



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO
PROGRAMA DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**“Crecimiento Epitaxial y Caracterización del Espectro
Excitónico de Puntos Cuánticos de Submonocapas Atómicas de
CdSe con Barreras de ZnSe”**

T E S I S

Que presenta

M. en C. José Carlos Basilio Ortiz

Para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS
EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

Director de la Tesis:

Dr. Isaac Hernández Calderón

Ciudad de México

JULIO, 2020

Dedicatoria

A mi familia

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Isaac Hernández Calderón por haberme permitido trabajar como su estudiante de doctorado, por sus asesorías y discusión acerca del trabajo de tesis.

Estoy profundamente agradecido con los integrantes del comité de evaluación: Dr. Arturo Escobosa, Dr. Jaime Santoyo Salazar, Dr. Miguel García Rocha y Dr. Jacobo Esteban Munguía Cervantes, por su seguimiento durante las evaluaciones, por sus comentarios y sugerencias para retroalimentar el trabajo desarrollado, y por la revisión de esta tesis.

Agradezco al Dr. Frantisek Sutara por el crecimiento de las muestras empleadas en este proyecto y por los comentarios durante las reuniones de grupo acerca del trabajo de tesis.

Agradezco a los integrantes del Laboratorio Avanzado de Microscopia Electrónica del Cinvestav: Dr. Daniel Bahena Uribe, Dr. Álvaro Ángeles Pascual y Dr. Jorge Roque, por la preparación y análisis de algunas muestras de este trabajo de tesis.

Al grupo NanoSem por la atención a las presentaciones de este trabajo.

Me siento especialmente agradecido con mis compañeros y amigos: Gerardo Villa, Didier Alejandro, Miguel Ulises, Laura Romero y Mariana del Castillo, por su valiosa amistad y apoyo durante el doctorado.

Agradezco a la coordinación del Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología.

Agradezco a Cinvestav-IPN.

Agradezco a CONACYT por la beca de doctorado.

Índice

Resumen	V
Abstract.....	VII
1. Introducción	1
1.1. Semiconductores	2
1.2. Materiales semiconductores II-VI	3
1.3. Nanoestructuras	5
1.4. Motivación y objetivo general	6
1.5. Objetivos particulares	7
1.6. Estructura de la tesis	8
2. Marco Teórico	9
2.1. Semiconductores	9
2.2. Propiedades de semiconductores	10
2.2.1. Constante de red	14
2.2.2. Banda prohibida de energía.....	16
2.3. Estructuras cuánticas de semiconductores II-VI.....	18
2.3.1. Pozos cuánticos	19
2.3.2. Método de la función envolvente factorizada	26
2.3.3. Puntos cuánticos	29
2.3.4. Técnicas para crecimiento de puntos cuánticos	30
2.3.5. Excitones en estructuras de baja dimensionalidad	32
2.3.6. Excitones en espacios de dimensión fraccionaria	34
2.4. Propiedades ópticas	37
2.4.1. Absorción	38
2.4.2. Emisión fotoluminiscente.....	40

3.	Detalles Experimentales	44
3.1.	Epitaxia de haces moleculares	44
3.2.	Epitaxia de capas atómicas	47
3.3.	RHEED	49
3.4.	Fotoluminiscencia.....	50
4.	Resultados y Discusión.....	53
4.1.	Breves antecedentes de FMQDs de CdSe/ZnSe	53
4.2.	Caracterización por fotoluminiscencia de estructuras con puntos cuánticos de submonocapas atómicas.....	55
4.3.	Modelado de puntos cuánticos de submonocapas atómicas para la determinación de sus dimensiones laterales	72
4.4.	Crecimiento y caracterización de puntos cuánticos de submonocapas de CdSe con barreras de ZnSe impurificadas con Cl.....	79
4.4.1.	Distancia de interacción entre excitón e impurezas	85
4.5.	Elaboración y caracterización de puntos cuánticos de submonocapas con cobertura de 0.25 ML	87
4.5.1.	Fotoluminiscencia en función de la temperatura de puntos cuánticos de CdSe/ZnSe de 0.5 ML y 0.25 ML.....	92
4.5.2.	Fotoluminiscencia en función de la potencia de excitación de puntos cuánticos de CdSe/ZnSe de 0.5 ML y 0.25 ML	96
5.	Conclusiones.....	103
	Publicaciones	106
	Congresos	106
	Trabajo futuro	107
	Bibliografía.....	108

Resumen

Los semiconductores basados en compuestos II-VI son de gran interés debido a la energía de su banda prohibida que cubre del infrarrojo al ultravioleta. Dentro de esta familia de semiconductores se encuentran los basados en CdSe y ZnSe, los cuales han sido objeto de abundantes estudios en las últimas décadas para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos como los láseres y diodos emisores de luz cubriendo el infrarrojo y el espectro visible empleando estructuras de baja dimensionalidad como lo son los pozos, alambres y puntos cuánticos. Se presentan los resultados del crecimiento, caracterizaron por fotoluminiscencia y modelamiento de heteroestructuras con capas de puntos cuánticos epitaxiales basados en depósitos con coberturas de submonocapa atómica de CdSe con barreras (la matriz) de ZnSe. Fueron crecidos por epitaxia de submonocapas atómicas, las coberturas nominales de CdSe fueron $\Theta \sim 0.5$ y 0.25 monocapas. El ZnSe fue depositado por epitaxia de haces moleculares. Una monocapa de CdSe depositada sobre ZnSe tiene un espesor de ~ 0.332 nm en la dirección de crecimiento, mayor que el espesor de una monocapa en un cristal, debido a los efectos de compresión biaxial producidos por el desacople de red de 7.2% en la interfaz CdSe/ZnSe. Los espectros de fotoluminiscencia a bajas temperaturas de los puntos cuánticos presentaron en general una estructura de doble pico, con el pico asociado al excitón libre en 2.759 y en 2.780 eV para las coberturas de 0.5 y 0.25 monocapas de CdSe, respectivamente. Basados en estudios de heteroestructuras crecidas con características específicas, impurificadas tipo n con átomos de cloro, se encontró que el pico a baja energía, en la estructura de doble pico, se debe a excitones ligados a impurezas donadoras neutras, lo cual resuelve una interrogante de más de dos décadas. Se modelaron los puntos cuánticos empleando el método de la función envolvente factorizada tomando en cuenta los espectros excitónicos de los puntos cuánticos, esta metodología permitió estimar de manera indirecta las dimensiones laterales (L_x, L_y) de los puntos cuánticos de submonocapa de CdSe. Suponiendo que estos tienen simetría casi cuadrada, se encontró que las dimensiones laterales para una cobertura de 0.5 ML son de $4 - 5$ nm; para la cobertura de 0.25 ML corresponden a ~ 3.2 nm. Con estas dimensiones y considerando las coberturas nominales de 0.5 y 0.25 ML, se calcularon densidades de puntos cuánticos de $\sim 3.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, y $\sim 2.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente.

Abstract

Semiconductors based on II-VI compounds are of great interest due to their band gap energies that cover from infrared to ultraviolet of the electromagnetic spectrum. Within this family of semiconductors are those based on CdSe and ZnSe, which have been the subject of ample studies in recent decades due to their application in optoelectronic devices such as lasers and light-emitting diodes covering the infrared and visible spectrum, particularly in the form of low dimensional structures such as quantum wells, quantum wires, and quantum dots. This thesis presents the results of growth, characterization by photoluminescence spectroscopy and modeling of heterostructures with epitaxial quantum dot layers based on deposits of atomic submonolayers of CdSe within ZnSe barriers (the matrix). The quantum dots were grown using submonolayer epitaxy, the nominal CdSe coverages were $\Theta \sim 0.5$ and 0.25 monolayers. ZnSe was deposited by molecular beam epitaxy. A CdSe monolayer deposited on ZnSe has a thickness of ~ 0.332 nm in the growth direction, larger than the thickness of a monolayer in a crystal, due to the biaxial compression effects produced by the 7.2 % lattice mismatch at the CdSe/ZnSe interface. The photoluminescence spectra of the quantum dots at low-temperature presented a double-peak structure, with the peak associated with the free exciton at 2.759 and at 2.780 eV for coverages of 0.5 and 0.25 monolayers of CdSe, respectively. Based on heterostructures grown with specific characteristics, *n*-type doped with Cl atoms, it was found that the low energy peak, in the double-peak structure, is due to bound excitons to neutral donor impurities, which solves a two decades pending question. The submonolayer quantum dots were modelled using the factorized-envelope approximation, this methodology allows to estimate indirectly the lateral dimensions (L_x, L_y) of the submonolayer quantum dots based on their excitonic spectra. Assuming that these have a nearly square symmetry, the lateral dimensions for a coverage of 0.5 monolayer were found to be 4 - 5 nm and for the coverage of 0.25 monolayer correspond to 3.2 nm. With these dimensions and considering nominal coverages of 0.5 and 0.25 monolayer, quantum dot densities of $\sim 3.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ and $\sim 2.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ were respectively calculated.

1. Introducción

Aunque para muchas personas pueda pasar desapercibido, los materiales semiconductores están presentes en la gran mayoría de sus actividades cotidianas, del amanecer al anochecer, facilitando el desarrollo de sus tareas, ayudando a cuidar su salud, permitiendo comunicaciones eficientes y brindando entretenimiento, sólo por mencionar algunas de las actividades que se apoyan en dispositivos electrónicos fabricados con semiconductores. Entonces, no nos debe sorprender que en las últimas décadas diversas áreas de la ciencia y la tecnología han sido impulsadas por los grandes avances en ciencia de semiconductores.

La primera referencia de una propiedad característica de semiconductores se remonta a Michael Faraday, quien en 1833 observó un incremento en la conductividad eléctrica en sulfuro de plata al aumentar su temperatura [1], comportamiento opuesto al de un metal. Uno de los descubrimientos de mayor impacto en semiconductores se dio con la construcción del primer transistor en 1947 en los laboratorios Bell por W. H. Brattain y J. Bardeen bajo la dirección de W. Shockley [1]. Con este desarrollo se impulsó el crecimiento de la microelectrónica, el cual es medido por el crecimiento de la densidad de transistores en un solo circuito integrado, y que ha seguido fielmente la ley de Moore, la cual predice que aproximadamente cada dos años se duplica la densidad de transistores en un microprocesador [2]. Gran parte de la tecnología moderna de semiconductores está basada en el silicio, sin embargo, este ha sido complementado por muchos materiales novedosos y de gran importancia para aplicaciones específicas, como lo son los semiconductores de las familias

III-V y II-VI que serán descritos más adelante y que han sido empleados en las tecnologías de detectores infrarrojos, comunicaciones por microondas, electrónica, optoelectrónica y fotónica.

En la actualidad ha incrementado el interés científico en materiales optoelectrónicos con emisión en todo el rango visible, lo cual se ha logrado con heteroestructuras semiconductoras de baja dimensionalidad como lo son los pozos, alambres y puntos cuánticos, ya que gracias a los efectos cuánticos de tamaño permiten sintonizar sus niveles en amplios rangos de energía que no poseen esos materiales en forma macroscópica. Los puntos cuánticos son de particular interés debido a que presentan confinamiento en las tres direcciones espaciales, lo que permite su diseño para aplicación en dispositivos emisores de luz. Los puntos cuánticos son el objeto de estudio de esta tesis, en la cual se investigan las propiedades ópticas de puntos cuánticos epitaxiales con coberturas de submonocapa atómica de CdSe con barreras de ZnSe, es decir, puntos cuánticos con espesor de una sola capa atómica, con el objetivo de entender los procesos de recombinación radiativa presentes en la emisión fotoluminiscente de estos sistemas.

1.1. Semiconductores

Los materiales semiconductores son materiales con conductividad moderada, la cual es mayor que la de los aislantes, pero menor que la de los metales. La conductividad de un semiconductor suficientemente puro decae en algunos ordenes de magnitud cuando este es enfriado de temperatura ambiente a temperatura de helio líquido; a cero absoluto la conductividad es teóricamente nula. Un semiconductor en un estado muy puro se asemeja a un aislante, mientras que, en un estado altamente impurificado, en forma intencional y controlada, se comporta como un metal.

Todas las propiedades macroscópicas de los semiconductores tienen un origen microscópico común: la estructura de bandas de energía y la distribución de electrones en esas bandas de energía. La estructura de bandas de energía de un semiconductor consiste en bandas de energía de estados permitidos separadas por brechas de estados prohibidos, es decir, estados que no pueden ser ocupados por electrones.

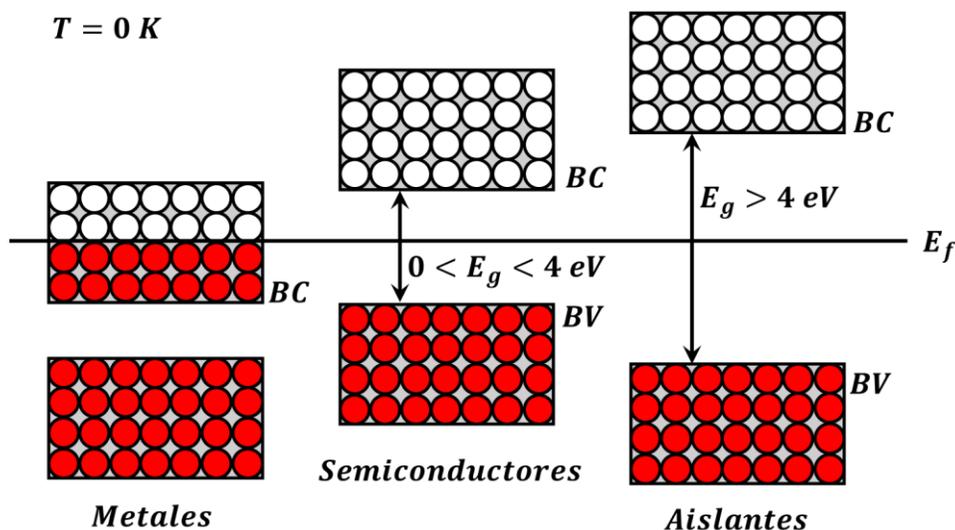


Figura 1.1. Representación esquemática de la ocupación de electrones en las bandas de energía permitidas para metales, semiconductores y aislantes a una temperatura de 0 K. BC y BV son las bandas de conducción y de valencia, respectivamente, E_g es la banda prohibida, y E_f es el nivel de Fermi.

A temperaturas de cero absoluto, un semiconductor puro se caracteriza por tener su banda de valencia completamente ocupada y su banda de conducción completamente vacía.

El origen de estas bandas está relacionado con la simetría traslacional a escala microscópica de los átomos que constituyen a los semiconductores y con la naturaleza química de esos átomos. Este orden microscópico define en gran parte las propiedades macroscópicas que definen de manera única a cada semiconductor. En la Figura 1.1, se muestran, de manera esquemática, las bandas de energía para metales, semiconductores y aislantes, en rojo se representan los estados ocupados por electrones a 0 K.

1.2. Materiales semiconductores II-VI

Los materiales semiconductores II-VI se componen por los elementos ubicados en los grupos II A, II B y VI A de la tabla periódica (véase Figura 1.2). En el caso de algunos compuestos binarios II-VI, es común obtenerlos con estructuras cubica (tipo blanda de zinc) o hexagonal (wurtzita) dependiendo de las condiciones de crecimiento.

Los materiales semiconductores II-VI han atraído la atención de la comunidad científica debido a que tienen un rango de bandas prohibidas muy amplio que permite su aplicación en

Tabla periódica de los elementos

IA																	VIIIA																												
H 1																	He 2																												
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10																												
Na 11	Mg 12	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII B			IB	Zn 30	IIIB	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18																											
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36																												
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54																												
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86																												
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Cn 112	Nh 113	Fl 114	Mc 115	Lv 116	Ts 117	Og 118																												
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>Ce 58</td><td>Pr 59</td><td>Nd 60</td><td>Pm 61</td><td>Sm 62</td><td>Eu 63</td><td>Gd 64</td><td>Tb 65</td><td>Dy 66</td><td>Ho 67</td><td>Er 68</td><td>Tm 69</td><td>Yb 70</td><td>Lu 71</td> </tr> <tr> <td>Th 90</td><td>Pa 91</td><td>U 92</td><td>Np 93</td><td>Pu 94</td><td>Am 95</td><td>Cm 96</td><td>Bk 97</td><td>Cf 98</td><td>Es 99</td><td>Fm 100</td><td>Md 101</td><td>No 102</td><td>Lr 103</td> </tr> </table>																		Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103
Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71																																
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103																																

Figura 1.2. Tabla periódica de los elementos, en rojo se enmarcan los principales elementos de los grupos IIA, VIA y IIB, con los cuales se forman los compuestos binarios II-VI más importantes.

dispositivos optoelectrónicos muy diversos tales como: celdas solares, fotodetectores, láseres, diodos emisores de luz, dispositivos magneto-ópticos, etc. [3].

Dependiendo de la aplicación, se pueden emplear distintos tipos de compuestos binarios II-VI, también pueden formar aleaciones ternarias o cuaternarias para tener una mayor variedad de propiedades de banda prohibida y parámetros de red. Algunos de los compuestos binarios II-VI más importantes son: ZnSe, ZnS, CdSe, CdTe, CdS, ZnTe, MgSe, MgS, BeSe, etc.

El estudio de las propiedades físicas, producción y caracterización de algunos de estos materiales se impulsó después de haberse demostrado su aplicación en el diodo láser con emisión en el rango verde-azul del espectro [4]. En la actualidad se siguen estudiando distintas propiedades para aumentar la estabilidad y rangos de emisión de estos materiales semiconductores II-VI.

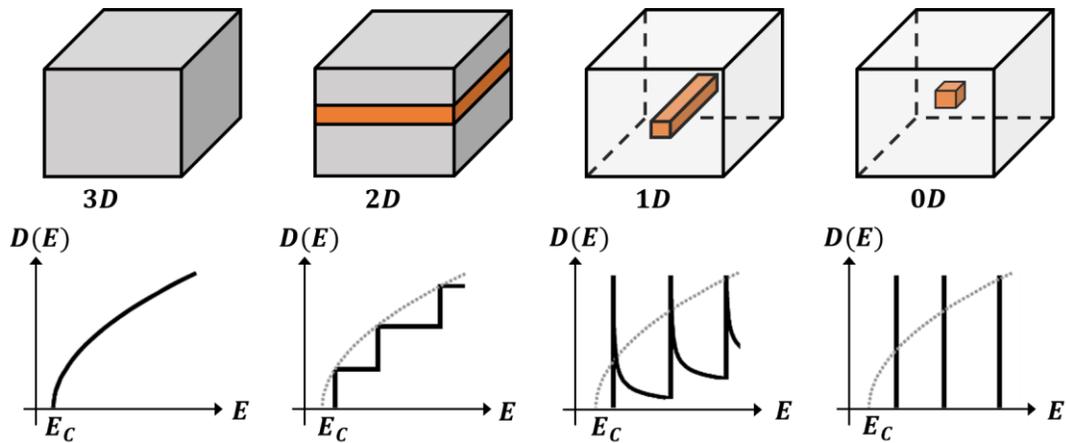


Figura 1.3. Representación esquemática de heteroestructuras en bulto (3D), pozo cuántico (2D), alambre cuántico (1D), y punto cuántico (0D). En la parte inferior: densidades de estados electrónicos para cada caso de dimensionalidad.

1.3. Nanoestructuras

Si la extensión geométrica de un semiconductor, típicamente embebido en una matriz de otro material semiconductor, se reduce en una, dos o tres de sus dimensiones espaciales por debajo o comparable con el tamaño de la longitud de onda de de Broglie del electrón, en otras palabras, si el tamaño se reduce a sólo unos cuantos nanómetros, entonces obtenemos una nanoestructura [5, 6]. La reducción de dimensionalidad en una, dos o tres direcciones lleva a la obtención de pozos, alambres y puntos cuánticos, respectivamente. Estos sistemas también pueden ser llamados bidimensionales (2D), unidimensionales (1D) y cero-dimensionales (0D), respectivamente, de acuerdo con los grados de libertad en cada uno de los sistemas.

Las propiedades electrónicas y vibracionales de las estructuras de baja dimensionalidad dependen tanto de la dimensionalidad como de los detalles de la estructura, es decir, su forma, tamaño, y distribución de los átomos. Las propiedades electrónicas a su vez controlan las propiedades ópticas y de transporte de portadores de carga, de modo que, la arquitectura geométrica abre una cantidad de enormes oportunidades para diseñar heteroestructuras completamente novedosas. En la Figura 1.3, se muestran de manera esquemática las representaciones de los materiales 3D, 2D, 1D y 0D y su densidad de estados electrónicos en función de la energía para la banda de conducción, respectivamente. En el caso de puntos cuánticos, su densidad de estados electrónicos se describe por funciones delta, las cuales no muestran dispersión de energía.

1.4. Motivación y objetivo general

Con los primeros reportes de puntos cuánticos epitaxiales de submonocapas atómicas se despertó el interés de su estudio en la comunidad científica debido a sus propiedades ópticas para aplicación en novedosos dispositivos emisores de luz. Los puntos cuánticos producidos por submonocapas atómicas de CdSe/ZnSe muestran una emisión muy intensa con un ancho medio a la altura máxima (FWHM, *full width at half maximum*) muy pequeño, menor a 10 meV a bajas temperaturas (~ 20 K), lo cual indica que se tiene una distribución reducida en tamaños, formas y composición de puntos cuánticos [7]. Desde hace casi un par de décadas se han estudiado sus propiedades tratando de explicar los procesos de recombinación que presentan estos puntos cuánticos en sus espectros de fotoluminiscencia. En la literatura se reporta que su emisión se compone por una estructura de doble pico (Figura 1.4), el pico a mayores energías se ha identificado como una emisión de excitón libre [8], el pico a menor energía, hasta antes de este trabajo de tesis, no se había podido explicar, a pesar de los esfuerzos de muchos grupos de investigación a nivel internacional.

El objetivo general de esta tesis es: crecer, modelar y caracterizar ópticamente puntos cuánticos epitaxiales de submonocapas atómicas de CdSe entre barreras de ZnSe con coberturas menores a una monocapa para entender los mecanismos de recombinación presentes en sus espectros de emisión excitónica e inferir algunas de sus propiedades estructurales en base a sus propiedades luminiscentes.

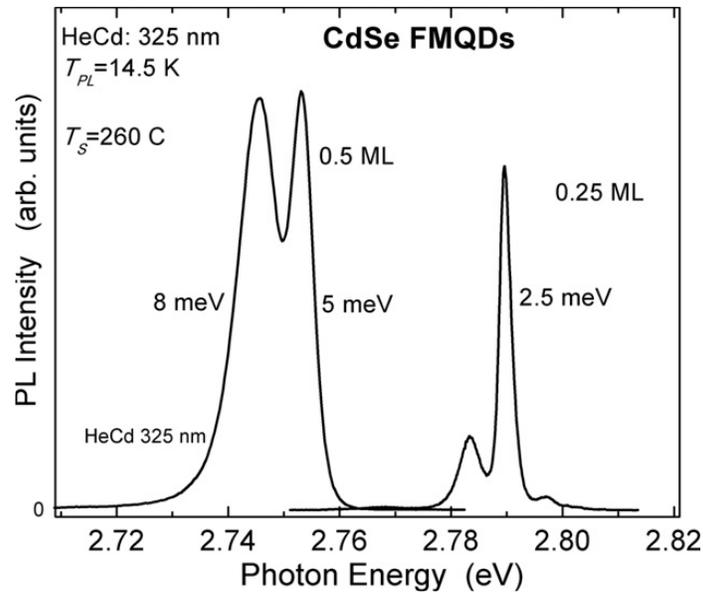


Figura 1.4. Estructura de doble pico en el espectro de fotoluminiscencia de puntos cuánticos de submonocapa de CdSe/ZnSe con coberturas nominales de 0.5 y 0.25 ML. Figura tomada de la referencia [8]

1.5. Objetivos particulares

- Crecimiento de distintas muestras con características específicas de puntos cuánticos de submonocapas atómicas de CdSe con barreras de ZnSe, con coberturas menores a una monocapa.
- Emplear la aproximación de la función envolvente factorizada para el modelado de puntos cuánticos de submonocapas atómicas y así estimar sus dimensiones laterales empleando los espectros de fotoluminiscencia.
- Caracterización óptica por medio de fotoluminiscencia de diversas heteroestructuras basadas en los puntos cuánticos de CdSe/ZnSe para entender el origen de los procesos excitónicos presentes en la estructura de doble pico de sus espectros.

