestran 2 picos de emisión. El pico que corresponde a la mayor energía se asocia con transiciones banda-banda y la posición del máximo de este pico corresponde a la banda prohibida de la aleación ternaria semiconductora $Ga_xIn_{1-x}P$ presente en cada muestra. El pico que corresponde a la menor energía se asocia con la banda prohibida del sustrato de GaAs.

En las figuras 14-15 se observa también que las muestras tienen su pico de emisión en distintas posiciones espectrales, es decir, tienen diferentes valores de banda prohibida, esto se debe a que las películas epitaxiales poseen distintas cantidades de Ga e In. En estos espectros se observa también una diferencia en el semiancho de los picos de emisión, siendo el del pico de la muestra 489_(100) el más angosto, esto es signo de esta película epitaxial tiene una calidad cristalina mayor.

En las figuras 25-27 las curvas de dependencia angular de la emisión de FL muestran que solo la emisión de la muestra 489_(100) depende del ángulo de polarización, pues la intensidad y la posición del máximo del pico de emisión cambian con el ángulo, esto significa que esta emisión está polarizada.

En la figura 29 se observa que para la muestra 489_(100) existe una diferencia en la posición del máximo del pico de emisión de FL para direcciones de polarización paralelas a [110] y [-110]. Esta diferencia en la posición de los picos de emisión se debe al cambio en las contribuciones de las sub-bandas de huecos pesados y huecos ligeros. Estas sub-bandas se separan debido al cambio de simetría en la red debido al ordenamiento atómico. Las transiciones radiaivas entre la banda de conducción y las sub-bandas de huecos pesados y ligeros están polarizadas. La banda de huecos pesados es la más cercana a la banda de conducción, por lo que la contribución de recombinaciones de la banda de conducción a la banda de huecos pesados es mayor, lo que corresponde una diferencia en la posición del máximo de los picos de emisión de FL para distintas direcciones de polarización.

CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis reportamos el estudio que se realizó a películas de $Ga_xIn_{1-x}P$ crecidas en el mismo proceso de MOVPE. Se midieron sus espectros de FL en un amplio rango de temperaturas (10 K a 300 K) y para diferentes direcciones de polarización de la luz incidente.

Conociendo las características de los espectros de FL, como las posiciones de sus picos de emisión, las intensidades y semiancho de estos, fue posible conocer la dependencia de la polarización de la emisión de FL de las películas epitaxiales con la temperatura, obteniendo las siguientes conclusiones:

1. Con el fin de determinar el contenido atómico de In y Ga de las aleaciones ternarias crecidas sobre sustratos polares se utilizó la ley de Vegard. Estos contenidos coinciden con los medidos mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X en las muestras 489_(111) A y B.

2. Para caracterizar la dependencia de la posición del máximo del pico de emisión con la temperatura se realizó un ajuste utilizando la curva de Varshni. Esta curva describe bien el comportamiento del máximo del pico de emisión de FL de las muestras 489_(111) A y B mientras que para la muestra 489_(100) los puntos no coinciden con la curva de Varshni en bajas temperaturas.

3. Solo la emisión de la muestra 489_(100) depende del ángulo de polarización. El grado de polarización fue obtenido en función de la dependencia angular de la emisión de FL utilizando un ajuste basado en la ley de Malus.

4. El grado de polarización de la emisión de FL de la muestra 489_(100) aumenta cuando la temperatura disminuye.

5. La curva de dependencia angular de la emisión de FL de la muestra 489_(100) en 300 K fue calculada utilizando un programa especializado que considera el ordenamiento tipo CuPt, la deformación uniaxial y biaxial de la red cristalina.

6. Solo el plano cristalino (100) propició el crecimiento de una aleación ordenada a pesar de que las 3 películas epitaxiales fueron crecidas en el mismo proceso de MOVPE a bajas temperaturas (600 °C).

REFERENCIAS

1. Sze, S., & Lee, M. (2012). Semiconductor Devices: Physics and Technology, International Student Version, (3ª ed.), 578 pags. Estados Unidos: Wiley

2. NCSR. (2008). HBT at the Wayback Machine. Recuperado en 2019 de: https://web.archive.org/web/20080404224041/http://www.onr.navy.mil/sci_tech/31/312/ncsr/devices/hbt.asp

3. Alferov, Z.I., Andreev, V.M., & Rumyantsev, V.D. (2008), III-V Solar Cells And Concentrator Arrays, Springer Series in Optical Sciences, **140**, 101-141.

4. Aixtron. (2011), How MOCVD Works. Deposition Technology for Beginners. Recuperado en 2019 de: https://www.aixtron.com/innovation/technologien/How_MOCVD_works.pdf

5. Casey Jr, H.C., & Panish, M.B. (1978). Heteroestructure Lasers, Parte A, 286 pags. Nueva York, Estados Unidos: Academic Press.