1.6. Estructura de la tesis

A continuación de esta introducción se presenta la información necesaria para el entendimiento de los conceptos involucrados en el desarrollo de esta tesis y su posterior análisis y discusión. En el capítulo 2 se describe de manera breve la estructura electrónica de bandas de materiales semiconductores, la constante de red, se enfatiza el concepto de banda prohibida de energía (E_g) y sus expresiones para aleaciones ternarias de semiconductores II-VI. También se describe, la metodología para el cálculo de estructuras de pozos cuánticos rectangulares finitos, y el método de la función envolvente factorizada para su aplicación en la estimación de las dimensiones laterales de puntos cuánticos epitaxiales. Después se describe la metodología empleada para el cálculo de la energía de enlace del excitón empleando el modelo de dimensión fraccionaria. Además, se da una breve descripción de las propiedades ópticas de materiales semiconductores como lo son la absorción y la emisión. En el capítulo 3 se dan los detalles experimentales relacionados con las técnicas de crecimiento para los puntos cuánticos de submonocapas atómicas, así como la descripción de la técnica de caracterización óptica por espectroscopía de fotoluminiscencia. En el capítulo 4, se dan los resultados de la estimación de las dimensiones laterales de los puntos cuánticos de submonocapas atómicas empleando la aproximación de la función envolvente factorizada. En este mismo capítulo también se describen el crecimiento y la caracterización de muestras especialmente preparadas con las cuales se demuestra de manera clara el origen del pico de menor energía de la estructura de doble pico de la emisión excitónica de los puntos cuánticos de submonocapas atómicas de CdSe. Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones más importantes del trabajo de tesis, mostrando resultados satisfactorios en consistencia con los objetivos propuestos.

2. Marco Teórico

En este capítulo se presenta una breve descripción de la teoría que comprende las principales características de materiales semiconductores, como lo son la estructura de bandas electrónicas, constante de red y la banda prohibida de energía. Estos y otros conceptos que se abordan en este capítulo son de gran importancia ya que se usan en el modelado de estructuras de pozos y puntos cuánticos.

2.1. Semiconductores

Cualquier definición de un semiconductor sin los detalles básicos relacionados con la estructura de bandas electrónicas sería incompleta. En una definición general solo se podría decir que un semiconductor tiene una resistividad eléctrica en un rango intermedio entre un metal y un aislante, es decir, entre 10^{-3} y $10^9 \Omega \text{ cm}$ [5]. La conductividad eléctrica de un semiconductor se puede variar ampliamente en función del contenido de impurezas, temperatura, exceso de inyección de portadores de carga, y excitación óptica. Estos factores pueden afectar la conductividad eléctrica de un semiconductor en varios ordenes de magnitud.

Una propiedad importante y distintiva de los semiconductores es la dependencia con la temperatura de su conductividad, es decir, la conductividad en semiconductores incrementa con el aumento de la temperatura, mientras que en los metales la conductividad decrece

cuando se aumenta la temperatura. Uno de los parámetros más importantes que a menudo determina el rango de aplicaciones de un semiconductor es su banda prohibida de energía E_g , que es la separación entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. Típicamente la banda prohibida de un semiconductor está en un rango de 0 a 4 eV. Sin embargo, este rango solo es una aproximación, ya que algunos materiales por ejemplo el diamante, tiene una banda prohibida de 5.5 eV y tiene propiedades de semiconductor si se trata adecuadamente, por ejemplo, al impurificarlo [5].

En la siguiente sección, se dará una descripción de la estructura de bandas electrónicas de semiconductores para tener una definición más completa acerca de estos materiales.

2.2. Propiedades de semiconductores

Los materiales semiconductores son de gran importancia debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, dependiendo de su aplicación se pueden variar los materiales para obtener bandas prohibidas de energía deseadas. Las propiedades de los materiales semiconductores están dadas de acuerdo con la distribución de sus estados electrónicos los cuales se describen por medio de la estructura de bandas electrónicas de cada material.

Los electrones pueden moverse dentro de un sólido y estos electrones no están necesariamente ligados alrededor de un cierto átomo, su energía contiene un término de energía cinética $\hbar k^2 / 2m$, por lo tanto, la energía de los electrones en un cristal está descrita por relaciones de dispersión $E = E(k)$. Ya que los átomos en un cristal ocupan posiciones en una red periódica, los electrones de valencia y de conducción se mueven en potenciales electrostáticos periódicos en tres dimensiones los cuales son formados por los núcleos y los electrones del núcleo. Las propiedades de simetría de un cristal, en particular la invariancia bajo una operación de traslación, son un factor importante en el comportamiento de las relaciones de dispersión. El Hamiltoniano de un cristal ideal se puede escribir como (1) [9, 10]:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_k \frac{P_k^2}{2M_k} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|R_k - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{Z_k Z_l e^2}{|R_k - R_l|}, \quad (1)$$

donde p_i y P_k son la magnitud del momento de los electrones y del núcleo, respectivamente; r_i es la posición del i -ésimo electrón, y R_k es la posición del k -ésimo núcleo, Z_k es el número atómico y $-e$ es la carga del electrón. Empleando la aproximación adiabática, en la cual se toma en cuenta que los iones (núcleo más sus electrones) son mucho más pesados que los electrones, por lo tanto, los iones se mueven más lentamente. Como resultado de esto, los electrones pueden responder al movimiento de los iones casi de manera instantánea, en otras palabras, para los electrones los iones básicamente son estacionarios. Por otro lado, los iones no pueden seguir el movimiento de los electrones y estos solo ven un potencial electrónico promedio. Con esta aproximación el Hamiltoniano del cristal se puede escribir en tres Hamiltonianos separados de la siguiente manera (2):

$$H = H_e(r_i, R_{k0}) + H_{iones}(R_k) + H_{e-ion}(r_i, \delta R_k). \quad (2)$$

$H_{iones}(R_k)$ corresponde al Hamiltoniano que describe el movimiento de los iones en el potencial de otros iones más el potencial electrónico adiabático promedio. $H_{e-ion}(r_i, \delta R_k)$ corresponde a la interacción de los electrones con los iones vibrando alrededor de la posición de equilibrio, este término es conocido como interacción electrón-fonón. $H_e(r_i, R_{k0})$ corresponde al Hamiltoniano electrónico y describe la interacción de los electrones de valencia y la interacción con los electrones de los iones fijos (aproximación adiabática), también incluye la energía cinética de los electrones. Encontrando las funciones y valores propios de $H_e(r_i, R_{k0})$ se construyen las relaciones de dispersión $E(k)$ para electrones en el cristal y se conoce como estructura electrónica de bandas, la cual tiene un arreglo de bandas de energía para estados de electrones. Para simplificar los cálculos, es necesario emplear la aproximación de un electrón, en la cual cada electrón experimenta el mismo potencial promedio $V(r)$. Por lo tanto, la ecuación de Schrödinger que describe el movimiento de cada electrón será idéntica y está dada por (3):

$$H_{1e}\psi_n(r) = \left(\frac{P^2}{2m} + V(r) \right) \psi_n(r) = E_n \psi_n(r), \quad (3)$$

donde H_{1e} , $\psi_n(r)$, y E_n denotan, el Hamiltoniano de un electrón, la función de onda y la energía de un electrón en un estado propio n , respectivamente.

En un cristal la operación de simetría de mayor importancia es la invarianza bajo traslaciones específicas. Cuando una partícula se mueve en un potencial periódico sus funciones de onda pueden expresarse en forma de funciones de Bloch, la cual está dada por la siguiente expresión (4):

$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r), \quad (4)$$

donde $u_k(r)$ es una función periódica con la misma periodicidad del potencial $V(r)$ y k es el vector de onda. Si el potencial $V(r)$ es una función periódica con un periodo de traslación igual a R , es decir (5):

$$u_k(r + nR) = u_k(r), \quad (5)$$

para todo n entero. Cuando r se traslada a $r + R$, $\psi_k(r)$ cambia de la siguiente manera (6):

$$T_R \psi_k(r) = \psi_k(r + R) = e^{ik \cdot R} \psi_k(r), \quad (6)$$

donde T_R es el operador de traslación y $\psi_k(r)$ es la función propia de T_R con valor propio $e^{ik \cdot R}$. Ya que el Hamiltoniano es invariante bajo la operación de traslación por R , por lo tanto, la función propia $\psi(r)$ del Hamiltoniano H_{1e} se pueden expresar como una suma de funciones de Bloch (7):

$$\psi(r) = \sum_k A_k \psi_k(r) = \sum_k A_k e^{ik \cdot r} u_k(r), \quad (7)$$

donde A_k son constantes. Una gráfica de las energías para electrones E_n en función del vector de onda k se conoce como estructura de bandas electrónicas o relaciones de dispersión para electrones [9, 10].

Un ejemplo de una relación de dispersión $E(k)$ se muestra en la Figura 2.1, esta estructura de bandas corresponde a una estructura cubica de ZnSe. En esta figura se puede observar que en el punto Γ , es decir, en el punto en el cual el vector de onda $k = 0$, Γ_8 corresponde al máximo de la banda de valencia y Γ_6 corresponde al mínimo de la banda de conducción, a temperatura ambiente la distancia en energía entre estos dos puntos es de 2.7 eV y corresponde a la banda prohibida de energía del ZnSe.

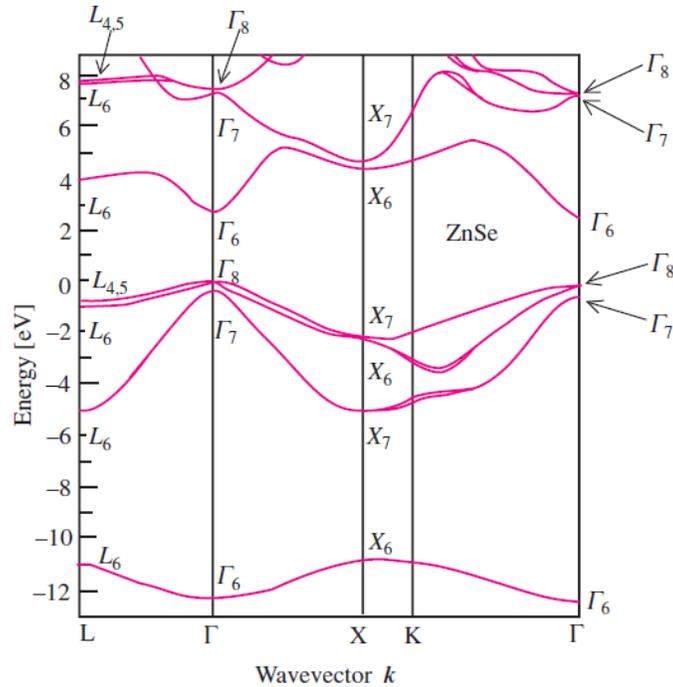


Figura 2.1 Estructura de bandas electrónicas correspondientes al ZnSe con fase cubica. Figura tomada de la referencia [9].

Las principales características de las bandas de valencia y de conducción en el caso de un semiconductor tipo blanda de zinc se muestra en la Figura 2.2, en la cual se observa el punto Γ , el cual es el centro de la zona Brillouin ($k = 0$). En la estructura de bandas se considera el acoplamiento entre el momento angular orbital (l) y el momento angular del espín (s) mediante el efecto espín-orbita que es una interacción magnética. El mínimo de la banda de conducción Γ_6 , tiene un carácter tipo s ($l = 0$), y es dos veces degenerada ($J = 1/2, m_j = \pm 1/2$). La banda de valencia tiene un carácter tipo p ($l = 1$) y es cuatro veces degenerada en el punto Γ_8 ($J = L + S = 3/2, m_j = \pm 3/2, \pm 1/2$), y dos veces degenerada en Γ_7 ($J = L - S = 1/2, m_j = \pm 1/2$). En el punto $\Gamma(k = 0)$, el máximo de la banda de valencia se desdobra en bandas: de huecos pesados ($HH, heavy holes$) y huecos ligeros ($LH, light holes$). La separación entre las bandas en Γ_8 y Γ_7 se debe a la interacción espín-orbita y se denota como Δ_0 . $E_0 = E_g$ para semiconductores de banda prohibida directa y $E_0 + \Delta_0$ son las principales transiciones ópticas en $k = 0$ [10].

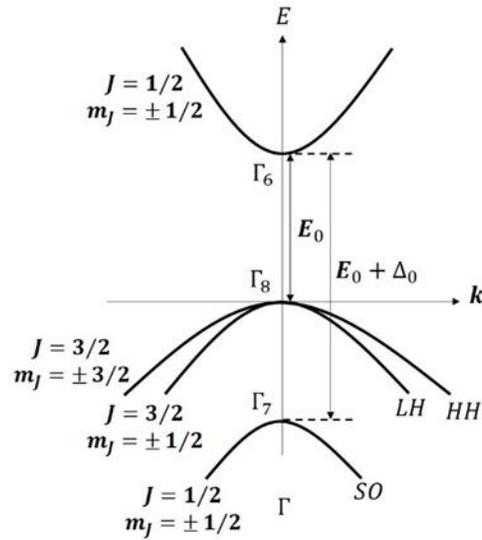


Figura 2.2 Estructura de bandas de un semiconductor tipo blenda de zinc de banda prohibida directa alrededor del centro Γ de la zona de Brillouin.

2.2.1. Constante de red

La estructura cristalina de materiales semiconductores es bien conocida, así como también sus constantes de red se conocen con una buena precisión. La mayoría de los materiales semiconductores de interés para aplicaciones a dispositivos tienen estructura tipo diamante, estructura cúbica (tipo blenda de zinc), o hexagonal (wurtzita). En el caso de los compuestos binarios II-VI, es común encontrar los dos tipos de estructuras ya sea cúbica o hexagonal dependiendo de las condiciones de crecimiento de los materiales. En el caso de la estructura tipo blenda de zinc la cual está compuesta de dos redes interpenetradas del tipo cúbica centrada en las caras (fcc) desplazadas entre sí $\frac{1}{4}$ sobre la diagonal del cubo en la dirección [111], una de las redes está compuesta por cationes (iones positivos) y la otra por aniones (iones negativos). Las dimensiones de la estructura tipo blenda de zinc están definidas en términos de la constante de red a , en la Figura 2.3 se muestra una estructura tipo blenda de zinc. Para este trabajo de tesis se emplearon compuestos binarios de CdSe y ZnSe los cuales tienen constantes de red $a_{CdSe} = 6.077 \text{ \AA}$ y $a_{ZnSe} = 5.668 \text{ \AA}$, respectivamente. A partir de materiales binarios se pueden formar aleaciones ternarias al combinar compuestos $A^N C^{8-N}$

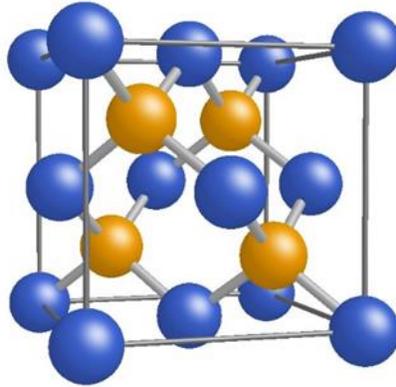


Figura 2.3 Estructura cristalina tipo blenda de zinc.

y $B^N C^{8-N}$, los cuales tienen como resultado una aleación del tipo $A_{1-x}B_xC$, donde x representa la fracción de átomos sustitutos B en la subred de cationes, se asume que los cationes son aleatoriamente distribuidos en la subred fcc de cationes. De manera similar se puede tener una aleación con sustitución de aniones la cual se representa como $AB_{1-y}C_y$. Existe una variedad de aleaciones de materiales semiconductores II-VI como: $Zn_{1-x}Cd_xSe$, $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $ZnS_{1-y}Se_y$, $CdS_{1-y}Se_y$, entre otras [8].

La aleación de $Zn_{1-x}Cd_xSe$ es de particular importancia ya que esta se ha usado para fabricar pozos cuánticos en la región activa de diodos emisores de luz (*LEDs, light emitting diodes*) y láseres [11].

En el caso de las aleaciones ternarias, si no hay un cambio de fase cristalográfica con la composición, la constante de red de la aleación se puede expresar mediante la Ley de Vegard [12], esta ley establece una dependencia lineal entre la composición de la aleación y la constante de red de la siguiente manera (8):

$$a(A_{1-x}B_xC) = (1 - x)a(AC) + xa(BC) = a(AC) + x[a(BC) - a(AC)]. \quad (8)$$

Se ha demostrado experimentalmente que las longitudes de los enlaces de los materiales binarios AC y BC mantienen prácticamente el mismo valor que los compuestos binarios puros [13, 14]. El hecho que la constante de red y algunas otras propiedades físicas y electrónicas puedan ser explicadas mediante una dependencia lineal de la composición, explica el éxito de la aproximación del cristal virtual. En esta aproximación se asume que el

crystal tiene un potencial cristalino efectivo promedio, y las longitudes de enlace de los binarios AC y BC se asumen que son iguales al promedio de la longitud de enlace. Cualquier propiedad de una aleación ternaria $A_{1-x}B_xC$ se puede representar por $T_{ABC}(x)$, y puede ser linealmente interpolada entre las propiedades de los binarios que la constituyen B_{AC} y B_{BC} se pueden expresar como (9) [10]:

$$T_{ABC}(x) = (1 - x)B_{AC} + xB_{BC} = B_{AC} + x(B_{BC} - B_{AC}). \quad (9)$$

La ecuación (9) permite calcular propiedades que no se conocen de materiales ternarios, a partir de las propiedades conocidas para los compuestos binarios que constituyen la aleación ternaria, sin embargo, hay propiedades en las cuales no se puede aplicar esta aproximación como la banda prohibida de energía, la cual se describe en la siguiente sección.

2.2.2. Banda prohibida de energía

En semiconductores, una de las características principales es la banda prohibida E_g , la cual es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia. A estos puntos se les conoce más comúnmente como borde de la banda de conducción y borde de la banda de valencia.

Muchas propiedades físicas están directamente relacionadas con la banda prohibida E_g como lo son: absorción óptica, transiciones de luminiscencia, conductividad eléctrica, índice de refracción, etc. Los semiconductores de banda prohibida directa son eficientes en el proceso de absorción de luz con energías mayores a la banda prohibida en comparación con los de banda prohibida indirecta, los cuales también son poco eficientes en emisión de luz debido a que necesitan la participación de fonones para satisfacer la conservación del vector de onda.

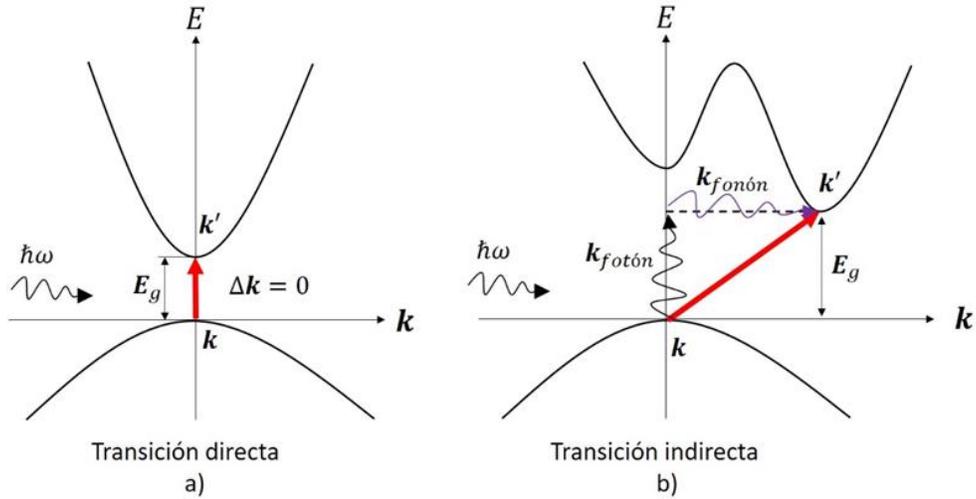


Figura 2.4 Transiciones de semiconductores de bandas prohibidas a) directas y b) indirectas.

En una transición directa, el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción coinciden en el mismo valor del vector de onda k , esto se muestra en la Figura 2.4 a), las leyes de conservación de una transición directa son las siguientes (10) y (11):

$$E_C(k') = E_V(k) + \hbar\omega, \quad (10)$$

$$k' = k + k_{fotón}, \quad (11)$$

donde $E_C(k')$ corresponde a la energía de la banda de conducción con vector de onda k' , $E_V(k)$ es la energía correspondiente a la banda de valencia con vector de onda k y $\hbar\omega$ es la energía de fotón incidente.

Para las transiciones indirectas el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no coinciden para el mismo valor del vector de onda k , como se muestra en la Figura 2.4 b), en este caso, para que se cumplan las leyes de conservación de energía y momento se debe tener una tercera partícula capaz de brindar la cantidad necesaria del vector de onda para que exista conservación entre los estados inicial y final. En los sólidos tales partículas son los fonones, los cuales son vibraciones de la red del cristal y pueden brindar una energía $\hbar\omega_{fonón}$ y una cantidad de momento $\hbar k_{fonón}$. En el caso de transiciones indirectas las leyes de conservación son las siguientes (12) y (13):

$$E_C(k') = E_V(k) + \hbar\omega \pm \hbar\omega_{fonón}, \quad (12)$$

$$k' = k + k_{fotón} \pm k_{fonón}. \quad (13)$$

Cómo se mencionó anteriormente este proceso tiene una probabilidad menor que una transición directa ya que se trata de un proceso en el cual intervienen tres partículas. En las ecuaciones de conservación se usa \pm ya que el proceso puede absorber ($-$) o generar ($+$) un fonón [15].

Se puede formar una aleación ternaria a partir de dos compuestos binarios, entonces la banda prohibida de semiconductores de aleaciones ternarias en función de la composición $E_g(x)$ se puede describir mediante una expresión cuadrática de la composición (14):

$$E_g^{ABC}(x) = (1 - x)E_g^{AC} + xE_g^{BC} - b_{ABC}x(1 - x), \quad (14)$$

donde E_g^{AC} y E_g^{BC} son las bandas prohibidas de los compuestos binarios que conforman la aleación ternaria, y b es el parámetro de curvatura con valor positivo. El comportamiento de $E_g(x)$ está descrito por una parábola positiva. Bernard y Zunger propusieron un modelo microscópico para el parámetro de curvatura (15) [16]:

$$b_{BZ} = b_{VD} + b_{CE} + b_S + b_D, \quad (15)$$

donde los primeros tres términos son contribuciones intrínsecas y se deben a: (b_{VD}) deformación hidrostática de volumen, (b_{CE}) redistribución de carga debida a diferencias en la electronegatividad química, (b_S) efectos de relajación de la estructura interna, y finalmente el cuarto termino (b_D), es la contribución extrínseca y está relacionado con el desorden de la aleación. Este modelo demostró que el parámetro de curvatura es una consecuencia del enlace microscópico y propiedades estructurales de la aleación, con una contribución debida al desorden de la aleación.

2.3. Estructuras cuánticas de semiconductores II-VI

En esta sección se dará una descripción de las estructuras semiconductoras de baja dimensionalidad, como lo son los pozos y puntos cuánticos, también se resolverá la ecuación de Schrödinger unidimensional para obtener una solución al pozo cuántico y se describirá el

método de la aproximación de la función envolvente factorizada para obtener los niveles de energía en puntos cuánticos con simetría rectangular.

2.3.1. Pozos cuánticos

Las estructuras de baja dimensionalidad producidas con semiconductores II-VI han sido de gran interés para la comunidad científica debido a que este tipo de estructuras se pueden aplicar para la elaboración de LEDs y láseres [17].

Un pozo cuántico (QW , *quantum well*) semiconductor se forma al unir dos materiales semiconductores con distintos valores de banda prohibida de energía, donde el material del pozo W tiene una banda prohibida E_g^W menor que la banda prohibida del material B de la barrera E_g^B ($E_g^B > E_g^W$), para que se forme el pozo los materiales se deben unir en la secuencia BWB. Debido a la diferencia de banda prohibida, los bordes de las bandas de conducción y de valencia de los materiales W y B no se alinean entre sí. La diferencia entre los bordes de las bandas forma una discontinuidad que se conoce como “band offset”. Este band offset produce el potencial responsable del confinamiento en la región del pozo, de tal modo que se forma un pozo para electrones en la banda de conducción y un pozo para huecos en la banda de valencia. La posición de las bandas se define por medio de un factor Q [18], que proporciona la relación entre las bandas de conducción y de valencia, mediante la diferencia de las bandas prohibidas de los materiales, de la siguiente manera:

$$\Delta E_g = E_g^B - E_g^W, \quad (16)$$

$$\Delta E_C = Q_C \Delta E_g, \quad (17)$$

$$\Delta E_V = Q_V \Delta E_g, \quad (18)$$

$$\Delta E_g = \Delta E_C + \Delta E_V, \quad (19)$$

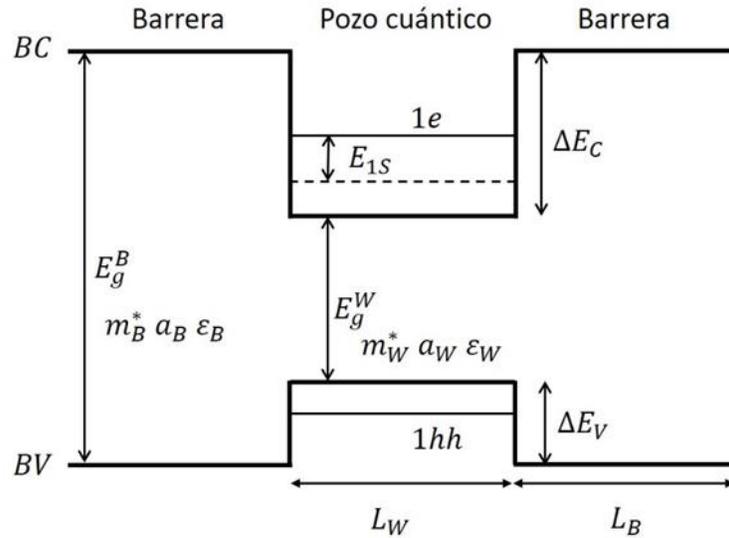


Figura 2.5 Diagrama de un pozo cuántico semiconductor.

donde ΔE_g es la diferencia de las bandas prohibidas, ΔE_C y ΔE_V son la profundidad de los pozos para la banda de conducción para electrones y de valencia para huecos, respectivamente. Q_C y Q_V son los factores que proporcionan las posiciones de las bandas de conducción y de valencia, en el caso del pozo formado por CdSe/ZnSe los valores son: $Q_C = 0.80$, y $Q_V = 0.20$ [8]. En la Figura 2.5 se muestra un diagrama de un pozo cuántico en el cual se muestran los parámetros estructurales: (m^*) masa efectiva, (a) constante de red y constante dieléctrica (ϵ), los subíndices hacen referencia a la barrera B y al pozo W, también se muestran los niveles de energía de los estados base para electrones ($1e$) y para huecos pesados ($1hh$), así como la energía de enlace del excitón (E_{1s}).

En el caso de un pozo cuántico rectangular, se requiere que se tengan constantes de red iguales entre materiales, e interfaces abruptas sin mezclas entre estos, sin embargo, esto es muy complicado. Dependiendo de los materiales del sistema, se pueden presentar fluctuaciones de espesor, deformaciones debidas al desacople de las constantes de red y formación de aleaciones en la interfaz.

Un crecimiento heteroepitaxial implica el crecimiento de una película delgada sobre un sustrato adecuado, es decir, que tenga características estructurales similares. En la mayoría de los casos se presentan diferencias en la constante de red del sustrato y la película. Esta diferencia de la constante de red produce deformación en la película, lo cual puede afectar

las propiedades ópticas del semiconductor. El desacople de la constante de red se define como (20) [10]:

$$\Delta a \equiv \frac{a_0 - a_{0S}}{a_{0S}}, \quad (20)$$

donde a_0 representa la constante de red del material en bulto o de una película libre, y a_{0S} es la constante de red del sustrato. La deformación se define como el cambio de dimensiones de un cuerpo debido a un sistema de fuerzas actuando sobre este, y se expresa como (21):

$$\varepsilon \equiv \frac{d - d_0}{d_0}, \quad (21)$$

donde d es la dimensión después del efecto de las fuerzas y d_0 es la dimensión sin deformación. Se pueden presentar dos tipos de deformación: deformación por compresión con valores negativos y deformación por tensión con valores positivos. Dependiendo de la cantidad del desacople de red y de las propiedades elásticas de la película, esta tendrá un crecimiento pseudomórfico hasta alcanzar cierto espesor crítico (h_c) acumulando energía elástica, después de este espesor la mayor parte de la energía elástica acumulada debida a la deformación se libera mediante la aparición de dislocaciones y algunos otros defectos estructurales, los cuales pueden afectar drásticamente las propiedades ópticas del semiconductor.

En la mayoría de los casos, la película depositada sobre algún sustrato es mucho más delgada que el sustrato, por lo tanto, se asume que el sustrato no sufre deformación y que la película adopta el valor de la constante de red del sustrato. El desacople de red de la película producirá una deformación biaxial y sufrirá una deformación tetragonal ($\varepsilon_x = \varepsilon_y \neq \varepsilon_z$). La deformación de la película está dada por (22) y (23):

$$\varepsilon_{||} = \varepsilon_x = \varepsilon_y = \frac{a_{||} - a_0}{a_0}, \quad (22)$$

y

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_z = \frac{a_{\perp} - a_0}{a_0}, \quad (23)$$

donde a_{\parallel} y a_{\perp} representan las constantes de red de la película paralela y perpendicular al sustrato, respectivamente.

La deformación de un cristal es proporcional a la cantidad de fuerza aplicada (σ), esto se puede expresar por medio de la ley de Hooke para un medio isotrópico (24):

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} c_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (24)$$

donde c_{ijkl} es el tensor de rigidez de cuarto rango, de manera similar se puede escribir (25):

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k,l} s_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (25)$$

donde s_{ijkl} es el tensor de cuarto rango llamado “*compliance tensor*”.

De acuerdo con la teoría de elasticidad, el tensor de deformación se puede expresar en términos de los coeficientes de rigidez c_{11} y c_{12} [8], de la siguiente manera (26):

$$\varepsilon_{\perp} = -\frac{2c_{12}}{c_{11}} \varepsilon_{\parallel}. \quad (26)$$

Sustituyendo en esta última expresión ε_{\perp} y ε_{\parallel} de las ecuaciones (22) y (23), se obtiene la modificación de la constante de red:

$$a_{\perp} = a_0 + \frac{2c_{12}}{c_{11}} (a_0 - a_{\parallel}). \quad (27)$$

Además de la modificación de la constante de red debido a la deformación, otro parámetro que se ve afectado por la deformación es la estructura de bandas electrónicas.

Bajo los efectos de la deformación biaxial, la simetría de la red se reduce de cubica a tetragonal, lo que produce una separación entre las bandas en el punto Γ_8 de la banda de valencia en un semiconductor tipo blanda de zinc. La separación entre las bandas depende del tipo de deformación, la banda prohibida E_0 incrementará si la deformación es por compresión y disminuirá si la deformación es por tensión. En la Figura 2.6 se muestra un esquema de la modificación de la estructura de bandas debido a la deformación.

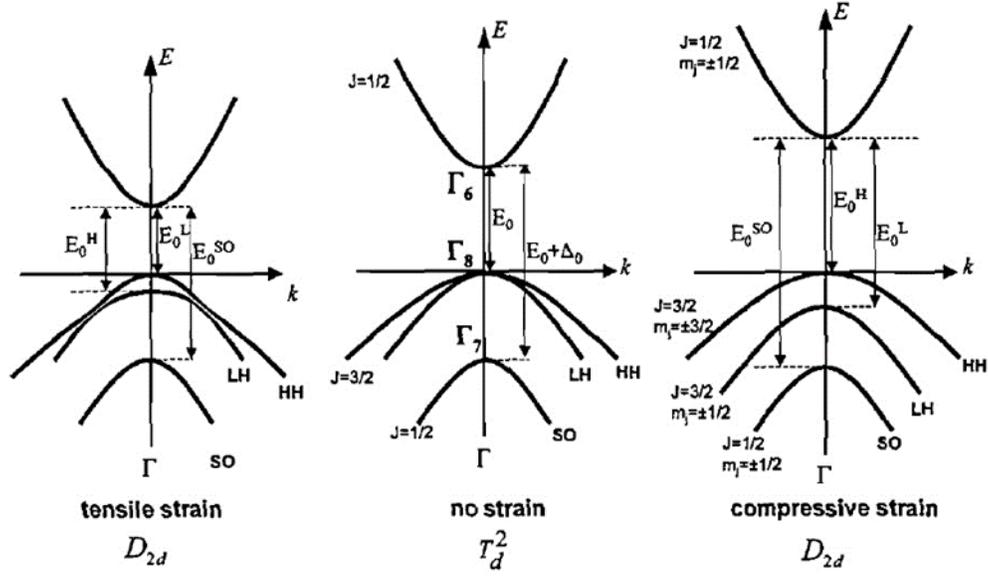


Figura 2.6 Modificación de la estructura de bandas electrónicas de semiconductores del tipo blenda de zinc bajo tensión o compresión biaxial. Imagen tomada de la referencia [10].

Los desplazamientos en energía para las bandas de HH, LH y SO con respecto a la banda de conducción están dados por [10]:

$$\Delta E_{HH} = \left[-2a \left(\frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \right) + b \left(\frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \right) \right] \varepsilon, \quad (28)$$

$$\Delta E_{LH} = \left[-2a \left(\frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \right) - \frac{1}{2} b \left(\frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \right) \right] \varepsilon + \delta E_{SO}, \quad (29)$$

y

$$\Delta E_{SO} = \left[-2a \left(\frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}} \right) - \frac{1}{2} b \left(\frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \right) \right] \varepsilon - \delta E_{SO}, \quad (30)$$

donde

$$\delta E_{SO} = -\frac{\Delta_0}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\Delta_0^2 + \frac{9}{4} \left[2b \left(\frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \right) \varepsilon \right]^2 - 2b \left(\frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}} \right) \varepsilon \cdot \Delta_0}, \quad (31)$$

donde a y b son: el potencial hidrostático y deformación de cizalla “*shear deformation*”, respectivamente. $\varepsilon \equiv -\varepsilon_{||}$, donde $-\varepsilon_{||}$ se definió en la ecuación (22).

Para encontrar los niveles de energía permitidos del pozo cuántico de potencial finito, se debe de resolver la ecuación de Schrödinger para cada una de las regiones que componen el pozo.

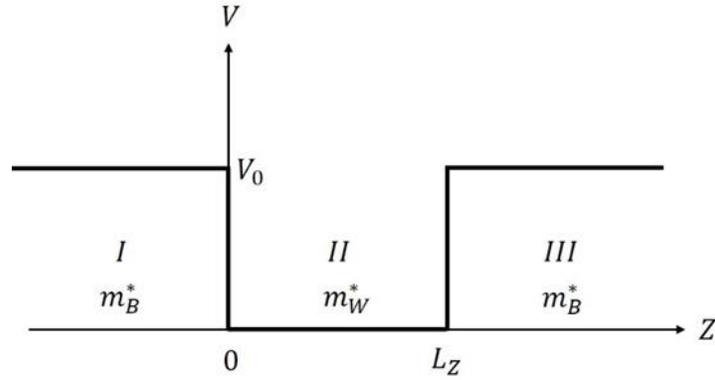


Figura 2.7 Esquema del pozo finito unidimensional.

En el caso del pozo simple el cual tiene una profundidad V_0 y un ancho L_z , como el que se muestra en Figura 2.7, donde el potencial mostrado en la figura se define como (32):

$$V(z) = \begin{cases} V_0, & z < 0 \\ 0, & 0 \leq z \leq L_z, \\ V_0, & z > L_z \end{cases} \quad (32)$$

La ecuación de Schrödinger unidimensional independiente del tiempo para el pozo de potencial V_0 se puede escribir como (33) y (34):

$$-\frac{\hbar^2}{2m_B^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V_0 \psi(z) = E \psi(z), \quad z < 0, \quad z > L_z, \quad (33)$$

y

$$-\frac{\hbar^2}{2m_W^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) = E \psi(z), \quad 0 \leq z \leq L_z, \quad (34)$$

donde las ecuaciones de Schrödinger corresponden a las regiones de las barreras y dentro del pozo. Dentro del pozo el potencial es $V_0 = 0$, por lo tanto, una partícula que se encuentre dentro del pozo se comportara como partícula libre.

Las soluciones generales a la ecuación de Schrödinger para cada región del pozo son las siguientes:

$$\psi_I(z) = A e^{qz} + B e^{-qz}, \quad z < 0 \quad (35)$$

$$\psi_{II}(z) = C e^{ikz} + D e^{-ikz}, \quad 0 \leq z \leq L_z \quad (36)$$

$$\psi_{III}(z) = E e^{qz} + F e^{-qz}, \quad z > L_z \quad (37)$$

donde $q = \frac{\sqrt{2m_B^*(V_0-E)}}{\hbar}$ y $k = \frac{\sqrt{2m_W^*E}}{\hbar}$.

En la región del pozo $0 \leq z \leq L_z$, se tienen soluciones pares e impares dadas por las siguientes funciones (38) y (39):

$$\psi_{II}(z) = D' \text{Cos}(kz), \quad (\text{soluciones pares}) \quad (38)$$

$$\psi_{II}(z) = C' \text{Sen}(kz), \quad (\text{soluciones impares}) \quad (39)$$

Y para las regiones de las barreras, tomando en cuenta que las funciones propias deben ser finitas, se tienen las siguientes soluciones (40) y (41):

$$\psi_I(z) = Ae^{qz}, \quad z < 0 \quad (40)$$

$$\psi_{III}(z) = Fe^{-qz}, \quad z > L_z \quad (41)$$

Se debe de satisfacer que la función de onda y su derivada sean suaves y continuas en las interfaces, de acuerdo con la aproximación de la función envolvente y la masa efectiva, las condiciones de continuidad de Ben Daniel-Duke [19] para el pozo son (42):

$$\begin{aligned} \psi_I(z=0) &= \psi_{II}(z=0) \\ \frac{1}{m_B^*} \psi_I'(z=0) &= \frac{1}{m_W^*} \psi_{II}'(z=0) \\ \psi_{II}(z=L_z) &= \psi_{III}(z=L_z) \\ \frac{1}{m_W^*} \psi_{II}'(z=L_z) &= \frac{1}{m_B^*} \psi_{III}'(z=L_z) \end{aligned} \quad (42)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones obtenido a partir de las condiciones de frontera (42), se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{k}{m_W^*} \text{Tan}(kL_z) = \frac{q}{m_B^*}, \quad (\text{soluciones pares}) \quad (43)$$

$$\frac{k}{m_W^*} \text{Cot}(kL_z) = -\frac{q}{m_B^*}, \quad (\text{soluciones impares}) \quad (44)$$

Los niveles de energía de los estados ligados del pozo cuántico finito se obtienen a partir de la solución de las ecuaciones trascendentales (43) y (44). Las soluciones a estas ecuaciones se pueden encontrar de manera gráfica o numérica.

2.3.2. Método de la función envolvente factorizada

En un pozo cuántico ideal, las interfaces son completamente planas, libres de cualquier tipo de imperfección. Sin embargo, en pozos cuánticos reales las interfaces presentan defectos químicos y estructurales los cuales producen fluctuaciones de potencial en el pozo cuántico. Un pozo cuántico puede presentar fluctuaciones de una o dos monocapas, donde una monocapa (ML , *monolayer*) se define como $a/2$, siendo a la constante de red del material semiconductor. Un pozo cuántico con un espesor promedio de $N ML$, puede tener fluctuaciones de espesor, es decir, islas bidimensionales de espesor $N + 1 ML$ y $N + 2 ML$. Estas islas bidimensionales, pueden ser sitios adecuados para la localización de un excitón [20], es decir, el excitón puede quedar parcial o completamente atrapado en las islas bidimensionales. Ya que el nivel de energía del estado base de una isla bidimensional de espesor $N + 1 ML$ es menor que el del pozo de $N ML$, a bajas temperaturas y potencias de excitación, el nivel de menor energía es el que tiene una mayor densidad de población de excitones. Conforme aumenta la temperatura, se puede promover migración térmica debido a la asistencia de fonones, los cuales brindan la energía necesaria a los excitones para migrar de un estado de baja energía a uno de mayor energía.

Las islas bidimensionales (islas cuánticas) generadas por las fluctuaciones de espesor tienen una barrera de potencial formada por los estados base del pozo y de la isla. Esta diferencia de energía es la que localiza a los excitones dentro de la isla de espesor $N + 1 ML$, y se define como (45) [21, 22]:

$$U \equiv E_X(N) - E_X(N + 1), \quad (45)$$

donde $E_X(N)$ es la energía estado base para excitones en el pozo de $N ML$, y $E_X(N + 1)$ es la energía del estado base para excitones del pozo con espesor $N + 1 ML$.

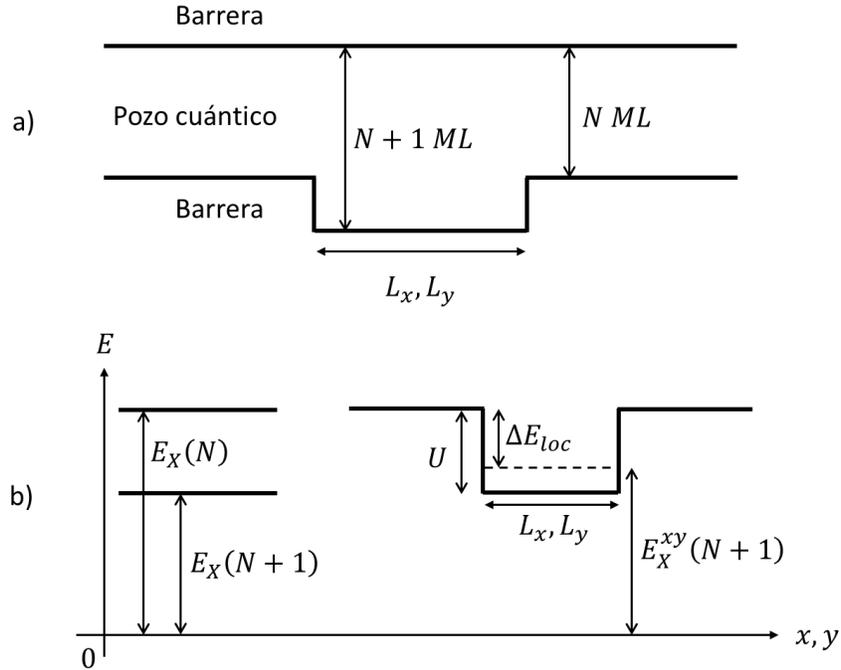


Figura 2.8 a) Isla cuántica generada por fluctuación de espesor, b) niveles de energía del pozo y de la fluctuación de espesor, a la derecha se muestra el potencial generado por la diferencia de energía de los niveles. Figura basada en la referencia [21].

El excitón localizado en la isla bidimensional tiene una energía de localización $\Delta E_{loc} \leq U$. Cuando las dimensiones laterales de la isla L_x, L_y , se reducen de tal manera que se tienen efectos de confinamiento, la energía de localización es $\Delta E_{loc} < U$, conforme las dimensiones laterales sean mayores, el excitón se comportará como una partícula libre en la isla y la energía de localización ΔE_{loc} se aproximará al valor de U . Por el contrario, al reducir demasiado las dimensiones laterales, la energía de localización será prácticamente cero y el excitón tendrá como energía, la correspondiente al estado base del pozo de $N ML$. De acuerdo con esto, se tendrá una localización completa del excitón cuando $\Delta E_{loc} \sim U$, por otra parte, cuando $\Delta E_{loc} < U$ se tendrá una localización débil del excitón en la isla. En la Figura 2.8 a), se muestra un esquema de un pozo con fluctuación de espesor, y los niveles de energía que generan el potencial de localización en las islas bidimensionales se representan en la Figura 2.8 b).

Para el cálculo de los niveles de energía y dimensiones laterales de las islas cuánticas se ha empleado el método de la aproximación de la función envolvente factorizada [21, 22, 23]. Por simplicidad, para aplicar este método, se asume que una de las interfaces del pozo es

completamente plana y las fluctuaciones se presentan en la interfaz opuesta, como se muestra en la Figura 2.8 a). También se hace la suposición que las islas tienen forma rectangular $L_x \times L_y$ y la energía de la barrera que localiza al excitón en la isla de espesor $N + 1 ML$ es U . La función de onda envolvente del excitón se puede escribir de la forma (46) [9, 22]:

$$\psi_{exc}(r_e, r_h) = S^{-1/2} e^{(ik \cdot R)} f(\rho) \varphi_e(z_e) \varphi_h(z_h), \quad (46)$$

donde $\varphi_e(z_e)$ es la función de onda del electrón confinado en la dirección de crecimiento, $\varphi_h(z_h)$ es la función de onda para el hueco confinado en la dirección de crecimiento, S es el área superficial del pozo cuántico, $\rho = \rho_e - \rho_h$ y R es el centro de masa del excitón en el plano x, y . La ecuación (46) se puede reescribir con base en la suposición de la geometría rectangular de la isla, de la forma (47):

$$\psi_{exc}(r_e, r_h) = S^{-1/2} F(X, Y) f(\rho) \varphi_e(z_e) \varphi_h(z_h). \quad (47)$$

X y Y son las componentes del vector del centro de masa del excitón en el plano $R_{||} \equiv (X, Y)$ del excitón localizado, y la función $F(X, Y)$ describe la localización del excitón en el plano de la interfaz de la isla de espesor $N + 1 ML$. Bajo estas suposiciones, la función envolvente $F(X, Y)$ satisface la ecuación bidimensional de Schrödinger (48) [22, 23]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \right) - U \theta \left(\frac{L_x}{2} - |X| \right) \times \theta \left(\frac{L_y}{2} - |Y| \right) \right] F(X, Y) = -\Delta E_{loc} F(X, Y), \quad (48)$$

donde θ es la función escalón; $\theta(s \geq 0) = 1$, $\theta(s < 0) = 0$. ΔE_{loc} es la energía de localización del excitón ($\Delta E_{loc} > 0$) asociada con la energía del estado base del excitón localizado $E_X^{xy}(N + 1)$, este estado base se puede escribir como (49):

$$E_X^{xy}(N + 1) = E_X(N + 1) + U - \Delta E_{loc}. \quad (49)$$

Con base en la suposición de la forma rectangular de la isla y suponiendo que la función $F(X, Y)$ y su derivada en las direcciones perpendiculares a los lados del rectángulo son continuas en el perímetro de la isla. Una aproximación eficiente para resolver la ecuación (48) se propuso por Bastard et. al. [23]. La aproximación consiste en representar la función

$F(X, Y)$ como un producto de funciones separadas $F_x(X)$ y $F_y(Y)$, y la ecuación de Schrödinger se puede escribir como un sistema de dos ecuaciones acopladas (50):

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - UP_y \theta \left(\frac{L_X}{2} - |X| \right) \right] F_x(X) &= -\varepsilon_x F_x(X) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} - UP_x \theta \left(\frac{L_Y}{2} - |Y| \right) \right] F_y(Y) &= -\varepsilon_y F_y(Y) \end{aligned} \quad (50)$$

Acopladas entre sí por las cantidades (51):

$$P_x = \int_{-L_x/2}^{L_x/2} F_x^2(X) dX, \quad P_y = \int_{-L_y/2}^{L_y/2} F_y^2(Y) dY. \quad (51)$$

Estas cantidades son las densidades de probabilidad de la partícula dentro de la isla y difieren de la unidad a medida que las funciones $F_x(X)$ y $F_y(Y)$ penetran en las barreras de potencial, por lo tanto, $P_x, P_y < 1$.

Las energías propias ε_x y ε_y determinan la energía de localización (52):

$$\Delta E_{loc} = \varepsilon_x + \varepsilon_y - P_x P_y U. \quad (52)$$

Esta energía de localización ΔE_{loc} , permite calcular la energía del estado base del excitón localizado en la fluctuación de espesor, descrita por la ecuación (49). Esta metodología se puede aplicar para encontrar el estado base del excitón localizado en puntos cuánticos de capas fraccionarias inmersos en una matriz de un material con banda prohibida de energía mayor.

2.3.3. Puntos cuánticos

Un punto cuántico por definición es una región de algún material con un potencial electrónico menor comparado con el material que lo rodea, lo cual produce un confinamiento de portadores en las tres direcciones espaciales. El confinamiento electrónico tiene como resultado una localización completa de las funciones de onda de los portadores, por lo tanto, los puntos cuánticos son llamados sistemas cero dimensionales (0D). Los efectos de

confinamiento se presentan cuando las dimensiones laterales de los puntos cuánticos son del orden de la longitud de onda de los portadores confinados.

El tamaño de los puntos cuánticos y por lo tanto del potencial de confinamiento lleva a la presencia de estados discretos, lo cual es una característica de los puntos cuánticos. Por lo tanto, un punto cuántico puede ser considerado como un átomo artificial, ya que su densidad de estados consiste en una serie de picos muy agudos, y sus propiedades físicas se asemejan en muchos aspectos a las de un átomo en una caja. Sin embargo, estos átomos artificiales tienen algunas propiedades diferentes en comparación con un átomo real, ya que estos pueden ser ocupados por electrones y huecos. La densidad de estados se representa por el número de estados confinados divididos por el intervalo de energía. Si el intervalo de energía se aproxima a cero, entonces la densidad de estados es simplemente una serie de funciones delta (δ) centradas en los niveles de energía debidos al confinamiento (E_1, E_2, E_3, \dots) como se muestra en la Figura 2.9 a). Los niveles de energía son discretos y están dados por la ecuación (53) [24, 25]:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad (53)$$

donde L_x, L_y , y L_z son las dimensiones laterales del punto cuántico y n_x, n_y y n_z son enteros positivos: La ecuación (53) se aplica al caso de un punto cuántico con barreras infinitas y no se puede aplicar en puntos cuánticos de barreras finitas. En el caso de barreras infinitas, para un punto cuántico con dimensiones específicas, los niveles de energía siempre son de mayor energía que los correspondientes a puntos cuánticos con barreras finitas. En nuestro caso, las barreras son finitas y no demasiado grandes, por lo que se requiere una metodología especial para la determinación de los niveles de energía.