6. Kittel, C. (2004). Introduction to Solid State Physics, (8ª ed), 704 pags. California, Estados Unidos: Wiley.

7. Patterson, J., & Bailey, B.C., (2018). Solid-State Physics, 954 pags. Berna, Suiza: Springer.

8. Muto, T., & Takagi, Y., (1955). The theory of order-disorder transitions in alloys, Solid State Physics, 1, 193 – 282. https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60679-7.

9. Wolfe, C.M. (1989). Physcal Proporties Of Semiconductor, 322 pags. Sídney, Australia: Prentince-Hall Inc.

10. Ernst, J.P., Geng C., Scholz, F.& et al. (1995). Band-gap reduction and valence-band splitting of ordered $GaInP_2$, Appl. Phys. Lett. 67, 2347-2349. https://doi.org/10.1063/1.114340.

11. Woolley, J.C. (1962). Compound Semiconductors Vol. I. Reinhold, Nueva York.

12. Stringfellow, G.B. (1974). Calculation of ternary and quaternary III-V phase diagrams, Journal of Crystal Growth, 27, 21 – 34. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(74)80047-3.

13. Stringfellow, G.B., & Chen, G.S. (1991). Atomic ordering in III-V semiconductor alloys, Journal of Vacuum Science & Technology B, 9, 2182–2188. https://doi.org/10.1116/1.585761.

14. Srivastava, G.p., Martins, J.L. & Zunger A. (1985). Atomic structure and ordering in semiconductor alloys, Physical Review B, 31, 2561–2564. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.2561.

15. Zunger, A. (2013). Spontaneous Atomic Ordering in Semiconductor Alloys: Causes, Carriers, and Consequences, MRS Bulletin, 22, 20-26. https://doi.org/10.1557/S0883769400033364.

16. Gomyo, A., Suzuki, T. & Iijima, S. (1988). Obervation Of Strong Ordering In $Ga_xIn_{1-x}P$ Alloy Semiconductors, Physical Review Letters, 60, 2645-2651. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.2645.

17. Forrest, R.L., Golding, T.D., Moss, S. C. & et al. (1998). X-ray diffraction and excitation photoluminescence analysis of ordered GaInP, Physical Review B, 58, 15355–15358. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.15355.

18. Prutskij, T., Attolini, G., Lantratov, V., & Kalyuzhnyy, N. (2012). Optical method of estimation of degree of atomic ordering within quaternary semiconductor alloys, Journal of Applied Physics, 112, 023102. https://doi.org/10.1063/1.4737574.

19. Prutskij, T., Seredin, P. & Attolini, G. (2019) High linear polarization of photoluminescence of GaInP epilayers at low temperatura, Journal Of Luminiscence, 212, 141-145. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.04.033.

20. Salasnich, L. (2014). Quantum physics of light and matter, 195 pags. Suiza: Springer.

21. Singh, J. (2003). Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures, 532 pags. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press.

22. Perkowitz, S. (1993). Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photolominescence Spectroscopy, 231 pags. Atlanta, Estados Unidos: Academic Press.

23. Schroder, D.K. (2015). Semiconductor Material and Device Characterization, (3ª ed), 800 pags. Arizona, Estados Unidos: Wiley-IEEE Press.

24. Liu, W. (1999). Fundamentals of III-V Devices, 505 pags. Nueva York, Estados Unidos: Wiley-Interscience.

25. Neamen, D.A. (2012). Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles, (4ª ed), 488 pags. Nueva York, Estados Unidos: McGraw-Hill.

26. IQE. (2013). A Comparison of MOVPE and MBE Growth Technologies for III-V Epitaxial Structures. Recuperado en 2019 de: https://csmantech.org/OldSite/Digests/2013/papers/032.pdf

27. Stringfellow, G.B. (1999). Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice, (3ª ed), 572 pags. Boston, Estados Unidos: Academic Press.

28. Herman, M.A., Richter, E., & Sitter, H. (2004). Metal Organic Vapor Phase Epitaxy. In: Epitaxy. Springer Series in MATERIALS SCIENCE, Vol. 62. Berlin, Alemania: Springer

29. Shah, J. (2013). Surface Chemistry and Electrical Properties of Nanowire Devices. Lund, Suecia.

30. Severin, K.P. (2004). Energy Dispersive Spectrometry of Common Rock Forming Minerals, 225 pags. Alaska, Estados Unidos: Kluwer Academic Publishers.

31. CFAMM en UC Riverside. (2014). Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS). Recuperado en 2019 de: https://cfamm.ucr.edu/documents/eds-intro.pdf

32. Varshni, Y.P. (1967). Temperature dependence of the energy gap in semiconductors, Pyshica, 34, 149-154. https://doi.org/10.1016/0031-8914(67)90062-6.

33. Denton, A. R. & Ashcroft, N. W. (1991). Vegard's law, Physical Review A, 43, 3161–3164. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.43.3161.

34. Landolt, H.H., & Börnstein, R. (1982). Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Grupo III, Vol. 17A. Berlin, Alemania: Springer Nature.