2.3.4. Técnicas para crecimiento de puntos cuánticos

Existen diferentes técnicas empleadas para producir heteroestructuras semiconductoras que tengan un confinamiento en tres dimensiones. Algunas de estas técnicas son: litografía y tratamientos químicos de estructuras de pozos cuánticos, otra forma para crear puntos

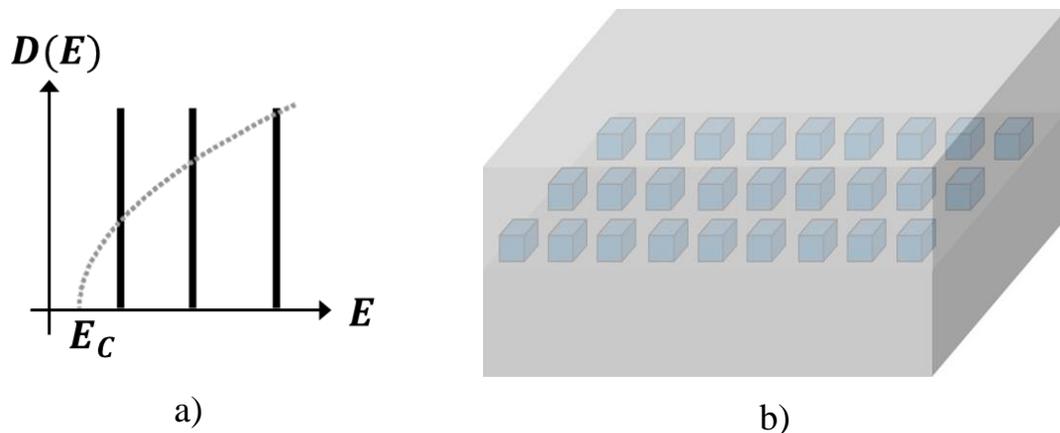


Figura 2.9. a) Densidad de estados de un punto cuántico, se presenta por una serie de funciones δ centradas en los niveles de energía de confinamiento. b) Representación de puntos cuánticos con simetría rectangular embebidos en una matriz con banda prohibida mayor.

cuánticos es por medio de auto-ensamble “*self-assembly*”, el cual se puede lograr de dos maneras: por síntesis química o crecimiento epitaxial.

El método de síntesis química es una técnica rápida y de bajo costo, en la cual se puede obtener una gran variedad de estructuras cristalinas compuestas por cientos o miles de átomos. Con esta técnica se puede obtener una gran diversidad de formas y tamaños. Estas estructuras llamadas comúnmente nanocristales o puntos cuánticos coloidales son sintetizados en solución y están cubiertos por moléculas orgánicas que permiten una buena solubilidad y evitan la aglomeración.

Por otro lado, el crecimiento epitaxial permite depositar materiales semiconductores que pueden tener constantes de red diferentes, como resultado de esto, se puede explotar el efecto de las deformaciones para obtener arreglos de islas cuánticas tridimensionales o puntos cuánticos.

El modo de crecimiento Stranski-Krastanow [26], es uno de los métodos más buscados para producir puntos cuánticos. Este método consiste en crecer una capa bidimensional de algunas monocapas, a esta capa se le conoce comúnmente como capa de mojado “*wetting layer*”, después sobre esta capa de mojado se comienzan a generar islas auto-ensambladas las cuales son favorables para minimizar las deformaciones causadas por el desacople de red entre el material del punto cuántico y el sustrato. Sin embargo, en los materiales semiconductores II-VI no siempre se favorece este tipo de crecimiento [27, 28, 29]. Para producir puntos cuánticos epitaxiales de materiales II-VI, en particular de CdSe/ZnSe se emplea un método

que consiste en crecer submonocapas o fracciones de monocapa. De este modo se induce un crecimiento de islas o puntos cuánticos al no tener una cobertura completa de la superficie sobre la que se están depositando, después estos puntos cuánticos son recubiertos con el mismo material sobre el cual se depositó la fracción de monocapa, por consecuencia se tienen puntos cuánticos de un material embebidos en otro material con mayor banda prohibida, esto se muestra de manera esquemática en la Figura 2.9 b).

Los puntos cuánticos producidos por submonocapas exhiben picos excitónicos muy estrechos de apenas unos cuantos meV, lo cual es indicativo de una pequeña distribución en composición, formas y tamaños [7], en comparación con los puntos cuánticos coloidales los cuales muestran anchos medios grandes en sus espectros de fotoluminiscencia, debido a que se tiene una gran dispersión de tamaños.

Calcular los niveles de energía en un punto cuántico simple, es una tarea computacional complicada y la ecuación de Schrödinger debe de ser resuelta en tres dimensiones mediante algún método numérico, donde en la mayoría de los casos se hacen aproximaciones y se simplifican las hipótesis para simplificar el problema [30].

En este trabajo de tesis se empleó el método de la aproximación de la función envolvente factorizada descrito en la sección anterior. Este método permite calcular los niveles de energía de los puntos cuánticos de submonocapas bajo la suposición que los puntos cuánticos tienen simetría rectangular, de este modo al calcular los niveles de energía también es posible estimar el tamaño que pudiesen presentar estos puntos cuánticos epitaxiales tomado en cuenta su emisión excitónica.

2.3.5. Excitones en estructuras de baja dimensionalidad

Los espectros de absorción y reflectancia a menudo muestran una estructura para energías menores a la banda prohibida, donde se esperaría que el cristal fuese transparente. Esta estructura es causada por la absorción de un fotón mediante la creación de un par electrón-hueco ligados. Un electrón y un hueco pueden estar unidos entre sí por medio de una interacción atractiva de Coulomb, similar a un electrón ligado a un protón en un átomo de hidrogeno neutro. La unión del par electrón-hueco se conoce como excitón. Un excitón puede moverse a través de un cristal y transportar energía; este no transporta carga debido a que es

eléctricamente neutro. Los excitones se pueden formar por la absorción de un fotón en cualquier punto crítico, si las velocidades de grupo del electrón y el hueco son iguales y las partículas pueden enlazarse por su atracción de Coulomb.

Típicamente los excitones han sido estudiados en dos casos límite. Para atracción fuerte electrón-hueco, como en cristales iónicos, el electrón y el hueco son fuertemente ligados entre sí dentro de la misma celda unitaria o en las celdas vecinas. Estos excitones son conocidos como excitones de Frenkel. En la mayoría de los semiconductores la interacción de Coulomb es fuertemente apantallada por los electrones de valencia debido a un valor grande de la constante dieléctrica. Como resultado de esto, los electrones y los huecos son débilmente ligados y tienen una separación grande en comparación con la constante de red del cristal. Tales excitones son conocidos como excitones de Wannier-Mott [9].

Ya que la diferencia en masas efectivas entre el electrón y el hueco en un semiconductor no son tan grandes como lo son entre un electrón y un protón, los excitones son más análogos a un positronio, un par electrón-positrón.

Una aproximación muy satisfactoria para calcular la energía de enlace del excitón, considerando que presentan niveles de energía similares a un átomo de hidrogeno, medidos respecto al borde de la banda de conducción hacia abajo, están dados por la ecuación del Rydberg modificado (54):

$$E_n = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_s^2 h^2 n^2}, \quad (54)$$

donde ϵ_s es la constante dieléctrica estática, h es la constante de Planck, e es la carga del electrón y μ es la masa reducida (55):

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}. \quad (55)$$

Tomando en cuenta las masas efectivas m_e^* y m_h^* para el electrón y el hueco, respectivamente. La energía de enlace corresponde a $n = 1$, y para estados excitados $n > 1$.

En pozos cuánticos las transiciones ópticas dependen de las propiedades excitónicas del sistema con el que se está trabajando, por lo que es necesario considerar tal efecto cuando se analizan las distintas transiciones ópticas. En la siguiente sección se describe un método para calcular la energía de enlace del excitón en pozos cuánticos.

2.3.6. Excitones en espacios de dimensión fraccionaria

Para calcular la energía de enlace del excitón en pozos cuánticos se puede emplear un método propuesto por Xing-Fei He [31], y aplicado por Henry Mathieu, et al. [32]. Este método plantea una expresión analítica que permite calcular la energía de enlace del excitón evitando cálculos complicados. El método usa un modelo de espacio de dimensión fraccionaria para estudiar excitones Wannier-Mott en sólidos anisotrópicos [31].

Los excitones en un medio anisotrópico, como lo es un pozo cuántico, son tratados como en un medio isotrópico en un espacio con dimensión fraccionaria, donde la dimensión está determinada por el grado de anisotropía.

El modelo propuesto por Xin-Fei He [31], consiste en resolver la ecuación de Schrödinger del excitón en un espacio de dimensión no entera (56):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^{\alpha-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{\alpha-1} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right] \psi(r, \theta) = (E - E_g) \psi(r, \theta), \quad (56)$$

donde l^2 es el momento angular (57):

$$l^2 = -\frac{\hbar^2}{\text{Sen}^{\alpha-2}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{Sen}^{\alpha-2}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right), \quad (57)$$

α es la dimensión de un sólido ($1 < \alpha < 3$), la distancia radial r ($0 \leq r \leq \infty$), y el ángulo θ ($0 \leq \theta \leq \pi$). Resolviendo la ecuación (56) por medio de separación de variables, haciendo $\psi(r, \theta) = R(r)\Theta(\theta)$ se pueden obtener las propiedades del excitón en función de la dimensionalidad, o grado de anisotropía.

Las energías de los estados ligados y el radio orbital están dadas por (58) y (59):

$$E_n = E_g - \frac{E_0}{\left[n + \frac{\alpha - 3}{2} \right]^2}, \quad (58)$$

$$a_n = a_0 \left[n + \frac{\alpha - 3}{2} \right]^2, \quad (59)$$

donde $n = 1, 2, 3, \dots$ es el número cuántico principal, E_0 y a_0 son la constante efectiva de Rydberg y el radio efectivo de Bohr, respectivamente, y se definen como (60) y (61):

$$E_0 = \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon}\right)^2 \left(\frac{\mu}{m_0}\right) R_H, \quad (60)$$

$$a_0 = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right) \left(\frac{m_0}{\mu}\right) a_H, \quad (61)$$

donde R_H y a_H son la constante de Rydberg y el radio de Bohr, respectivamente. m_0 es la masa del electrón libre, y μ es la masa reducida del excitón definida por la ecuación (55).

De acuerdo con la ecuación (58), la energía de enlace del excitón 1s está dada por (62):

$$E_b = \left[\frac{2}{\alpha - 1}\right]^2 E_0. \quad (62)$$

Cuando $\alpha = 3$, la energía de enlace del excitón es la constante efectiva de Rydberg, $E_b(3D) = E_0$. Cuando $\alpha = 2$, la energía de enlace del excitón es cuatro veces más grande, $E_b(2D) = 4E_0$, y cuando $\alpha = 1$, la energía de enlace tiende a infinito, $E_b(1D) \rightarrow \infty$. Esto corresponde a los resultados de los modelos de dimensiones enteras.

En el caso de una estructura de pozo cuántico, α puede variar entre 2 y 3. Conforme el ancho del pozo se reduzca, el valor de α disminuye de 3 a 2.

El parámetro α , describe el grado de anisotropía de la interacción electrón-hueco. Este parámetro debe estar relacionado a una cantidad la cual represente la extensión espacial de la interacción electrón-hueco. Entonces la dimensión fraccionaria α se puede relacionar con la distancia promedio electrón-hueco β mediante una ley exponencial (63):

$$\alpha = 3 - e^{-\beta}. \quad (63)$$

De tal modo que cuando $\beta \rightarrow \infty$ se tiene el caso tridimensional ($\alpha = 3$), y cuando $\beta = 0$ se tiene el caso bidimensional ($\alpha = 2$).

Sustituyendo la ecuación (63) en la ecuación (62), la energía de enlace del excitón confinado se puede escribir como (64):

$$E_b = \frac{E_0}{\left[1 - \frac{1}{2}e^{-\beta}\right]^2}, \quad (64)$$

donde $\beta = L_W^*/2a_0^*$, corresponde a la relación de la longitud característica de los movimientos del electrón y del hueco con respecto al efecto del pozo cuántico (L_W^*), y a una longitud característica del movimiento relativo electrón-hueco con respecto a la interacción de Coulomb ($2a_0$). L_W^* representa la extensión espacial del movimiento de la partícula en la dirección de confinamiento, tomando en cuenta la extensión en las barreras en ambos lados del pozo, L_W^* se puede escribir como (65):

$$L_W^* = L_W + \frac{2}{k_b}, \quad (65)$$

donde L_W es el ancho del pozo, y k_b es el vector de onda en las barreras el cual se define como (66):

$$\frac{1}{k_b} = \frac{1}{k_C} + \frac{1}{k_V}, \quad (66)$$

donde k_C y k_V son los vectores de onda para la banda de conducción y de valencia, respectivamente.

El valor medio del radio de Bohr del excitón se define como (67):

$$a_0^* = \frac{\epsilon^* m_0}{\epsilon_0 \mu^*} a_H, \quad (67)$$

donde μ^* es el valor medio de la masa reducida del excitón dada por (68):

$$\frac{1}{\mu^*} \cong \frac{1}{m_e^*} + \gamma_1^*, \quad (68)$$

donde m_e^* y γ_1^* son parámetros medios para la masa efectiva del electrón y parámetro de la banda de valencia definidos como (69) y (70):

$$m_e^* = \beta_e m_{eW} + (1 - \beta_e) m_{eb}, \quad (69)$$

$$\gamma_1^* = \beta_h \gamma_{1W} + (1 - \beta_h) \gamma_{1b}, \quad (70)$$

$$\gamma_2^* = \beta_h \gamma_{2W} + (1 - \beta_h) \gamma_{2b},$$

donde γ_1 y γ_2 son los parámetros de Luttinger para el material del pozo (W) y la barrera (b), y β_e, β_h son parámetros de peso los cuales se definen de la siguiente manera (71):

$$\beta_e = \frac{L_W}{\frac{2}{k_C} + L_W}, \quad y \quad \beta_h = \frac{L_W}{\frac{2}{k_V} + L_W}, \quad (71)$$

y el valor medio de la constante dieléctrica se define como (72):

$$\epsilon^* = \sqrt{\beta_e \beta_h} \epsilon_W + (1 - \sqrt{\beta_e \beta_h}) \epsilon_b. \quad (72)$$

Tomando en cuenta la masa efectiva promedio para huecos pesados, la cual se define (73):

$$\frac{1}{\mu_{hh}^*} = \frac{1}{m_e^*} + \gamma_1^* + (3 - \alpha) \gamma_2^*. \quad (73)$$

Con estos elementos se puede redefinir la energía de enlace del excitón confinado en el pozo cuántico como (74):

$$E_b = \frac{E_0^*}{\left[1 - \frac{1}{2} e^{-\left(\frac{2}{k_b} + L_W\right)/2a_0^*} \right]^2}, \quad (74)$$

donde E_0^* es el valor medio de la energía de Rydberg para el excitón, definida como (75):

$$E_0^* = \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon^*} \right)^2 \left(\frac{\mu^*}{m_0} \right) R_H. \quad (75)$$

Empleando esta metodología, aplicada a pozos cuánticos por Henry Mathieu, et al. [32], se puede obtener la energía de enlace del excitón en pozos cuánticos finitos de materiales semiconductores II-VI.

2.4. Propiedades ópticas

Las bandas prohibidas de energía de la mayoría de los semiconductores abarcan un rango de energía de 0 a 5 eV. Fotones con suficiente energía pueden excitar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Como resultado, el espectro óptico del semiconductor da una gran fuente de información de sus propiedades electrónicas. En muchos semiconductores, los fotones pueden interactuar con las vibraciones de la red y con electrones

localizados en defectos, lo cual hace que las técnicas ópticas sean de gran utilidad para estudiar distintas excitaciones. Las propiedades ópticas de los semiconductores son la base de muchas aplicaciones de gran importancia, como lo son láseres, diodos emisores de luz y fotodetectores.

Uno de los procesos ópticos más fuertes es la absorción, debido a que implica el menor orden de interacción entre las ondas electromagnéticas y las excitaciones dentro del medio. Por otro lado, algunas de las ondas electromagnéticas pueden ser disipadas como calor o re-emitidas con una frecuencia diferente. Estos procesos ópticos se discutirán en las siguientes secciones.

2.4.1. Absorción

Existen varios procesos de absorción óptica, cada proceso contribuye en parte al coeficiente de absorción α . Algunos de los mecanismos de absorción son: absorción fundamental, absorción excitónica, absorción debida a impurezas e imperfecciones, absorción entre bandas y absorción de portadores libres. Como se mencionó anteriormente, para energías de fotón mayores que la banda prohibida, el mecanismo de absorción se debe a la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. A energías ligeramente menores a la de la banda prohibida se presenta el mecanismo de absorción debido a excitones y transiciones entre estados los cuales pueden ser donadores o aceptores.

En el proceso de absorción fundamental, un fotón excita a un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Ya que el momento del fotón es pequeño comparado con el del cristal, el proceso de absorción esencialmente conserva el momento del electrón, es decir, $\hbar k$. Como se mencionó en la sección 0, cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia coinciden el mismo valor de vector de onda k , se tiene una transición directa. Cuando los bordes de las bandas no coinciden para el mismo valor del vector de onda k , las transiciones son indirectas. En este último caso, para que se tenga conservación del momento, se requiere de la asistencia de un fonón, este proceso es de baja probabilidad comparado con las transiciones directas.

La absorción óptica se puede describir en términos del coeficiente de absorción α , el cual puede ser obtenido a partir de mediciones de transmisión. Si I_0 es la intensidad de la luz

incidente, I es la intensidad de la luz transmitida, y R es la reflectividad, entonces la transmisión, $T = I/I_0$ se puede escribir como (76):

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d}, \quad (76)$$

donde d es el espesor del material, si se considera el caso en el cual no se tienen reflexiones, la expresión (76) se puede reescribir como (77):

$$I = I_0 e^{-\alpha d}. \quad (77)$$

El coeficiente de absorción se puede expresar de la siguiente manera (78) [33]:

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f, \quad (78)$$

donde P_{if} es la probabilidad de transición, n_i y n_f son las densidades de electrones en el estado inicial y los estados desocupados en el estado final, respectivamente.

La energía de la transición entre las bandas de conducción y de valencia se puede expresar como (79):

$$h\nu = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^2} + E_g. \quad (79)$$

Considerando la densidad de estados (80):

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{(2\mu)^{3/2}}{(2\pi^2 \hbar^3)} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu). \quad (80)$$

Entonces, para una transición directa entre bandas parabólicas de conducción y de valencia, el coeficiente de absorción es (81) [10, 33]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (81)$$

donde A se puede considerar como una constante alrededor de la banda prohibida, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de los fotones en el vacío.

Para el caso de una transición indirecta en la cual se tiene la asistencia de un fonón el coeficiente de absorción esta dado por (82) [33]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g \pm E_{fonón})^2}{e^{(E_{fonón}/K_B T)} - 1}, \quad (82)$$

donde K_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura, en la expresión (82) se usa (+) cuando se tiene la absorción de un fonón y (-) cuando se emite un fonón.

2.4.2. Emisión fotoluminiscente

Después del proceso de absorción al irradiar el material semiconductor con un haz de fotones de energía $h\nu > E_g$, el exceso de energía del par electrón hueco $h\nu - E_g$ es cedida al cristal por medio de creación de fonones, este proceso de relajación mejor conocido como termalización, lleva a los electrones y huecos a los niveles de menor energía en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente (véase Figura 2.10). La recombinación de los portadores puede producir la emisión de un fotón, en este caso la recombinación es radiativa, de otro modo la recombinación es no radiativa, ya que no se tiene emisión de un fotón.

La emisión de fotones en un semiconductor es un proceso de emisión espontánea, el cual puede atribuirse a diversos procesos, en la Figura 2.10 se muestra de manera esquemática la representación de los distintos procesos de emisión, los cuales se explican a continuación.

Uno de los mecanismos de emisión es la recombinación banda-banda (*BB*, *band-to-band*). Este mecanismo puede ser observado en materiales de buena calidad cristalina a altas temperaturas cuando la energía térmica es mayor que la energía de enlace del excitón. Una manera de calcular la forma de línea del espectro de fotoluminiscencia (*PL*, *photoluminescence*) de una transición banda-banda en un semiconductor de banda prohibida directa, es la siguiente (83) [9]:

$$I_{PL}(h\nu_{PL}) \propto \begin{cases} (h\nu_{PL} - E_g)^{\frac{1}{2}} e^{-(h\nu_{PL} - E_g)/(K_B T)} & \text{para } h\nu_{PL} > E_g \\ 0 & \text{para } h\nu_{PL} < E_g \end{cases}, \quad (83)$$

donde $h\nu_{PL}$ es la energía del fotón emitido, la ecuación (83) se refiere a la emisión dentro del semiconductor, un espectro medido incluye pérdidas debidas a: absorción interna, reflexión total interna y reflexiones múltiples en las interfaces que pudiese tener la muestra [10].

En experimentos de fotoluminiscencia de un cristal semiconductor de alta calidad a baja temperatura, se espera que los electrones y huecos foto-excitados sean atraídos entre sí, por

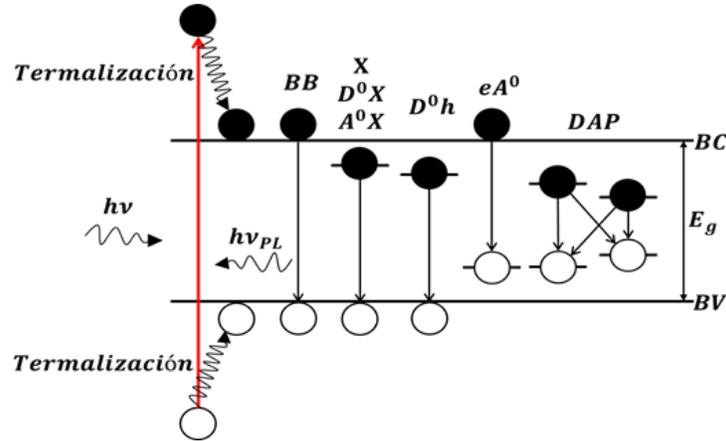


Figura 2.10 Representación esquemática de los distintos procesos de emisión de un semiconductor.

medio de interacción de Coulomb para formar excitones libres (X , *free excitons*). Como resultado, el espectro de emisión debe de estar dominado por transiciones radiativas de excitones, produciendo un pico de emisión excitónica.

Los fotones emitidos tienen una energía (84):

$$E_{nX} = E_g - E_n, \quad (84)$$

donde E_n es la energía de enlace del excitón la cual se discutió en la sección 2.3.5. En materiales semiconductores II-VI, la energía de enlace del excitón es mayor que en los semiconductores III-V, debido a que los II-VI tienen masas efectivas más grandes y constantes dieléctricas menores.

En el caso de pozos cuánticos la emisión excitónica tiene una energía (85):

$$E_X = E_g + E_{1e} + E_{1hh} - E_{1s}, \quad (85)$$

donde E_{1e} y E_{1hh} son los niveles de energía para electrones y huecos en la banda de conducción y de valencia, respectivamente, debidos al confinamiento cuántico. E_{1s} es el estado base de la energía de enlace del excitón, y representa la energía mínima necesaria para disociar al excitón en portadores libres electrón hueco.

La emisión excitónica es muy sensitiva a defectos estructurales, por lo que la magnitud de la emisión excitónica se ha empleado como un factor para evaluar la calidad de estructuras semiconductoras. Los defectos estructurales en los materiales semiconductores contribuyen al ensanchamiento inhomogéneo de la emisión excitónica. El FWHM del pico excitónico en función de la temperatura se puede describir por (86):

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \gamma_{AC}T + \frac{\Gamma_{LO}}{e^{(\hbar\omega_{LO}/K_B T)}}, \quad (86)$$

donde Γ_0 es el ensanchamiento inhomogéneo debido a defectos intrínsecos como dispersión con impurezas e imperfecciones, desorden de aleación, etc., el término $\gamma_{AC}T$ es debido a la interacción del excitón con fonones acústicos, γ_{AC} es la constante de fonones acústicos, y el tercer término se debe a la interacción del excitón con los fonones longitudinales ópticos.

Cuando una muestra contiene una pequeña cantidad de donadores (D^0) o aceptores (A^0) en estado neutro, los excitones pueden ser atraídos a las impurezas mediante fuerzas de van der Waals. Dado que esta atracción baja la energía del excitón, las impurezas neutras son muy eficientes atrapando excitones para formar excitones ligados (*bound excitons*) a bajas temperaturas. Un excitón ligado a un donador neutro se denota como (D^0X), y a un aceptor neutro como (A^0X). La emisión de estos excitones ligados tendrá una energía de fotón (87):

$$h\nu = E_g - E_1 - E_B^0, \quad (87)$$

donde E_1 es la energía de enlace del estado base del excitón, y E_B^0 es la energía de enlace del excitón con la impureza neutra. Ya que el número de impurezas neutras en un semiconductor es finito, a altas intensidades de excitación el estado de impurezas tiende a saturarse.

A bajas temperaturas los portadores extrínsecos se localizan principalmente en las impurezas neutras. Cuando se genera un electrón en la banda de conducción por excitación óptica, este puede recombinarse con los huecos de los aceptores (eA^0) y los huecos con los electrones de los donadores (hD^0). La energía del fotón emitido por este proceso de portador libre a ligado (*free to bound*) es (88) [10]:

$$h\nu = E_g - E_{D,A} + \frac{K_B T}{2}, \quad (88)$$

donde $E_{D,A}$ es la energía de enlace (o ionización) del donador D o aceptor A .

En un semiconductor se puede presentar una cantidad significativa de donadores o aceptores, incluso cuando el material no ha sido impurificado intencionalmente. Estos semiconductores autocompensados contienen impurezas ionizadas y neutras. Los electrones y los huecos creados por excitación óptica pueden ser atrapados por los donadores (D^+) o aceptores (A^+) ionizados, respectivamente, los cuales se neutralizan al atrapar a los electrones y huecos. Un electrón de un donador neutro (D^0) se puede recombinar con un hueco de un aceptor neutro (A^0), y los estados donador y aceptor regresan a sus estados ionizados. La energía del fotón emitido por este par donador aceptor (DAP , *donor-acceptor pair*) está dada por (89) [9, 10]:

$$h\nu = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_s r_{DA}} - n\hbar\omega_{LO}, \quad (89)$$

donde ϵ_s es la constante dieléctrica estática, y r_{DA} representa la separación entre el donador y el aceptor, n es el número de fonones longitudinales ópticos LO de energía $\hbar\omega_{LO}$ los cuales se crean durante el proceso radiativo. En la ecuación (89) se considera la energía de Coulomb debido a la interacción electrostática de atracción del par donador aceptor ionizados.

3. Detalles Experimentales

En este capítulo se describirán las técnicas epitaxiales empleadas para el crecimiento de las muestras de puntos cuánticos de submonocapas atómicas de CdSe/ZnSe, así como la técnica que se empleó para su caracterización.

3.1. Epitaxia de haces moleculares

En el crecimiento por epitaxia de haces moleculares, los haces moleculares son creados calentando la fuente de los materiales hasta que se vaporizan en una celda la cual tiene un pequeño orificio. Tales celdas son conocidas como celdas de efusión, en estas celdas el vapor escapa a través de un pequeño inyector, formando un haz bien colimado de moléculas. Fuera de la celda de efusión hay un ambiente de ultra alto vacío del orden de 10^{-11} Torr, esto permite que las moléculas que escapan de la celda de efusión tengan una trayectoria libre media muy grande. Típicamente varios haces moleculares contienen los elementos necesarios para formar el material semiconductor sobre un sustrato, donde las películas crecen de manera epitaxial, de esto el nombre de epitaxia de haces moleculares (MBE, *molecular beam epitaxy*) [9], en la Figura 3.1. se muestra una imagen del sistema de MBE Riber 32P para crecimiento de materiales semiconductores II-VI, el cual cuenta con ocho celdas de efusión, y tiene una presión base de 4×10^{-11} Torr.



Figura 3.1. Sistema de crecimiento MBE Riber 32P para crecimientos epitaxiales de materiales semiconductores II-VI, equipado con ocho celdas de efusión, un cañón de electrones para caracterización RHEED, presión base de 4×10^{-11} Torr. El sistema de crecimiento pertenece al grupo NanoSem, del departamento de Física, Cinvestav.

La técnica de crecimiento de MBE es una de las más sofisticadas que permite crecer películas y heteroestructuras de alta calidad, como se mencionó anteriormente, el proceso de crecimiento se desarrolla en ultra alto vacío bajo condiciones muy controladas.

Las heteroestructuras de materiales semiconductores se crecen sobre un sustrato cristalino el cual se prepara cuidadosamente, después el sustrato es calentado a una cierta temperatura (T_S , *temperatura de sustrato*) y expuesto de manera simultánea a los haces de las celdas de efusión que contienen los elementos que producirán la película deseada. Frente a las celdas de efusión se encuentran obturadores los cuales permiten tener control de la secuencia específica para crecer cada capa que conforma la heteroestructura de interés, en la Figura 3.2 se muestra de manera esquemática la secuencia de los obturadores para celdas de efusión de Zn y Se en función del tiempo para el crecimiento por la técnica de MBE.

El crecimiento de materiales semiconductores II-IV se lleva a cabo a temperaturas de sustrato relativamente bajas, típicamente en el rango de 250-350 °C y algunos cientos de grados para las celdas de efusión. Para obtener una película suave del material, en algunas ocasiones se interrumpe el crecimiento para permitir la difusión de los átomos en la superficie.

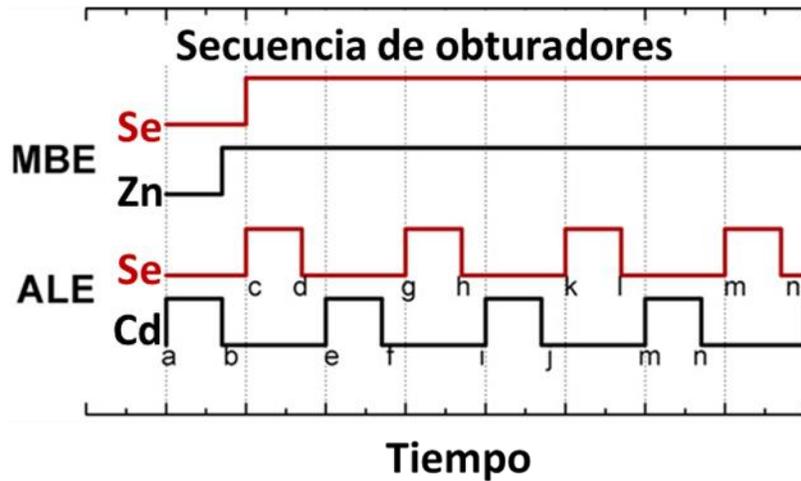


Figura 3.2 Esquema de la secuencia de obturadores para las técnicas de crecimiento de MBE y ALE, abajo cerrado, arriba abierto, figura basada en la referencia [8].

Esta interrupción del crecimiento puede ser desde algunos segundos a algunos minutos, la interrupción se lleva a cabo exponiendo el sustrato al flujo del elemento con mayor presión de vapor para evitar la pérdida de estequiometría.

Una de las primeras etapas del crecimiento es la preparación del sustrato, una adecuada preparación de sustrato es crucial para obtener una muestra con una buena calidad estructural. El crecimiento de un compuesto binario por MBE se puede realizar usando una sola celda de efusión que contenga el compuesto binario de interés, esta celda de efusión se debe de calentar alrededor de la temperatura de sublimación del material, sin embargo, es más conveniente usar dos celdas que contengan los elementos de interés para crecer el compuesto binario. La razón de flujos anión/catión se ajusta para una temperatura de crecimiento para obtener una tasa de crecimiento adecuada para que se mantenga una correcta estequiometría y una buena calidad del cristal. La suavidad de la superficie a menudo depende de la razón de flujos. Ya que los flujos de las celdas no se miden de manera directa, se usan las presiones equivalentes de los haces (BEP, *beam equivalent pressure*), las cuales son directamente proporcionales a los flujos empleados [8].

3.2. Epitaxia de capas atómicas

La técnica de crecimiento de epitaxia de capas atómicas (ALE, *atomic layer epitaxy*), es un modo de crecimiento capa por capa auto regulado. Esta técnica permite obtener películas epitaxiales de alta calidad, sin embargo, no es muy factible su uso para el crecimiento de películas gruesas debido a que se requieren tiempos más largos y un uso intensivo de los obturadores. La técnica de ALE es de gran interés para el crecimiento de pozos y puntos cuánticos, en los cuales se depositan solo algunas capas y se requiere un control preciso de composición y espesor.

El modo de crecimiento de ALE para la elaboración de películas delgadas de un compuesto binario se realiza exponiendo el sustrato de manera alternada a los haces de vapor de las celdas de efusión que contienen los elementos (anión y catión) del compuesto binario de interés, de tal modo que el obturador de una celda es abierto mientras el otro se mantiene cerrado, en la Figura 3.2 se muestra la secuencia de los obturadores para la técnica de ALE. El tiempo de exposición de los haces se elige de tal modo que la superficie expuesta se sature y el proceso de quimisorción produzca el depósito de una monocapa completa o parcial de uno de los elementos. El exceso de átomos adsorbidos sobre átomos del mismo tipo son fisisorbidos y re-evaporados fácilmente cuando se cierra el obturador correspondiente. En esta técnica de crecimiento se da un tiempo muerto entre la apertura de los obturadores de las celdas de efusión de anión y catión para permitir que se re-evapore el exceso de átomos fisisorbidos.

Este proceso se puede repetir las veces que sea necesario hasta alcanzar el espesor deseado de la película depositada.

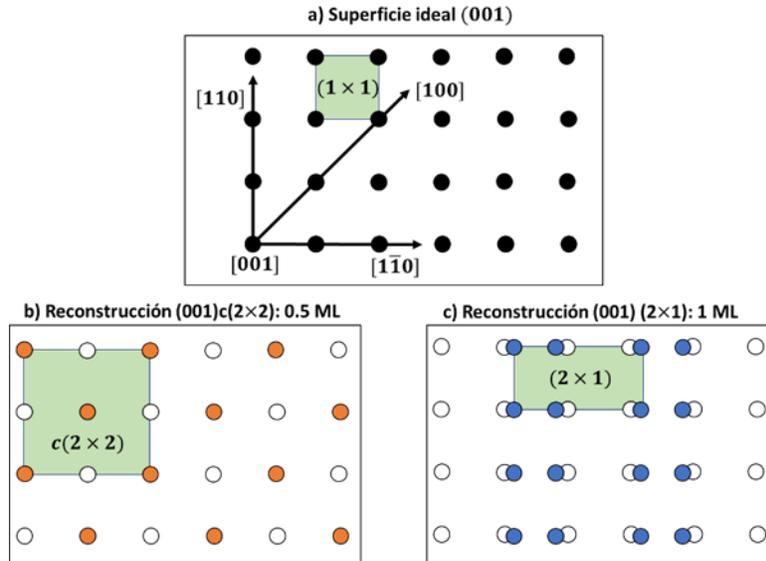


Figura 3.3 Arreglo de átomos de semiconductores II-VI en superficies (001). a) Superficie ideal (001), b) reconstrucción superficial de cationes $c(2 \times 2)$, c) reconstrucción superficial de aniones (2×1) se forman dímeros de los aniones, figura basada en la referencia [8].

Un parámetro importante en el crecimiento de heteroestructuras es la temperatura del sustrato T_S , esta debe de ser elegida de tal modo que las temperaturas no sean demasiado bajas, que causen condensación de los átomos en la superficie, ni demasiado alta, para evitar la re- evaporación de todos los átomos que se encuentran en la superficie. La cantidad de átomos depositados de cada elemento sobre la superficie saturada dependerá de las características de la reconstrucción superficial de la última capa. Una exposición a un haz por un largo tiempo de cualquiera de los elementos no resultara en un incremento de la cobertura.

Es importante tener en cuenta que 1 ML de un compuesto binario tiene un espesor de $a/2$, donde a es el parámetro de red de una estructura cubica del tipo centrada en las caras, 1 ML está compuesta por una bi-capa atómica de anión-catión. Como se mencionó anteriormente, en el caso del crecimiento de materiales binarios II-VI sobre superficies (001), se sabe que en el rango de temperaturas entre 250-350 °C, y con flujos de las celdas de efusión en el rango de 10^{-6} a 10^{-8} Torr, en el caso de CdSe se tiene una cobertura de 0.5 ML depositada sobre la superficie del compuesto binario en un ciclo de ALE. Esto se explica en términos de la reconstrucción superficial de la superficie crecida. Para una superficie terminada en anión, se observa una reconstrucción (2×1) debida a la formación de columnas de dímeros a lo largo de la dirección $[110]$, y la cobertura de la superficie de aniones corresponde al mismo número

de átomos que una superficie ideal (001), es decir, la cobertura es $\theta = 1$ ML. Para una superficie terminada en cationes se observa una reconstrucción tipo $c(2 \times 2)$, de tal modo que para minimizar la energía superficial la mitad de los sitios de cationes está vacía, por lo tanto, se tiene una cobertura de $\theta = 0.5$ ML. Entonces, se deposita un compuesto de ~ 0.5 ML durante un ciclo de ALE [8]. En la Figura 3.3 se muestran de manera esquemática las reconstrucciones en superficies (001).

3.3. RHEED

La técnica de difracción de electrones de alta energía (RHEED, *reflection high-energy electron diffraction*) permite monitorear la calidad y las características de la superficie de la heteroestructura en crecimiento in situ y en tiempo real en sistemas de MBE, el patrón de difracción contiene información de la estructura del cristal. Los patrones RHEED se obtienen por difracción de electrones de alta energía, típicamente se usan energías que van de 10 a 35 keV, los electrones son difractados a incidencia rasante menor a 3° sobre la superficie a monitorear. El arreglo periódico de los átomos superficiales produce un patrón de difracción característico, el cual muestra características distintas a las producidas por el cristal en bulto. La inspección del patrón de RHEED en ciertas etapas del crecimiento permite obtener información acerca de la calidad cristalina de la superficie de la película en crecimiento. En el caso de una superficie rugosa el patrón de difracción RHEED dará puntos, en lugar de barras de difracción, las cuales se observan para superficies suaves. Un análisis detallado de los patrones de difracción RHEED permiten obtener información acerca de la reconstrucción superficial. En la Figura 3.4, se muestran los patrones de difracción de una superficie de ZnSe(001), en estos se pueden apreciar las reconstrucciones superficiales, en el caso de una superficie expuesta a Se, se tiene una reconstrucción (2×1) en el azimut $[110]$ y para una superficie con exposición a Zn se observa una reconstrucción superficial $c(2 \times 2)$ en el azimut $[100]$. Los patrones de difracción RHEED solo se monitorean en algunas etapas del crecimiento de las heteroestructuras por intervalos cortos para evitar lo más posible cualquier interacción del haz de electrones de alta energía con la superficie en crecimiento.

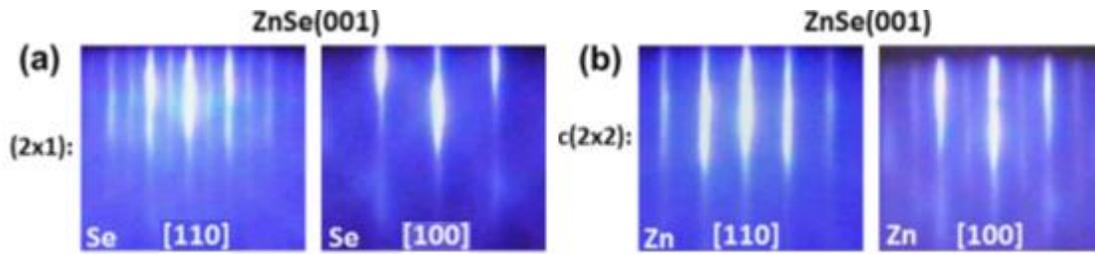


Figura 3.4 Patrones RHEED de superficies de ZnSe (001), a) reconstrucción superficial (2×1) de una superficie terminada en Se en el azimut [110], b) superficie terminada en Zn con reconstrucción c(2×2) en el azimut [100]. Figura tomada de la referencia [8].

Esta técnica también permite estimar la tasa de crecimiento y el control del espesor mediante el monitoreo del cambio periódico de la intensidad del haz especular en el patrón de RHEED, ya que un periodo de oscilación corresponde al crecimiento de una capa atómica. En los patrones RHEED la amplitud de las oscilaciones decrece con el espesor, sin embargo, es posible recuperar la amplitud al dar una interrupción en el crecimiento, lo cual es un indicativo de la migración de los átomos adsorbidos en la superficie, lo que contribuye a la obtención de una superficie suave [8].

En la siguiente sección se describe la técnica de caracterización empleada para analizar la emisión excitónica de las heteroestructuras de puntos cuánticos de submonocapa de CdSe/ZnSe.

3.4. Fotoluminiscencia

Con el incremento en la importancia de materiales nanoestructurados para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, las técnicas de caracterización óptica son una herramienta de mucha utilidad para analizar estos materiales. Esto debido a que proveen información de muchas propiedades fundamentales de materiales semiconductores como: calidad cristalina, deformaciones, composición, espesores de películas, bandas de energía prohibida, etc.

En esta sección se describirá la técnica de caracterización óptica de fotoluminiscencia, la cual es una técnica no destructiva que se implementó para caracterizar las muestras presentadas en este trabajo de tesis.

Como se mencionó anteriormente, el proceso de absorción óptica implica la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción después de absorber un fotón.

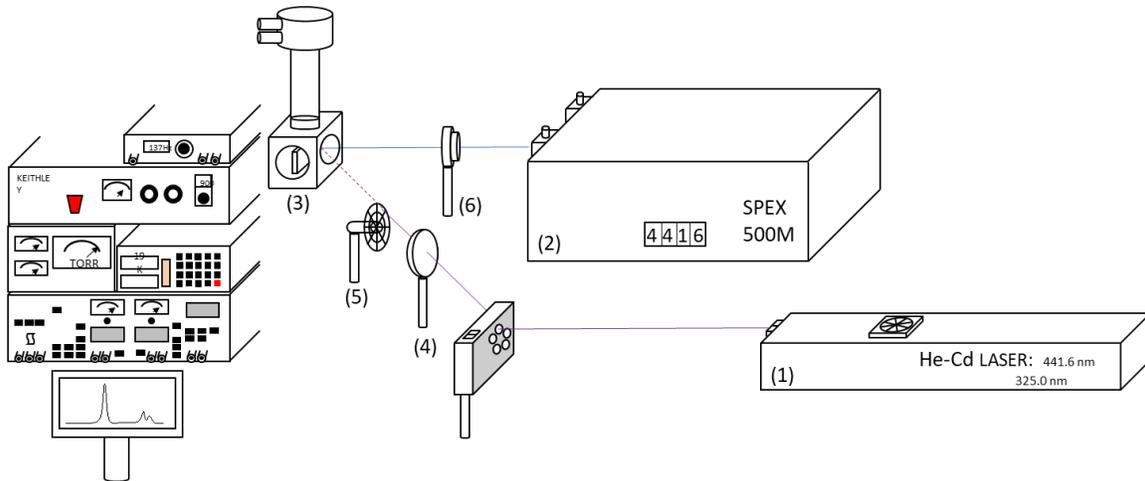


Figura 3.5 Esquema del arreglo experimental de fotoluminiscencia.

El proceso radiativo inverso, en el cual el electrón fotoexcitado decae de la banda de conducción a la banda de valencia emitiendo un fotón, es llamado fotoluminiscencia (FL). El experimento de fotoluminiscencia consiste en medir la luz emitida por alguna muestra en función de la longitud de onda después de ser irradiada con algún haz de fotones con energía mayor que la banda prohibida de energía del material excitado. La técnica de fotoluminiscencia es muy útil debido a que puede dar información directa acerca de la banda prohibida de energía del material bajo estudio. Un análisis detallado del espectro de FL puede brindar información de la calidad cristalina de la muestra, así como de los niveles excitónicos y de impurezas, los cuales tienen niveles de energía que se ubican dentro de la banda prohibida de energía del material, dando como resultado emisiones con energías menores que la banda prohibida del material analizado.

En la Figura 3.5, se muestra un esquema del arreglo experimental del sistema de fotoluminiscencia, el cual consiste en un láser Kimmon de He-Cd (1) con dos líneas de emisión 441.6 nm y 325.0 nm, las cuales se usan como fuente de excitación, un monocromador SPEX de 0.5 m (2) para dispersar la luz emitida por la muestra después de ser excitada, la muestra se monta en un dedo frío dentro de un criostato de ciclo cerrado de Helio (3) para hacer análisis de FL a baja temperatura (19 K) y en función de la temperatura, para la detección espectral se emplea un fotomultiplicador Hamamatsu R928 con buena respuesta espectral en el rango de 200 a 800 nm, este se ubica en la rendija de salida del monocromador, y se emplea la técnica de lock-in, la cual permite incrementar la relación

señal ruido, para esto se usa un chopper (5) con el cual se obtiene un haz pulsado a una frecuencia de 137 Hz para excitar la muestra, las componentes (4, 6) son lentes ópticas que permiten enfocar el haz de excitación sobre la muestra y colectar su emisión a la entrada del monocromador, respectivamente.

4. Resultados y Discusión

En este capítulo se expondrán los resultados más relevantes que se obtuvieron del modelamiento, crecimiento y caracterización por fotoluminiscencia de heteroestructuras de puntos cuánticos de submonocapas atómicas (FMQDs, *fractional monolayer quantum dots*) de CdSe/ZnSe. Se presentarán los resultados de fotoluminiscencia de muestras de FMQDs, los cuales se toman en cuenta para el modelado de los FMQDs para estimar sus dimensiones laterales. Los resultados de fotoluminiscencia de muestras de FMQDs con coberturas θ de ~ 0.5 y ~ 0.25 ML, se enfocan en el estudio de la estructura de doble pico que presentan estos FMQDs en sus espectros de fotoluminiscencia, lo cual ha sido objeto de estudio durante las últimas dos décadas [27, 28, 34, 35, 36]. Finalmente se expondrán resultados de muestras crecidas específicamente para entender el origen de la estructura de doble pico.

4.1. Breves antecedentes de FMQDs de CdSe/ZnSe

Los puntos cuánticos producidos por submonocapas atómicas de CdSe/ZnSe se forman por el depósito epitaxial de una fracción de una monocapa de CdSe que es una bicapa formada por una capa atómica de Cd y otra de Se. Cuando depositamos una fracción de monocapa se tiene una superficie parcialmente cubierta con CdSe, la cual tiene como espesor $a/2$, donde a es la constante de red del CdSe. Una monocapa atómica de CdSe depositada sobre ZnSe tiene un espesor de ~ 0.332 nm, considerando la deformación biaxial debida al desacople de

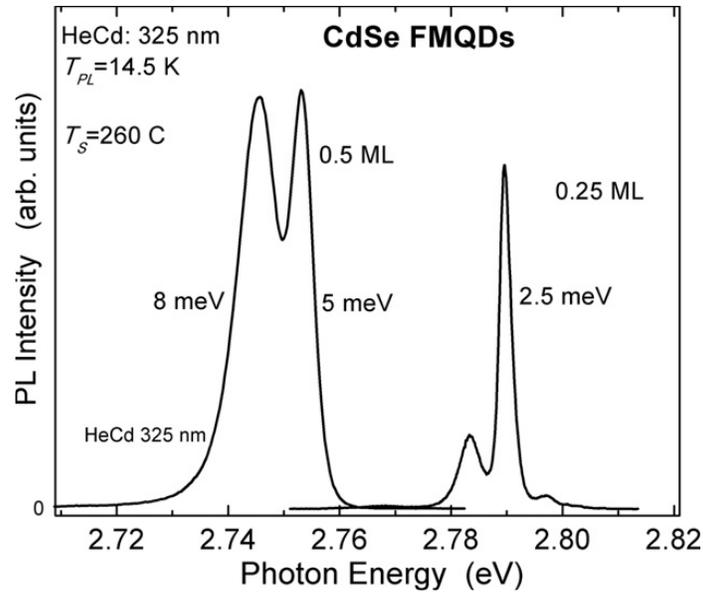


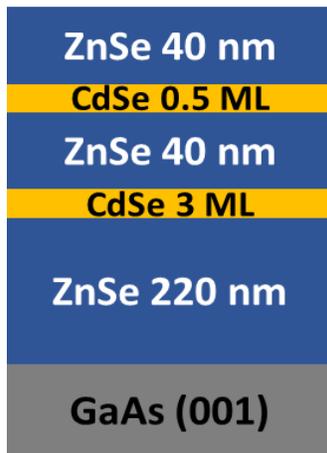
Figura 4.1. Espectros de fotoluminiscencia de puntos cuánticos de submonocapa de CdSe/ZnSe, con coberturas nominales de 0.5 ML y 0.25 ML, los cuales muestran la estructura de doble pico. Figura tomada de la referencia [8]

red entre el CdSe y el ZnSe. La capa ultradelgada de puntos cuánticos queda embebida en la matriz de ZnSe, con un espesor mucho mayor, esto hace muy complicado caracterizar este tipo de puntos cuánticos por medio de técnicas de microscopía electrónica para medir sus dimensiones laterales, ya que no hay suficiente contraste. En la literatura se han reportado técnicas basadas en procesamiento de imágenes de micrografías de transmisión de alta resolución para ver la distorsión del parámetro de red debido a las diferencias en constantes de red de los materiales, de tal modo que con el procesamiento de las imágenes se infieren las dimensiones laterales que pudiesen tener los puntos cuánticos de CdSe en una matriz de ZnSe [37, 38], al final tampoco se trata de métodos que permitan la visualización directa de los puntos cuánticos. Por lo tanto, se vuelve importante aplicar métodos indirectos que permitan estimar las dimensiones laterales que presentan los puntos cuánticos de submonocapas atómicas. Estos FMQDs presentan un FWHM muy estrecho de unos cuantos meV, lo cual es indicativo que se tiene una distribución en formas, tamaños y composición muy pequeña, por lo tanto, empleando esta información y aplicando el método de la función envolvente factorizada, se pueden estimar las dimensiones laterales que pudiesen presentar estos FMQDs.

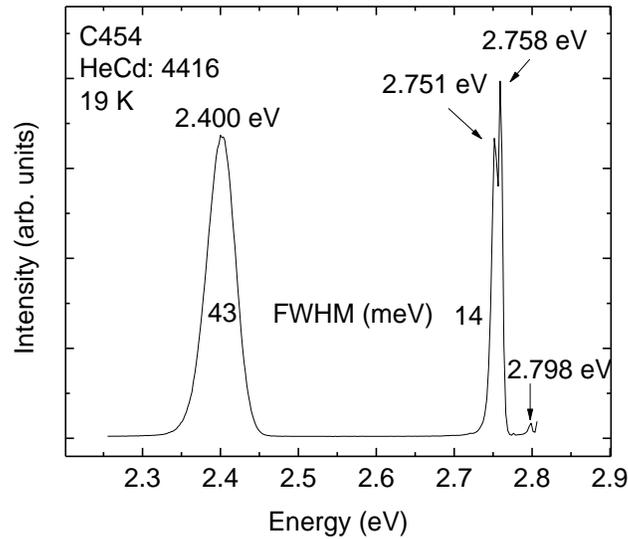
Otra característica interesante que presentan los FMQDs de CdSe/ZnSe es la estructura de doble pico en su espectro de fotoluminiscencia [8]. Durante casi dos décadas se ha estudiado este doble pico, en la literatura se encuentran distintas interpretaciones de la naturaleza de este doble pico el cual se ha atribuido a emisiones debidas a puntos cuánticos tridimensionales y a capas bidimensionales de CdSe/ZnSe [27, 28, 34] y a una distribución de tamaños de puntos cuánticos [35, 36]. Sin embargo, los resultados que se dan en la literatura no son del todo claros en explicar el origen de la estructura de doble pico que presentan los FMQDs. En la Figura 4.1, se muestran espectros de fotoluminiscencia de puntos cuánticos de submonocapa de CdSe/ZnSe con coberturas nominales de 0.5 ML y 0.25 ML, en los cuales se observa la estructura de doble pico [8]. En este trabajo de tesis, se explicará de manera clara el origen de la estructura de doble pico.

4.2. Caracterización por fotoluminiscencia de estructuras con puntos cuánticos de submonocapas atómicas

Los FMQDs presentan una estructura de doble pico en su espectro de fotoluminiscencia, esto ha sido objeto de estudio en el último par de décadas [27, 28, 34, 35, 36], sin embargo, las interpretaciones que se encuentran reportadas en la literatura no son claras. Para tratar de entender los mecanismos de recombinación en muestras de FMQDs de CdSe/ZnSe, se realizaron mediciones de fotoluminiscencia en función de la temperatura y en función de la potencia de excitación ya que estas técnicas brindan información acerca de los procesos de recombinación. Para la caracterización por fotoluminiscencia se empleó el sistema descrito en la sección 3.4. En la Figura 4.2 a), se muestra el esquema de la muestra C454, la estructura se creció en un sistema de MBE sobre un sustrato de GaAs (001) a una temperatura de sustrato de 275 °C, y consta de una capa colchón (buffer) de ZnSe de 220 nm, un pozo cuántico de 3 ML de CdSe y una capa de FMQDs de CdSe con una cobertura nominal de 0.5 ML, separados por una barrera de ZnSe de 40 nm, y finalmente una tapa de ZnSe de 40 nm.



C454



a)

b)

Figura 4.2. a) Esquema de la heteroestructura y b) espectro de fotoluminiscencia a baja temperatura (19 K) de la muestra C454.

En todas las estructuras mostradas en este trabajo, las barreras de ZnSe se crecieron por la técnica de MBE, pozos cuánticos y FMQDs de CdSe por ALE, descritas en las secciones 3.1 y 3.2, respectivamente.

En la Figura 4.2 b), se muestra el espectro de fotoluminiscencia a 19 K, como fuente de excitación se usó la línea láser HeCd: 441.6 nm, se puede observar que el espectro se compone por dos emisiones, una en 2.400 eV con un FWHM de 43 meV, que corresponde a la emisión del pozo cuántico de 3 ML de CdSe, y una estructura de doble pico con máximos en 2.751 eV y 2.758 eV con un FWHM total de 14 meV. La emisión de esta heteroestructura es interesante ya que cubre el rango verde - azul del espectro visible, sin embargo, los resultados que se muestran a continuación se centran en el estudio de la estructura de doble pico que presentan los FMQDs.

En la Figura 4.3, se muestra solo la emisión correspondiente a los FMQDs con cobertura nominal de 0.5 ML, los círculos corresponden al espectro experimental, las líneas continuas verdes son las componentes gaussianas del espectro y la línea roja continua es la envolvente que resulta de la suma de las dos componentes gaussianas, con la deconvolución se obtienen con mayor detalle los máximos de las componentes en 2.752 eV para el pico de baja energía

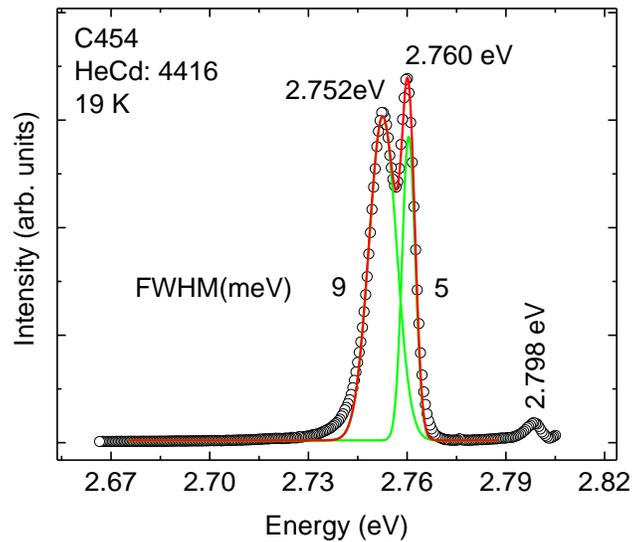


Figura 4.3. Deconvolución de la estructura de doble pico de fotoluminiscencia de los FMQDs, de la muestra C454.

con un FWHM de 9 meV, y 2.760 eV para el pico de alta energía con un FWHM de 5 meV. En 2.798 eV se observa la emisión correspondiente al excitón del ZnSe ligado a una impureza.

Para comenzar con el estudio de la estructura de doble pico se tomaron varios espectros en distintas regiones sobre la muestra para comprobar su homogeneidad, como fuente de excitación se usó la línea láser HeCd: 441.6 nm, los espectros obtenidos se muestran en la Figura 4.4 a), se puede ver que solo varían las intensidades de los espectros, al normalizar los espectros se ve que la forma de línea del espectro se mantiene (véase Figura 4.4 b)), por lo tanto, con esto se muestra que la estructura es homogénea.

Para tratar de entender el origen de tal estructura de doble pico se realizaron mediciones en función de la temperatura. En la Figura 4.5 a), se muestran los espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura, como se puede observar a baja temperatura (19 K) solo se observa la estructura de doble pico, al aumentar la temperatura se puede ver que el pico de baja energía B disminuye en intensidad con respecto al de alta energía A, hasta que ya no es

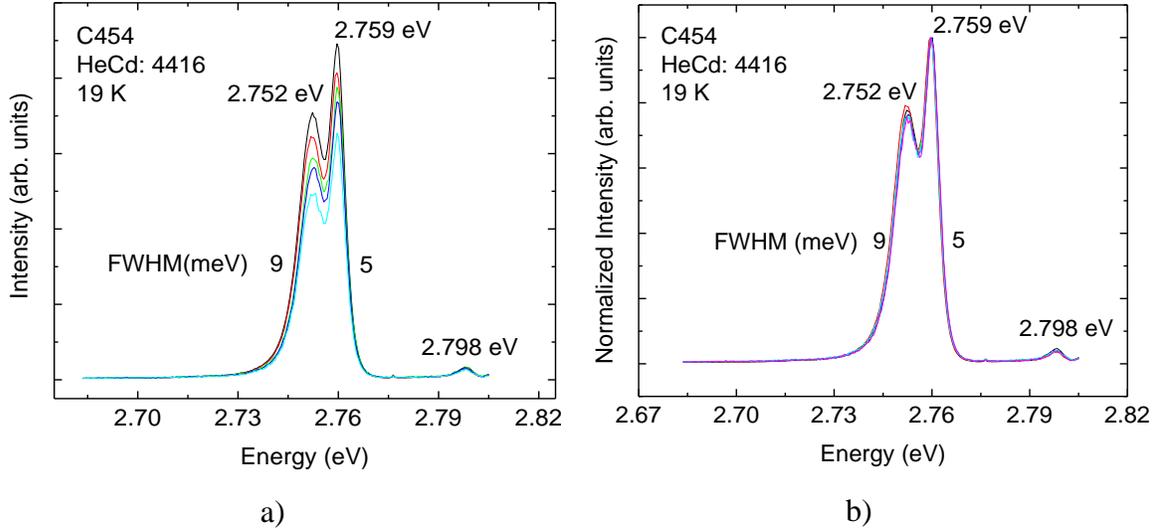


Figura 4.4. Espectros de fotoluminiscencia de FMQDs de la muestra C454 a) en varios puntos sobre la muestra, b) normalizados.

posible observarlo en 70 K, el pico de alta energía A se puede observar hasta 150 K, a mayores temperaturas no es posible observarlo debido a que se presenta la dispersión del láser HeCd: 441.6 nm.

En los espectros también se pueden observar los fonones longitudinales ópticos 1LO, 2LO y 3LO del ZnSe, los cuales se deben a vibraciones de la red con el aumento de la temperatura. Las líneas punteadas en la gráfica solo se usan como referencia para seguir el desplazamiento de los picos con el aumento de la temperatura.

Con el aumento de la temperatura los picos se desplazan a menores energías, esto se muestra en la Figura 4.5 b), donde se grafican las posiciones de energía de los picos A y B en función de la temperatura, en la gráfica los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas muestran los ajustes empleando el modelo de Viña, Logothetidis, y Cardona (VLC) [39], descrito por la ecuación (90), donde $E_g(0)$ corresponde al valor de la banda prohibida a bajas temperaturas, θ se describe como la temperatura media de los fonones que toman lugar en los procesos de dispersión.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{2E_B}{e^{\theta/T} - 1} \quad (90)$$

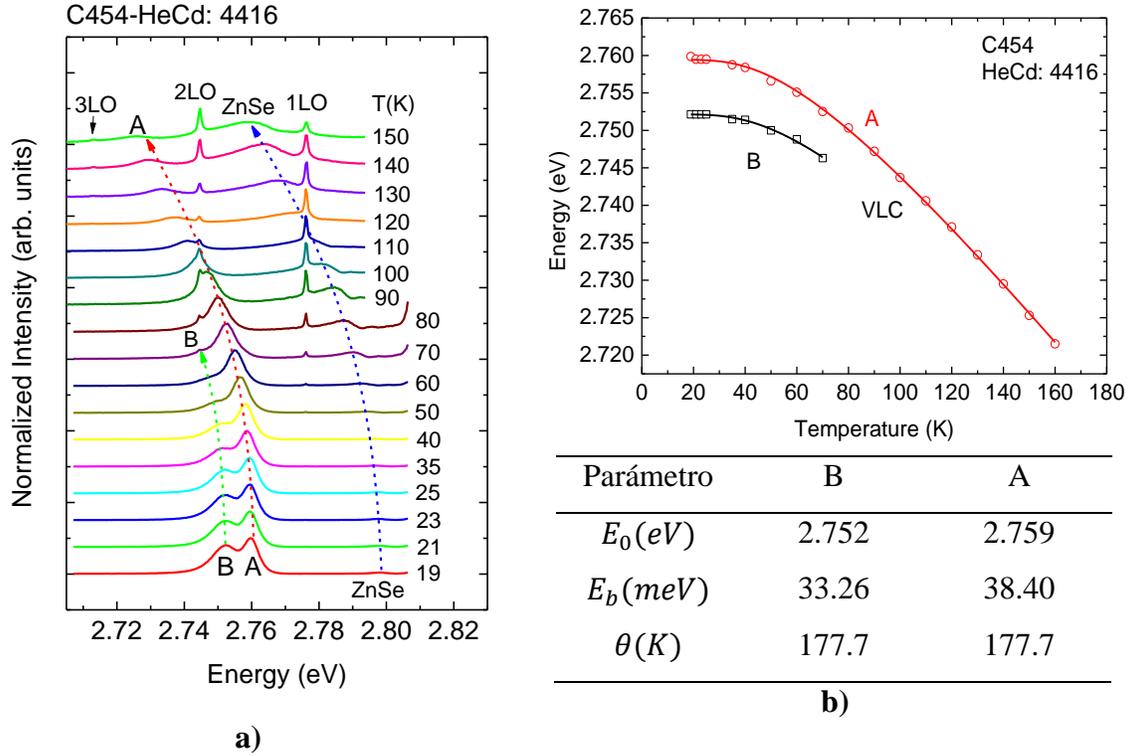


Figura 4.5. a) Espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura, b) posición de energía de los picos A y B en función de la temperatura y ajustes empleando el modelo VLC, de la muestra C454.

En la tabla de la Figura 4.5 b), se muestran los parámetros de ajuste para los dos picos A y B empleados en el modelo VLC.

Realizando un análisis adicional con la información obtenida en función de la temperatura, se puede observar que existe una transferencia de excitones del pico B al A, ya que al incrementar la temperatura la emisión del pico B disminuye en intensidad y se incrementa la del pico A, esto se puede ver de manera más clara graficando el área integrada de cada pico normalizada, como se muestra en la ecuación (91):

$$I_A(T) = \frac{A_A(T)}{A_A(T) + A_B(T)}, \quad I_B(T) = \frac{A_B(T)}{A_A(T) + A_B(T)}, \quad (91)$$

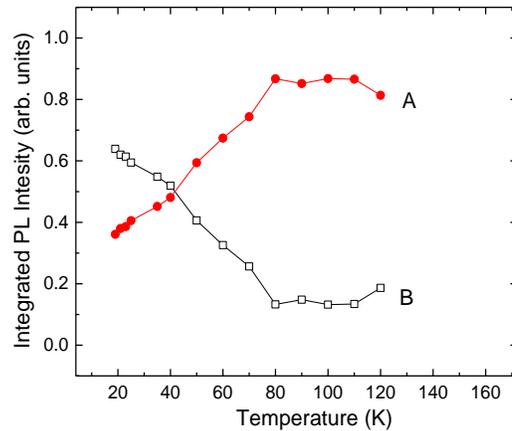


Figura 4.6. Área integrada bajo la curva de los picos A y B normalizada con el total del área integrada de los dos picos en función de la temperatura de la muestra C454.

donde A_A es el área integrada del pico A y A_B es el área integrada del pico B. Los resultados de este análisis adicional se muestran en la Figura 4.6, se puede ver que a baja temperatura el pico B tiene una mayor contribución y conforme aumenta la temperatura, disminuye el área del pico B y aumenta la del pico A, un comportamiento similar fue reportado por P. Díaz et. al [40], en el cual se encontró que este comportamiento indica una localización de excitones en fluctuaciones de espesor en pozos cuánticos de ZnCdSe de espesor de varios nanómetros, al aumentar la temperatura los excitones migran de islas de mayor extensión lateral a islas más pequeñas. En el caso de los FMQDs, solo se puede observar que existe una transferencia de excitones entre dos niveles de energía, sin embargo, con estos resultados no es posible determinar el origen de la estructura de doble pico.

También se realizaron mediciones en función de la potencia de excitación para observar el comportamiento de los picos que componen la estructura de doble pico, en la Figura 4.7 a), se muestran los espectros normalizados obtenidos excitando con la línea HeCd: 441.6 nm, la potencia máxima fue de 14.1 mW y la mínima de 0.37 μ W, se puede ver que a baja potencia de excitación el pico de alta energía A, es más intenso que el de baja energía B, al aumentar la potencia de excitación el pico de alta energía A, disminuye en intensidad con respecto al de baja energía B, luego al seguir aumentando la potencia de excitación se invierte la altura entre los picos, en la Figura 4.7 b), se muestran las alturas de los picos A y B en función de la potencia de excitación, los puntos representan los datos experimentales y las líneas

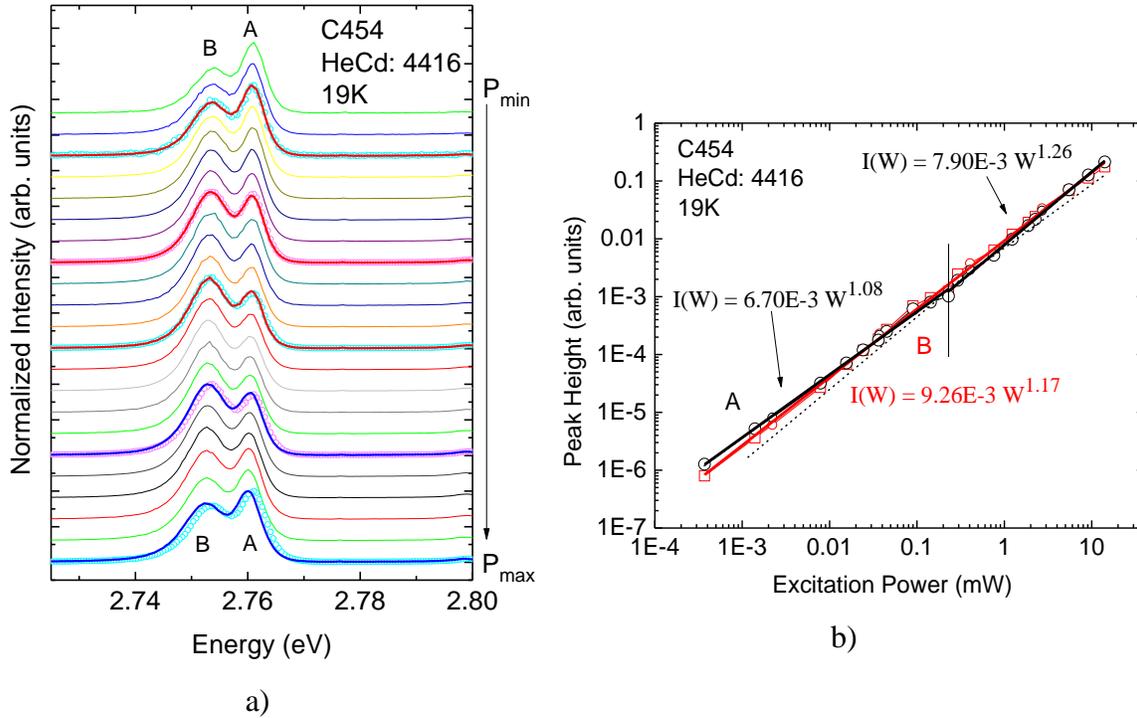


Figura 4.7. a) Espectros en función de la potencia de excitación y b) altura de los picos A y B en función de la potencia de excitación de la muestra C454, excitando con la línea láser HeCd: 441.6 nm.

continuas representan los ajustes empleando la ley de potencias descrita por la ecuación (92):

$$I(W) = cW^k, \quad (92)$$

donde I es la intensidad del pico, W es la potencia de excitación, c es una constante y k es la pendiente de la línea. El parámetro k indica el tipo de recombinación a la cual se atribuye el pico, en el caso de excitón libre y ligado a una impureza, k tiene valores ($1 < k < 2$), para emisión de portador libre a ligado y pares donador-aceptor el parámetro k tiene valores ($k < 1$) [41].

En la Figura 4.7 b) se puede ver que el comportamiento del pico de baja energía B, se puede ajustar con una sola línea obteniendo un exponente $k = 1.17$ y para el pico A de alta energía se realizaron dos ajustes: a baja y alta potencia de excitación, a baja potencia de excitación se obtiene un exponente $k = 1.08$ y para alta potencia $k = 1.26$, este comportamiento anómalo no es comprendido aun y no se ha encontrado algo similar reportado en la literatura, por lo tanto, es un efecto interesante que se sigue estudiando.

Algunas posibles interpretaciones del origen del doble pico son: el pico A de mayor energía se puede deber a excitón libre en los FMQDs, y el pico de baja energía B, se puede atribuir a [40]:

- Emisión bi-excitónica, debida a una interacción entre dos excitones la cual produce una emisión con energía menor a la de excitón libre.
- Emisión de excitón ligado a impurezas, esta emisión se debe a una interacción de van der Waals entre el excitón y las impurezas, debido a que esta energía está por debajo de la energía del excitón, esta emisión se ve favorecida a bajas temperaturas.
- Excitón localizado en fluctuaciones de espesor, estas fluctuaciones generan estados de menor energía, a bajas temperaturas estos niveles tienen una mayor probabilidad de ocupación por los portadores de carga.
- Excitón localizado en fluctuaciones de composición, estas fluctuaciones pueden generar estados de menor energía, en los cuales el excitón puede quedar localizado a bajas temperaturas.

Con los resultados en función de la potencia de excitación se puede descartar emisión bi-excitónica ya que este tipo de emisión presenta un exponente $k = 2$, también se puede descartar localización del excitón en fluctuaciones de espesor ya que de ser este el caso, el pico de menor energía se encontraría desplazado a menores energías, y también se puede descartar la localización del excitón debida a fluctuaciones de composición de $Zn_{1-x}Cd_xSe$ debido a que es muy improbable que solo se tengan dos concentraciones de Cd, y en las mediciones de FL en distintas regiones sobre la muestra se puede ver que esta es homogénea. Con los resultados en función de la potencia de excitación se pueden atribuir las emisiones a excitones libres en dos niveles bien definidos o excitón libre en los FMQDs para el pico A de alta energía y excitón ligado a impurezas para el pico de baja energía B, ya que los exponentes k en la ecuación (92) obtenidos en los ajustes, presentan valores ($1 < k < 2$) [41]. En la literatura se puede encontrar que el comportamiento de la emisión de excitón ligado a impurezas en función de la potencia de excitación se satura con altas potencias debido a que la cantidad de impurezas es finita [10, 42], lo cual no sucede en el rango de potencias que se emplearon para caracterizar la muestra, por lo tanto, no se puede dar una interpretación clara del origen del doble pico. Además, en la literatura se encuentra que el ancho medio del pico correspondiente al excitón ligado presenta un ancho medio menor que

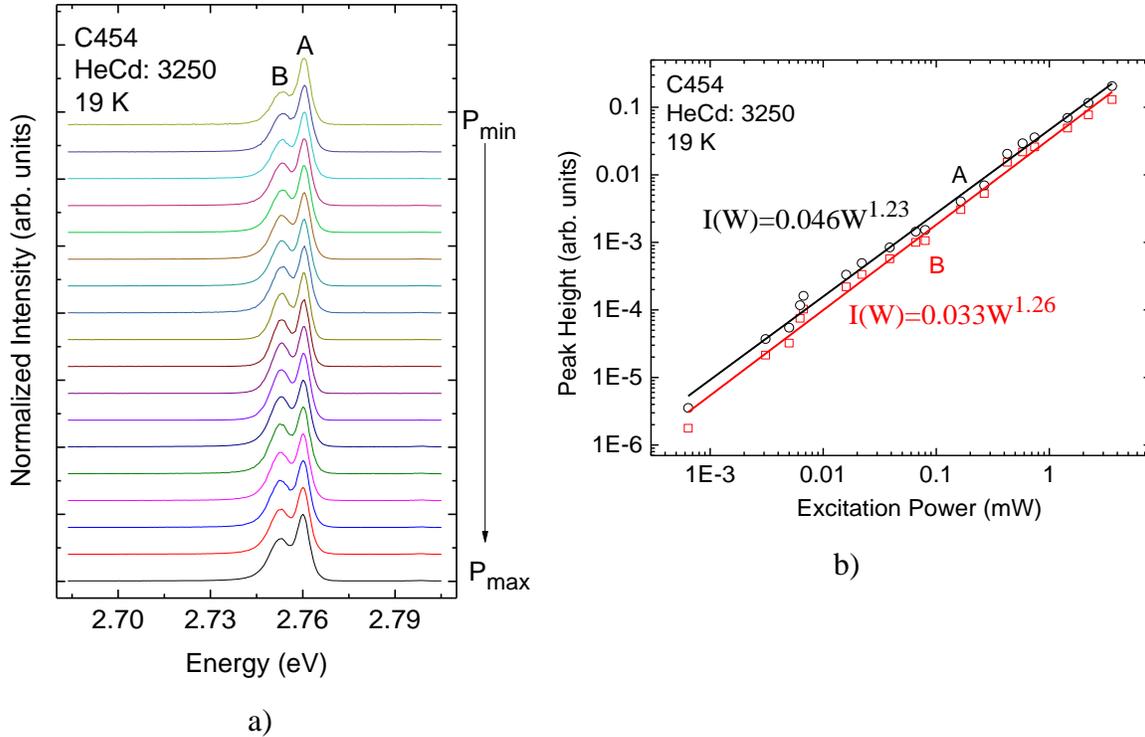


Figura 4.8. a) Espectros normalizados en función de la potencia de excitación y b) altura de los picos A y B en función de la potencia de excitación de la muestra C454, excitando con la línea láser HeCd: 325.0 nm.

el de excitón libre [10, 27], lo cual no se observa en la estructura de doble pico, ya que el ancho medio del pico a baja energía es mayor que el de excitón libre.

En la Figura 4.8 a), se muestran los espectros normalizados de la muestra C454 en función de la potencia de excitación a 19 K, excitando con la línea láser HeCd: 325.0 nm, la potencia máxima fue de 3.6 mW y la mínima de 0.64 μ W, en este caso se observa que la relación de intensidades de los picos A y B no cambia demasiado, en comparación con la excitación con la línea HeCd: 441.6 nm, como se puede observar en la Figura 4.8 a), en todo el rango de potencias el pico de alta energía A es más intenso con respecto al pico de baja energía B, en la Figura 4.8 b), se muestran las alturas de los picos en función de la potencia de excitación, con puntos se muestran los datos experimentales de los picos A y B, y las líneas continuas representan los ajustes empleando la ley de potencias descrita por la ecuación (92), en este caso el exponente para el pico de baja energía B es $k = 1.26$, y para el pico de alta energía A es $k = 1.23$, los cuales corresponden a emisiones excitónicas.

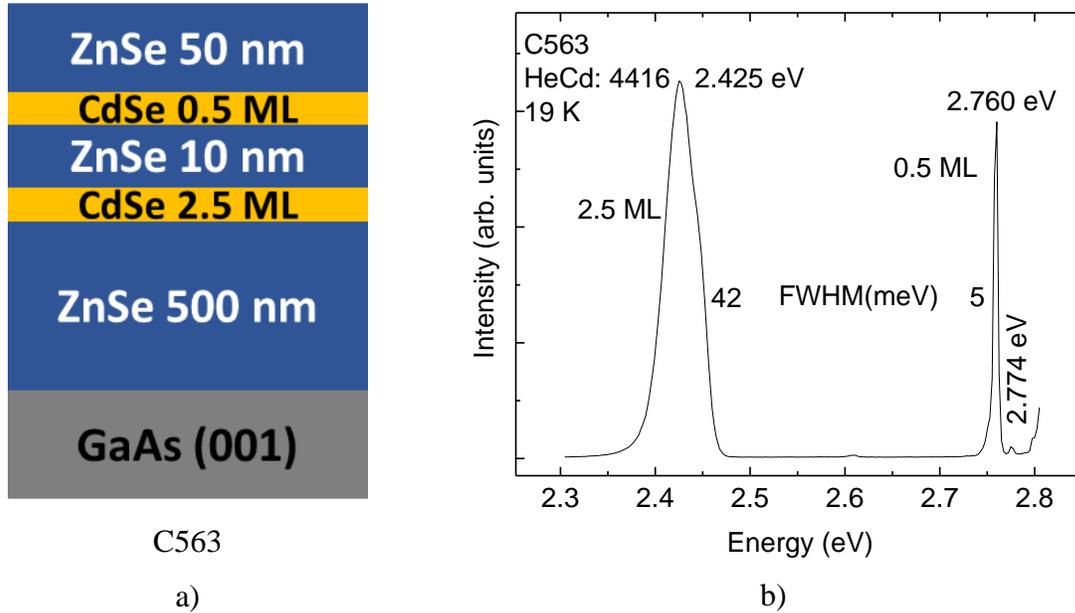


Figura 4.9. a) Esquema de la muestra C563 con dos capas de CdSe de 2.5 ML y 0.5 ML separadas por una barrera de 10 nm de ZnSe, b) espectro de fotoluminiscencia a 19 K excitando con la línea láser HeCd: 441.6 nm.

Ahora se presentan los resultados de fotoluminiscencia de la muestra C563, la cual se creció sobre un sustrato de GaAs (001) a una temperatura de ~ 275 °C, la heteroestructura tiene una capa colchón de ZnSe de 500 nm, un pozo cuántico de CdSe de 2.5 ML y una capa de FMQDs de CdSe de 0.5 ML, entre el pozo y los FMQDs hay una barrera de ZnSe de 10 nm, y finalmente la estructura tiene una tapa de ZnSe de 50 nm. Las barreras de ZnSe se crecieron por la técnica de MBE y las capas de CdSe por ALE. En la Figura 4.9 a), se muestra un esquema de la heteroestructura y en la Figura 4.9 b), se muestra su espectro de fotoluminiscencia a 19 K, excitando con la línea láser HeCd: 441.6 nm. En el espectro se pueden ver las emisiones correspondientes al pozo cuántico de 2.5 ML de CdSe en 2.425 eV con un FWHM de 42 meV y la emisión de los FMQDs de 0.5 ML en 2.760 eV con un FWHM de 5 meV, en este caso la emisión de los FMQDs aparentemente solo presenta un pico, sin embargo, si se observa a detalle el espectro, en la región de baja energía del pico se observa una pequeña componente en la emisión de los FMQDs.

Realizando una deconvolución en la región del pico de los FMQDs se puede ver claramente en la Figura 4.10, la componente a baja energía en 2.753 eV con un FWHM de 9.4 meV, y el pico de alta energía en 2.759 eV con un FWHM de 4 meV, en el espectro los puntos

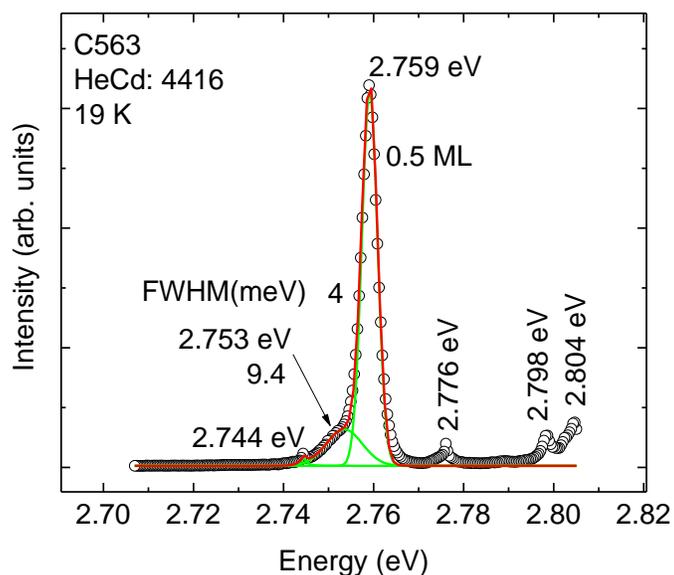


Figura 4.10. Deconvolución del espectro de emisión de los FMQDs de la muestra C563.

corresponden al espectro experimental, las curvas en verde son las componentes gaussianas de los picos que componen el espectro y la línea continua roja es la envolvente de la suma de las componentes gaussianas de la deconvolución. En el espectro también se observan otros picos que corresponden a las emisiones de excitón libre y ligado del ZnSe en 2.804 eV y 2.798 eV, respectivamente, y los fonones 1LO en 2.776 eV y 2LO en 2.744 eV del ZnSe.

En la Figura 4.11, se muestran los resultados de las mediciones en función de la potencia de excitación de la emisión de los FMQDs de la muestra C563 excitando con la línea láser HeCd: 441.6 nm a 19 K. En la Figura 4.11 a), se muestran los espectros normalizados, la potencia máxima de excitación fue de 12.8 mW y la mínima de 2.22 μ W, como se puede observar, a altas potencias de excitación se aprecia la componente a baja energía en el espectro, y a bajas potencias de excitación no es posible apreciar tal componente, en la Figura 4.11 b), se muestra la altura de los picos en función de la potencia de excitación, en la cual, los puntos representan los datos experimentales y la línea continua es el ajuste empleando la ley de potencias descrita por la ecuación (92), en este caso el exponente $k = 1.20$, con base en la literatura [41], tal exponente correspondería a una emisión excitónica.

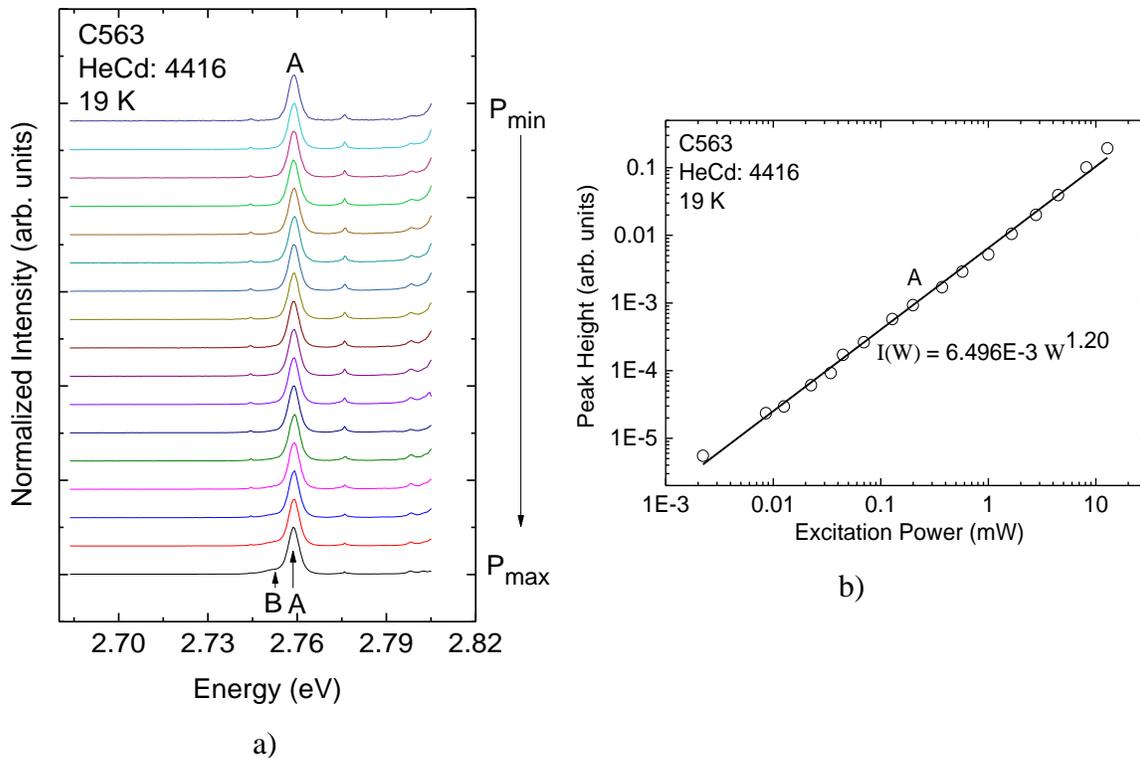


Figura 4.11. a) Espectros de fotoluminiscencia normalizados de la muestra C563 y b) alturas de los picos en función de la potencia de excitación.

También se realizaron mediciones de fotoluminiscencia a una estructura que contiene dos capas de FMQDs de CdSe/ZnSe con coberturas nominales de 0.5 ML y 0.25 ML. En la Figura 4.12, se muestran los espectros de la muestra C461 a baja temperatura (19 K) de las dos coberturas, como fuente de excitación se usó la línea láser HeCd: 441.6 nm. En la Figura 4.12 a), se muestra el espectro correspondiente a la cobertura de 0.5 ML, se puede observar la estructura de doble pico, con máximos en 2.751 eV y 2.743 eV con FWHM de 5 meV y 11 meV, respectivamente. En la Figura 4.12 b) se muestra el espectro correspondiente a la cobertura de 0.25 ML, en la cual también se observa la estructura de doble pico, con máximos en 2.784 eV y 2.777 eV, cuyos FWHM son de 2.5 meV y 5 meV, respectivamente.

En ambos espectros los puntos corresponden a los datos experimentales, las curvas en verde corresponden a las componentes gaussianas de las deconvoluciones, y en rojo se muestra la envolvente que resulta de la suma de las componentes gaussianas.

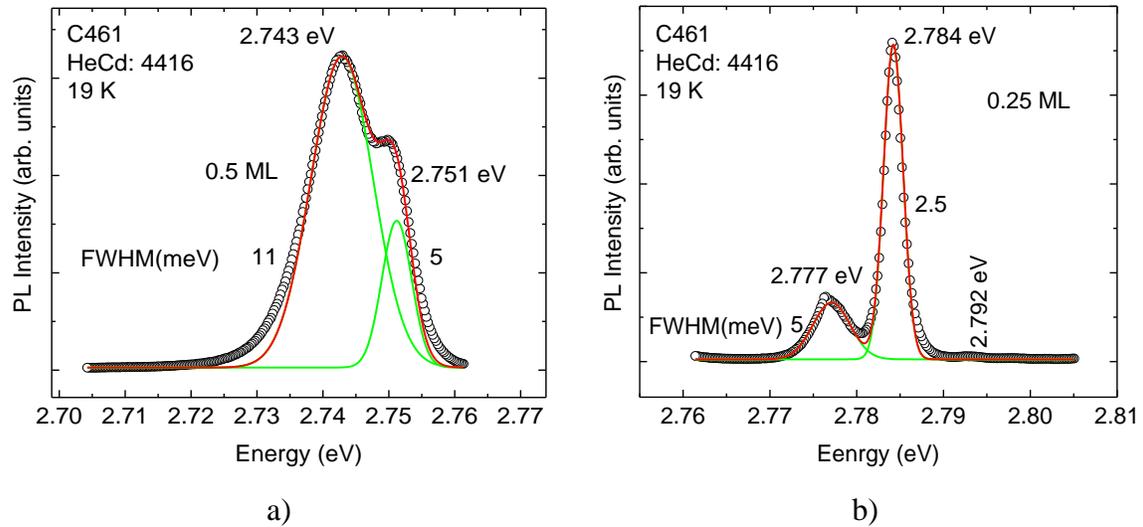


Figura 4.12. Espectros de fotoluminiscencia de la muestra C461 de coberturas nominales de FMQDs de a) 0.5 ML y b) 0.25 ML

En los dos casos se observa que la componente a mayor energía tiene un ancho medio menor comparado con la componente a menor energía, esta característica se observa en todos los espectros que se han presentado de FMQDs de CdSe/ZnSe.

En la Figura 4.13 a) se muestran los espectros normalizados en función de la potencia de excitación, empleando como fuente de excitación la línea láser HeCd: 441.6 nm, la potencia máxima fue de 12.15 mW y la mínima de 2.17 μ W. Los picos etiquetados como A y B corresponden a las componentes de la cobertura de 0.5 ML y los etiquetados como A' y B' corresponden a la cobertura de 0.25 ML, para los picos de alta (A) y baja (B) energía, respectivamente. En la Figura 4.13 b) se muestran las alturas de los picos en función de la potencia de excitación para la cobertura de 0.5 ML, los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas continuas a los ajustes realizados empleando la ley de potencias descrita por la ecuación (92), para el pico de alta energía A, el exponente $k = 1.18$, y para el pico B, $k = 1.16$, ambos exponentes corresponden a emisiones excitónicas.

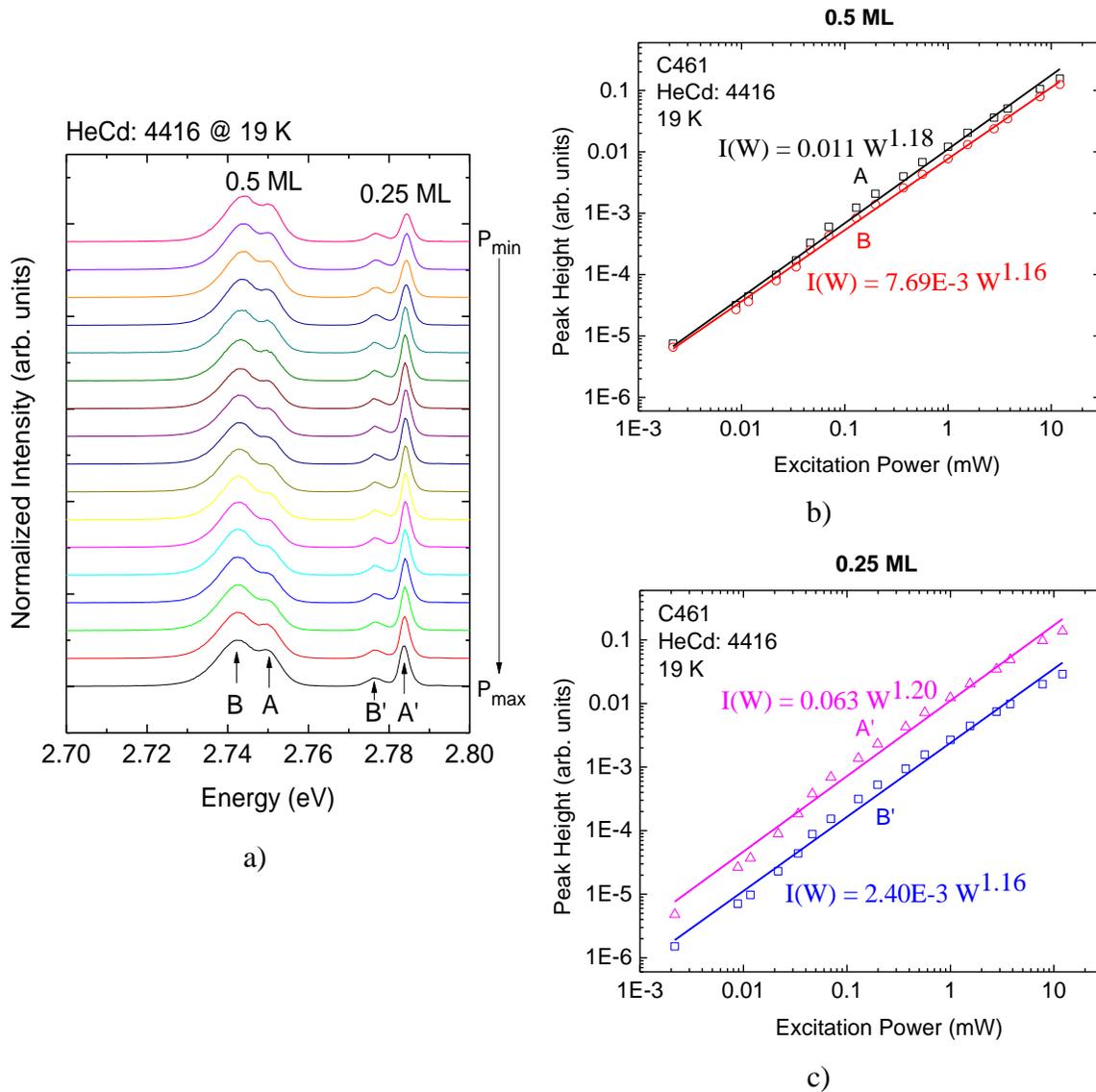


Figura 4.13. a) Espectros de fotoluminiscencia normalizados en función de la potencia de excitación de la muestra C461. Altura de los picos para coberturas de b) 0.5 ML y c) 0.25 ML.

En la Figura 4.13 c), se muestran las alturas de los picos en función de la potencia de excitación correspondientes a la cobertura de 0.25 ML, para el pico de alta energía A' el exponente $k = 1.20$, y para el pico de baja energía B', el exponente $k = 1.16$, los cuales también representan emisiones excitónicas. Los comportamientos de todos los picos corresponden a emisiones excitónicas, lo cual hace complicado dar una interpretación adecuada acerca del origen de la estructura de doble pico.

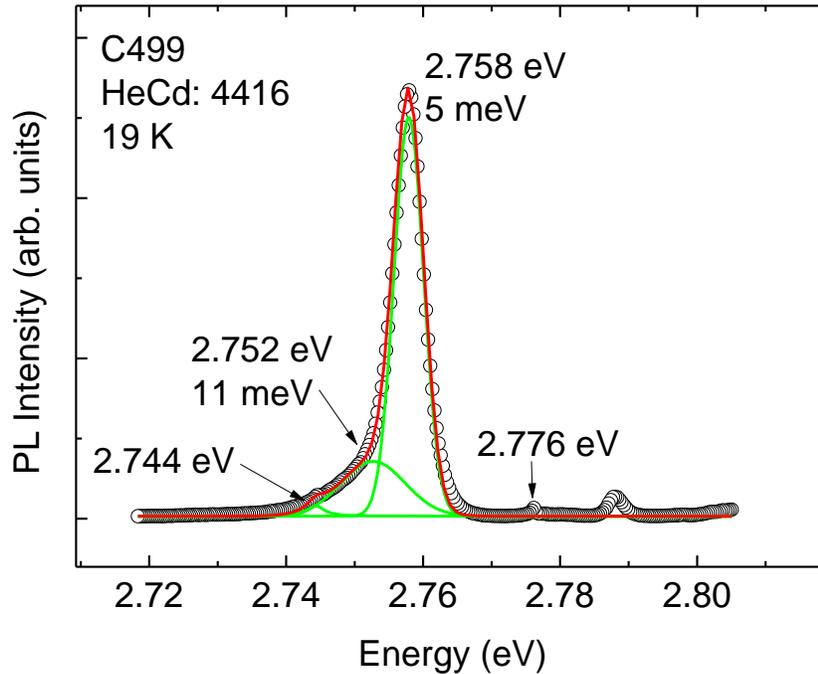


Figura 4.14. Espectro de fotoluminiscencia a baja temperatura (19 K) de FMQDs de CdSe/ZnSe con una cobertura de 0.5 ML (muestra C499).

En la Figura 4.14, se muestra el espectro de fotoluminiscencia de la muestra C499 que contiene una capa de FMQDs de CdSe/ZnSe con una cobertura nominal de 0.5 ML, el espectro se obtuvo excitando con la línea láser HeCd: 441.6 nm a 19 K, los puntos corresponden con los datos experimentales del espectro, las líneas continuas en verde son las componentes gaussianas, y la línea continua en rojo es la envolvente de la suma de las componentes gaussianas de la deconvolución. En este caso también se observa la estructura de doble pico, la componente en 2.752 eV corresponde al pico de baja energía y tiene un ancho medio de 11 meV, en 2.758 eV se encuentra el pico de alta energía con un ancho medio de 5 meV, adicionalmente se pueden observar los fonones longitudinales ópticos del ZnSe en 2.776 eV (1LO) y en 2.744 eV (2LO). Con esto se muestra que la estructura de doble pico se encuentra presente en todas emisiones de FMQDs de CdSe/ZnSe, y en todos los casos se observa que la componente a baja energía tiene un ancho medio mayor con respecto al pico de alta energía.

En la Figura 4.15, se muestran los espectros de fotoluminiscencia de los FMQDs de las muestras C454, C461, C499 y C563. Todos los espectros mostrados en la Figura 4.15 se obtuvieron excitando con la línea láser HeCd: 441.6 nm a 19 K. Se puede apreciar la estructura de doble pico en los espectros de fotoluminiscencia de FMQDs de CdSe/ZnSe con coberturas nominales de 0.5 ML y 0.25 ML, en algunos casos el pico de baja energía se presenta como una pequeña componente y en otros como un pico que puede ser de intensidad similar o mayor que el pico de alta energía. En todos los casos el pico de baja energía tiene un FWHM mayor que el pico de alta energía, este último se atribuye a emisión de excitón libre en los FMQDs, y sus FWHM estrecho es indicativo de la reducida distribución de tamaños, formas y composición en los FMQDs.

Como se puede observar, aun haciendo un estudio detallado de las heteroestructuras de FMQDs en función de la temperatura y en función de la potencia de excitación, es difícil dar una interpretación precisa del origen de la estructura de doble pico.

En la siguiente sección se presentan los resultados del modelado de FMQDs empleando el método de la función envolvente factorizada y se consideran las emisiones excitónicas mostradas en esta sección para estimar las dimensiones laterales que pueden presentar los FMQDs.

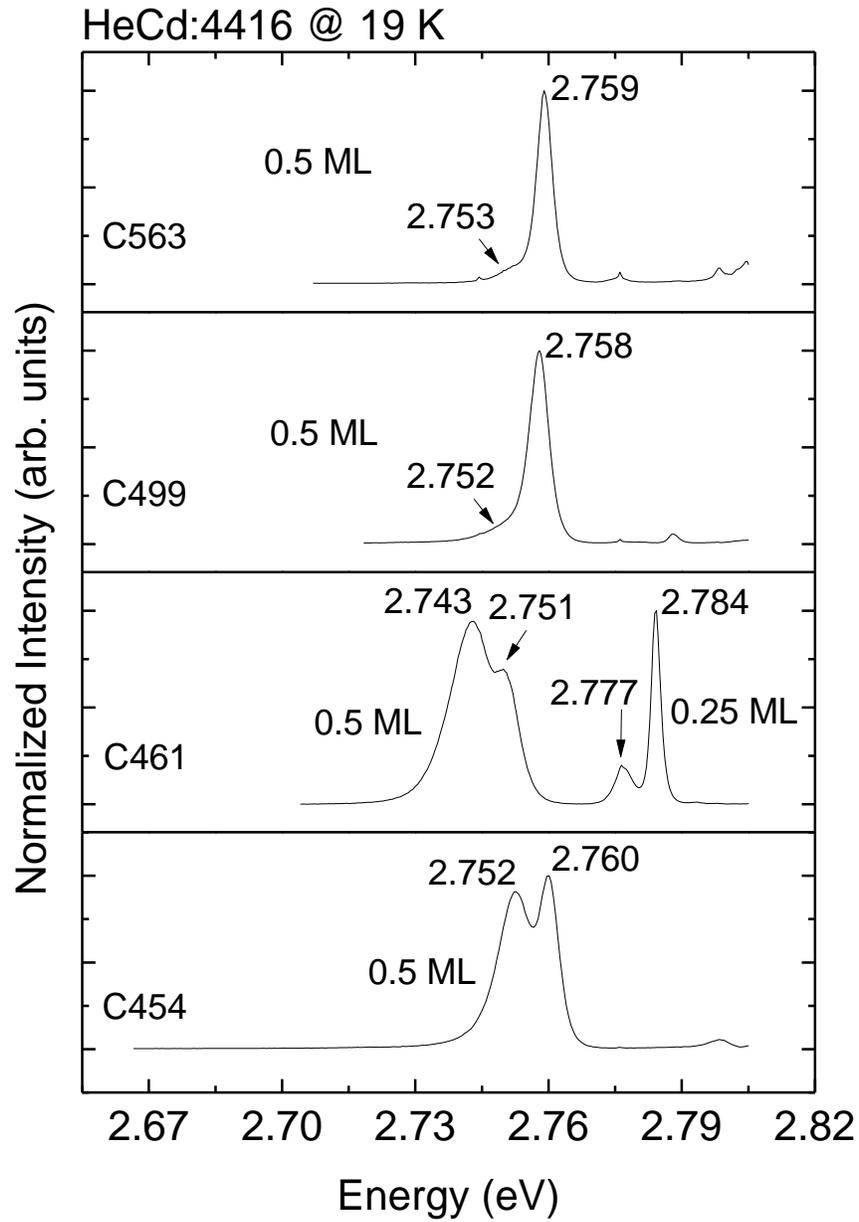


Figura 4.15. Espectros de fotoluminiscencia de las muestras C454, C461, C499 y C563, para coberturas de 0.5 ML y 0.25 ML de FMQDs de CdSe/ZnSe.

4.3. Modelado de puntos cuánticos de submonocapas atómicas para la determinación de sus dimensiones laterales

El bajo contraste de los FMQDs de CdSe inmersos en una matriz de ZnSe dificulta su caracterización incluso por técnicas de microscopia electrónica de alta resolución [43], esto hace difícil poder medir de manera directa las dimensiones laterales que pudiesen presentar los FMQDs, por lo tanto, es importante aplicar métodos indirectos que permitan estimar las dimensiones laterales que puedan presentar estos FMQDs [44].

En este trabajo de tesis, se presenta el modelado de FMQDs empleando la aproximación de la función envolvente factorizada, descrito en la sección 2.3.2, tomando como referencia la emisión excitónica de los FMQDs, la cual se mostró en los resultados de fotoluminiscencia en la sección 4.2, con esta metodología, se pueden estimar las dimensiones laterales que pudiesen presentar los FMQDs de CdSe/ZnSe, considerando una simetría rectangular.

El método de la función envolvente factorizada, consiste en tomar en cuenta las energías excitónicas de los sistemas de espesor N y $N+1$ ML, en este caso, la energía excitónica de N ML corresponde a la barrera de ZnSe, y en el caso del sistema de $N+1$ ML corresponde a un pozo de 1ML de CdSe con barreras de ZnSe, de tal modo que los valores de energía de los FMQDs se encuentran entre la emisión de un pozo cuántico ultradelgado de 1ML de CdSe/ZnSe y la barrera de ZnSe.

Para comenzar con el modelado de los FMQDs, se calculan las energías excitónicas de un pozo de 1ML de CdSe/ZnSe y de la barrera de ZnSe. Para el pozo cuántico se sigue la metodología de la sección 2.3.1, en el cálculo se consideran las modificaciones de las constantes de red y la banda prohibida debido a las deformaciones, y también se calculó la energía de enlace del excitón de 32 meV para el pozo de 1ML de CdSe/ZnSe, siguiendo la metodología descrita en la sección 2.3.5. Los parámetros empleados para el cálculo se enlistan en la Tabla 1, los cuales fueron tomados de la referencia [45]. Para la energía excitónica de las barreras de ZnSe se considera su banda prohibida de energía de 2.821 eV y la energía de enlace del excitón de 21 meV [10].

Tabla 1. Parámetros empleados en el cálculo del pozo cuántico de 1 ML de CdSe/ZnSe, a es el parámetro de red, E_g es la banda prohibida a baja temperatura, m_e y m_{hh} son las masas efectivas para electrones y huecos pesados, respectivamente, C_{11} y C_{12} son las constantes de rigidez elástica, a_d y b_d son los potenciales de deformación, ε es la constante dieléctrica, γ_1 y γ_2 son los parámetros de Luttinger y b_{ZnCdSe} es el parámetro de curvatura para el material ternario de ZnCdSe.

Parámetro	ZnSe	CdSe
a (Å)	5.668	6.077
E_g (LT)	2.821	1.770
m_e/m_0	0.145	0.11
m_{hh}/m_0	0.49	0.45
C_{11} (10^{10} Pa)	8.52	6.67
C_{12} (10^{10} Pa)	5.17	4.63
a_d (eV)	-4.53	-3.664
b_d (eV)	-1.14	-0.8
ε	8.7	9.6
γ_1	2.45	2.52
γ_2	0.61	0.65
b_{ZnCdSe}	0.33	

Para el modelado de los FMQDs empleando el método de la función envolvente factorizada se emplean los parámetros enlistados en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros usados en el cálculo empleando el modelo de la función envolvente factorizada. $E_X(N)$ energía excitónica de la barrera de ZnSe, $E_X(N + 1)$ energía excitónica del pozo de 1 ML de CdSe/ZnSe, $U = E_X(N) - E_X(N + 1)$ es el potencial formado por la diferencia de los niveles excitónicos de la barrera y el pozo, $M_W = m_e^W + m_{hh}^W$, $M_B = m_e^B + m_{hh}^B$, $W \equiv$ pozo(well), $B \equiv$ barrera(barrier), m_e y m_h son las masas efectivas para electrones y huecos, respectivamente.

Parámetro	Valor
$E_X(N)$	2.800 eV
$E_X(N + 1)$	2.712 eV
U	88 meV
M_W	0.560
M_B	0.635

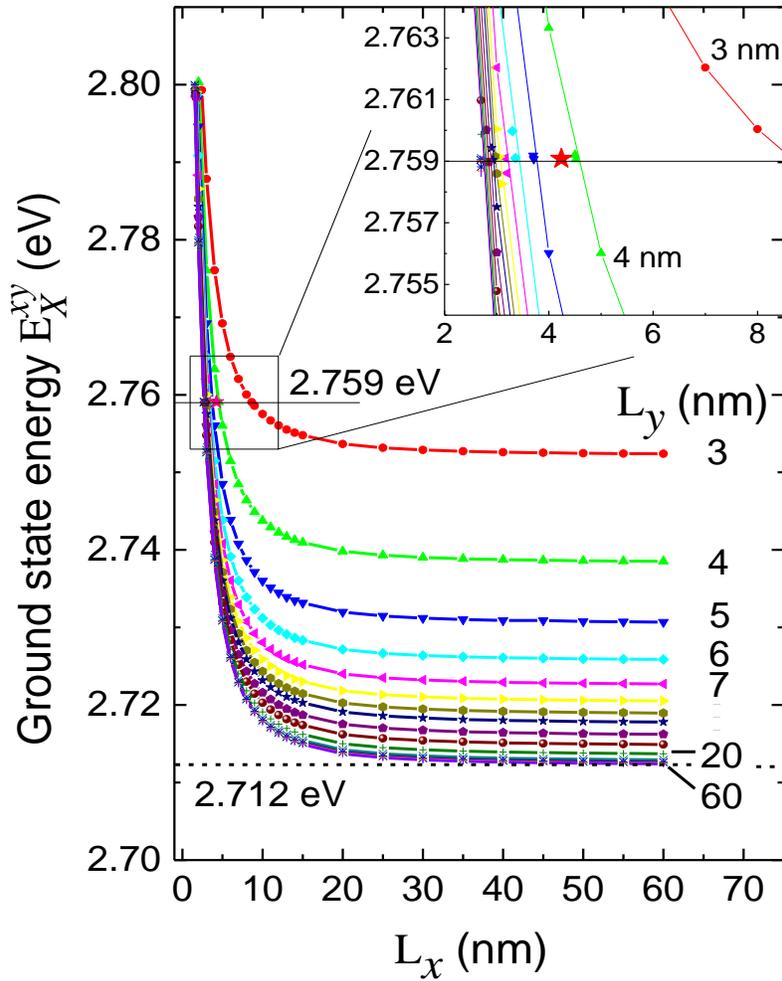


Figura 4.16. Energía del estado base del excitón localizado en los FMQDs en función de las dimensiones laterales L_x y L_y , en el Inset se muestra un acercamiento alrededor de la energía de 2.759 eV, la estrella indica el caso cuando $L_x = L_y = 4.24$ nm.

Siguiendo la metodología de la aproximación de la función envolvente factorizada, se pueden obtener los valores del estado base del excitón localizado E_X^{xy} en los FMQDs en función de sus dimensiones laterales L_x y L_y . Los resultados se muestran en la Figura 4.16, como se puede observar, en los cálculos se fija una de las dimensiones, en este caso se fijó L_y , y se varía la otra dimensión L_x en un rango de hasta 60 nm, en la gráfica se observa que para dimensiones L_x mayores a 20 nm, los efectos de confinamiento son casi despreciables, esto se observa en la parte plana de las curvas de 20 a 60 nm, por el contrario, los efectos de confinamiento se presentan de manera notable para dimensiones menores a 20 nm.

Tabla 3. Dimensiones laterales L_x , L_y de FMQDs de CdSe las cuales dan el mismo valor de energía en 2.759 eV.

L_x (nm)	L_y (nm)
3	8.65
4	4.52
4.24	4.24
5	3.71
6	3.36
8	3.05
10	2.92
15	2.79
20	2.74
40	2.69
60	2.68

Como se puede ver también en la gráfica, se varia la dimensión en L_y de 3 nm a 60 nm. Cuando las dimensiones en L_y son de 60 nm y en L_x mayores que 35 nm se tiende al valor que tendría la energía excitónica de un pozo cuántico ultradelgado de 1ML de CdSe/ZnSe (2.712 eV) marcada con la línea punteada horizontal en la Figura 4.16, y para valores muy pequeños en la dimensión L_x se tiende a la emisión excitónica de la barrera de ZnSe (2.800 eV). En el inset de la Figura 4.16, se muestra una región ampliada alrededor de 2.759 eV, ya que este valor se toma como referencia con base en las emisiones excitónicas de los FMQDs de 0.5 ML mostrados en la Figura 4.15, con estos resultados se puede tener una estimación de las dimensiones laterales que pudiesen presentar los FMQDs tomando en cuenta sus emisiones excitónicas. En el caso de la emisión en 2.759 eV, se tiene una distribución de dimensiones laterales (L_x y L_y) que dan el mismo valor de energía las cuales se muestran en la Tabla 3.

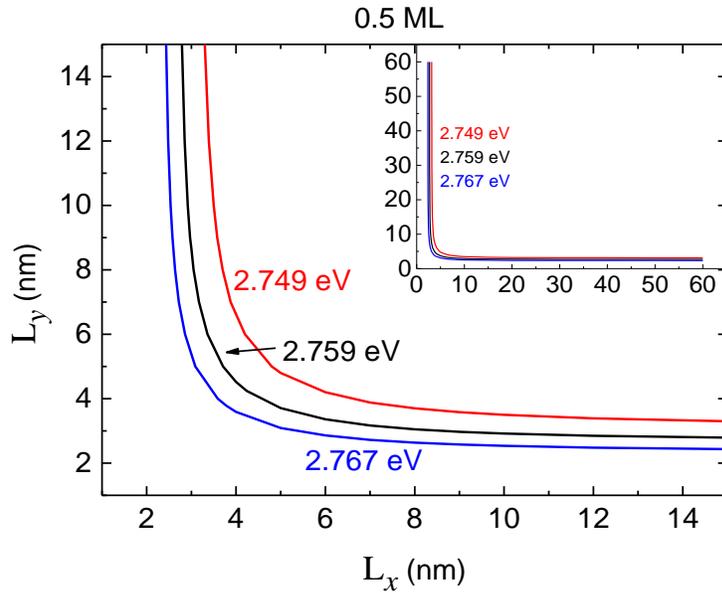


Figura 4.17. Gráfica de dimensiones laterales L_x y L_y para el rango de energías de 2.749 eV a 2.767 eV, correspondientes a una cobertura de 0.5 ML, en el inset se muestra un rango más amplio de dimensiones laterales.

Como se puede observar en los espectros de la Figura 4.15, para la cobertura nominal de 0.5 ML el pico de alta energía, correspondiente a excitón libre en los FMQDs tiene máximos que van de 2.751 eV a 2.760 eV, esta variación en energía se debe a diferencias en el contenido de Cd en los FMQDs, en la Figura 4.17, se muestran las dimensiones laterales (L_x , L_y) que cubren este rango de emisión de los FMQDs, la curva en color negro corresponde a la transición en 2.759 eV. En la Figura 4.17, se puede ver que cuando L_x o L_y son de alrededor de 3 nm o menores, los efectos de confinamiento son menos sensibles a la otra dimensión. En el inset de la Figura 4.17, se muestran las curvas en un rango de dimensiones L_x y L_y hasta 60 nm. Considerando la simetría C_4 de la superficie (001) de la estructura blanda de zinc del material y la reconstrucción superficial de la cobertura de Cd $c(2 \times 2)$, parece razonable asumir que los FMQDs tendrán formas muy cercanas a las de un cuadrado, con esta consideración, de la Figura 4.17, se pueden inferir las dimensiones laterales (L_x y L_y) que pudiesen presentar los FMQDs de 0.5 ML de alrededor de 4 - 5 nm.

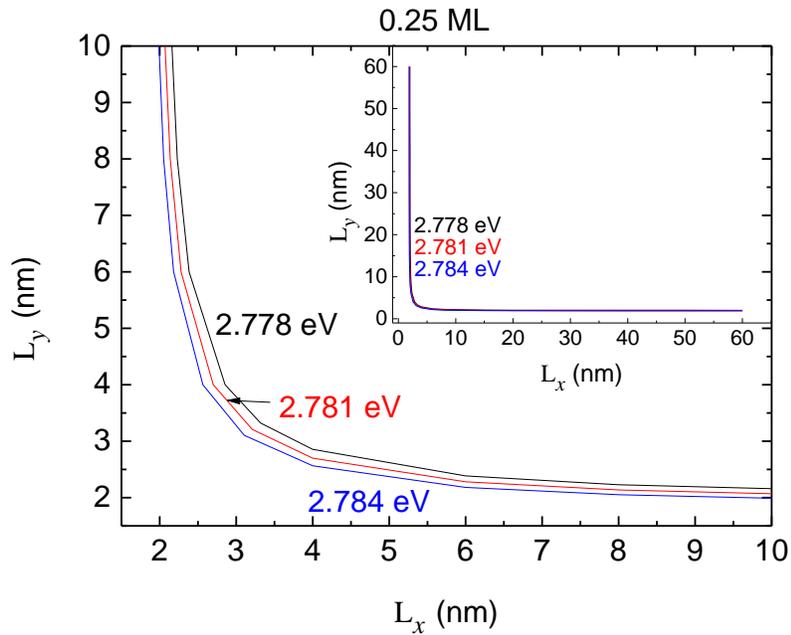


Figura 4.18. Gráfica de dimensiones laterales L_x y L_y para el rango de energías de 2.778 eV a 2.784 eV, correspondientes a una cobertura de 0.25 ML, en el inset se muestra un rango más amplio de dimensiones laterales.

Estos valores se aproximan a lo reportado en la literatura por Strassburg (~ 5 nm) [37] y Peranio (< 10 nm) [38] para puntos cuánticos de CdSe/ZnSe con coberturas de $\theta = 1.1$ ML y $\theta = 0.5$ ML, respectivamente, los resultados de estos autores se obtuvieron mediante procesamiento de imágenes con base en la deformación local del parámetro de red del Cd de micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión. Cabe mencionar que los puntos cuánticos que muestran en estos trabajos se obtuvieron por técnicas de crecimiento distintas a la empleada en esta tesis.

Para el caso de la emisión excitónica de muestras con cobertura nominal de 0.25 ML, la cual se observa alrededor de 2.781 eV como se muestra en los resultados de fotoluminiscencia en la Figura 4.15, las dimensiones laterales que pudiesen tener estos FMQDs es de alrededor de $3.2 \text{ nm} \times 3.2 \text{ nm}$, en la Figura 4.18, se muestra una gráfica de la emisión excitónica de los FMQDs de 0.25 ML en función de las dimensiones laterales L_x y L_y , en este caso la variación de dimensiones es muy pequeña, y varía de 3.1 nm a 3.3 nm para obtener el rango de energías de emisión de 2.784 eV a 2.778 eV, respectivamente, de los FMQDs de 0.25 ML. En el inset de la figura, se muestra un rango amplio de las dimensiones L_x, L_y .

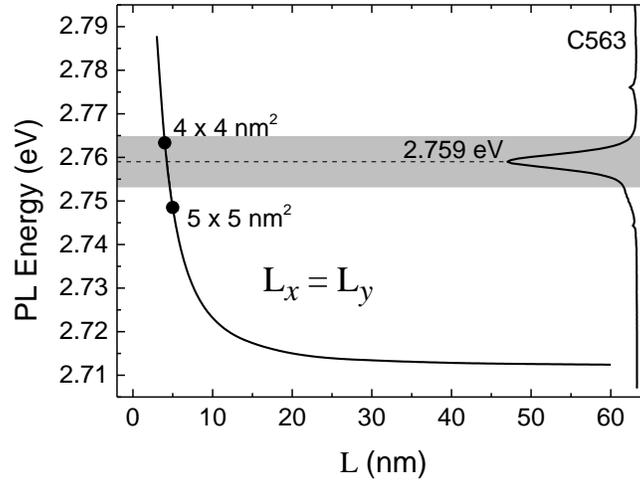


Figura 4.19. Gráfica de energía en función de las dimensiones laterales considerando $L_x = L_y$, los puntos indican dimensiones de 4×4 y 5×5 nm², en la parte derecha de la gráfica se muestra el espectro correspondiente a la muestra C563 para indicar el rango de energía que cubre en ancho del pico completo (región sombreada). La línea punteada horizontal indica el máximo del pico en 2.759 eV.

En la Figura 4.19, se grafica la energía de la emisión excitónica de FMQDs con dimensiones laterales $L_x = L_y$, se puede ver que, para dimensiones laterales menores a 10 nm, la energía incrementa de manera abrupta debido a los efectos de confinamiento al reducir las dimensiones laterales.

Considerando dimensiones laterales de $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ de los FMQDs para una cobertura $\theta = 0.5 \text{ ML}$, se estimó una densidad de FMQDs de $\sim 3.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, y para dimensiones laterales de $3.2 \text{ nm} \times 3.2 \text{ nm}$ para una cobertura nominal de $\theta = 0.25 \text{ ML}$ se estimó una densidad de FMQDs de $\sim 2.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Como se mencionó anteriormente, este tipo de sistemas de FMQDs de CdSe/ZnSe son muy complicados de caracterizar por medio de técnicas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para obtener sus dimensiones laterales, por lo tanto, se deben de aplicar métodos indirectos para estimar las dimensiones laterales que pudiesen presentar, en este caso se usó la aproximación de la función envolvente factorizada y se tomaron en cuenta las emisiones excitónicas de los FMQDs de CdSe/ZnSe con coberturas nominales de 0.5 ML y 0.25 ML.

4.4. Crecimiento y caracterización de puntos cuánticos de submonocapas de CdSe con barreras de ZnSe impurificadas con Cl

En esta sección se exponen los resultados del crecimiento y caracterización de muestras para el estudio de la estructura de doble pico que presentan los FMQDs en su espectro de fotoluminiscencia, las estructuras se crecieron bajo la hipótesis en la cual se plantea que el pico de baja energía se debe a la emisión de excitón ligado a impurezas y el pico de alta energía se debe a excitón libre, de tal modo que al agregar impurezas intencionalmente a una muestra el pico de baja energía se verá modificado. Con la hipótesis planteada se crecieron un conjunto de muestras en las cuales se agregaron impurezas de Cl a las barreras de ZnSe de manera intencional, y también se crecieron muestras de referencia, a las cuales no se les agregaron impurezas intencionalmente, esto se realizó para FMQDs de CdSe/ZnSe con coberturas nominales de 0.5 ML y 0.25 ML.

Las heteroestructuras de FMQDs se crecieron en un sistema de MBE sobre un sustrato semi-aislante de GaAs (001) a una temperatura de sustrato de ~ 275 °C. Con la finalidad de demostrar el origen de la estructura de doble pico en la luminiscencia de FMQDs de CdSe/ZnSe, se crecieron tres estructuras con coberturas nominales de 0.5 ML, dos de las cuales se impurificaron con distintas concentraciones de átomos de Cl en las barreras de ZnSe. Para obtener distintas concentraciones de Cl en las barreras de ZnSe se modificó la temperatura de la celda de efusión de ZnCl_2 a 60 °C y 70 °C [46]. La tercera de las muestras no se impurificó intencionalmente.

Las tres heteroestructuras están compuestas por una capa colchón (*buffer*) de ZnSe con un espesor nominal de ~ 500 nm, y una tapa de ZnSe con un espesor nominal de ~ 70 nm para la muestra de referencia y ~ 50 nm para las muestras impurificadas con Cl, crecidas por la técnica de MBE, la cual se describió anteriormente en la sección 3.1. Las heteroestructuras contienen una capa de FMQDs de 0.5 ML de CdSe crecidos por la técnica de ALE. En la Figura 4.20, se muestran los esquemas de las estructuras, en la Figura 4.20 a), la muestra C627 de referencia, la cual no se impurificó intencionalmente, en la Figura 4.20 b) la muestra C619 que tiene menor cantidad de átomos de Cl en las barreras de ZnSe y la Figura 4.20 c), la muestra C617 que contiene mayor cantidad de átomos de Cl en las barreras de ZnSe.

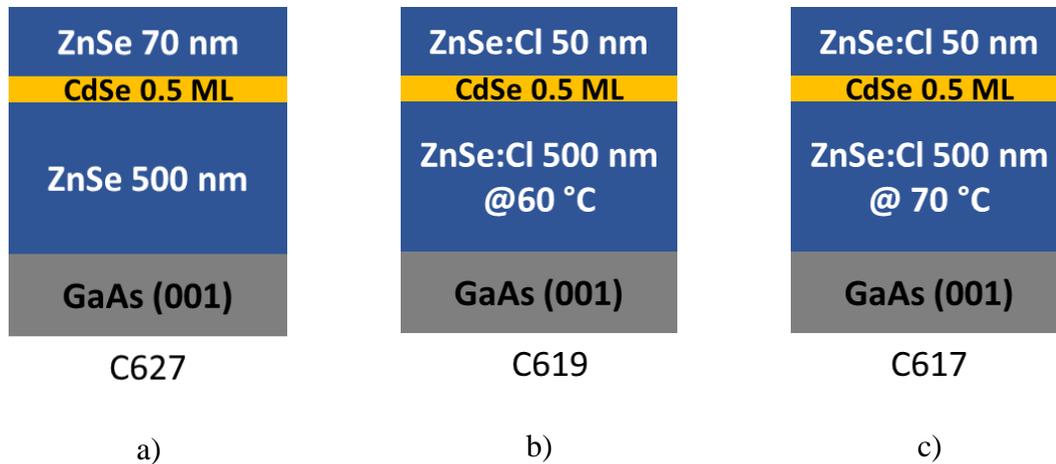


Figura 4.20. Esquema de la estructura de las muestras: a) de referencia no impurificada intencionalmente, b) muestra con menor cantidad de impurezas de Cl, c) muestra con mayor cantidad de impurezas de Cl en las barreras de ZnSe.

Durante el crecimiento de las muestras se obtuvieron los patrones RHEED de algunas etapas, en la Figura 4.21, se muestran los patrones RHEED que se obtuvieron al final de la capa colchón y al final de la tapa de la estructura, para las tres muestras en la superficie (001). Los azimuts en los cuales se tomaron los patrones se muestran en la parte superior izquierda de cada patrón de difracción, en el caso de la capa colchón con una exposición al haz de Se (muestra C627) se puede ver una reconstrucción (2×1) en el azimut [110], en el caso del buffer con terminación en Zn se observa una reconstrucción c(2×2) lo cual se puede ver en las muestras C619 y C617 en el azimut [100]. En el caso de las tapas, todas con terminación en Se, se observa una reconstrucción (2×1) en el azimut [110]. Las franjas de difracción y las reconstrucciones superficiales en los patrones de difracción indican que se tiene un crecimiento de capas planas homogéneas, de lo contrario se obtendría un patrón de difracción de puntos el cual indica rugosidad en la superficie [47].

Las muestras se caracterizaron por fotoluminiscencia a baja temperatura (19 K), en función de la temperatura y en función de la potencia de excitación para obtener información acerca de los procesos de recombinación en la luminiscencia de los FMQDs.

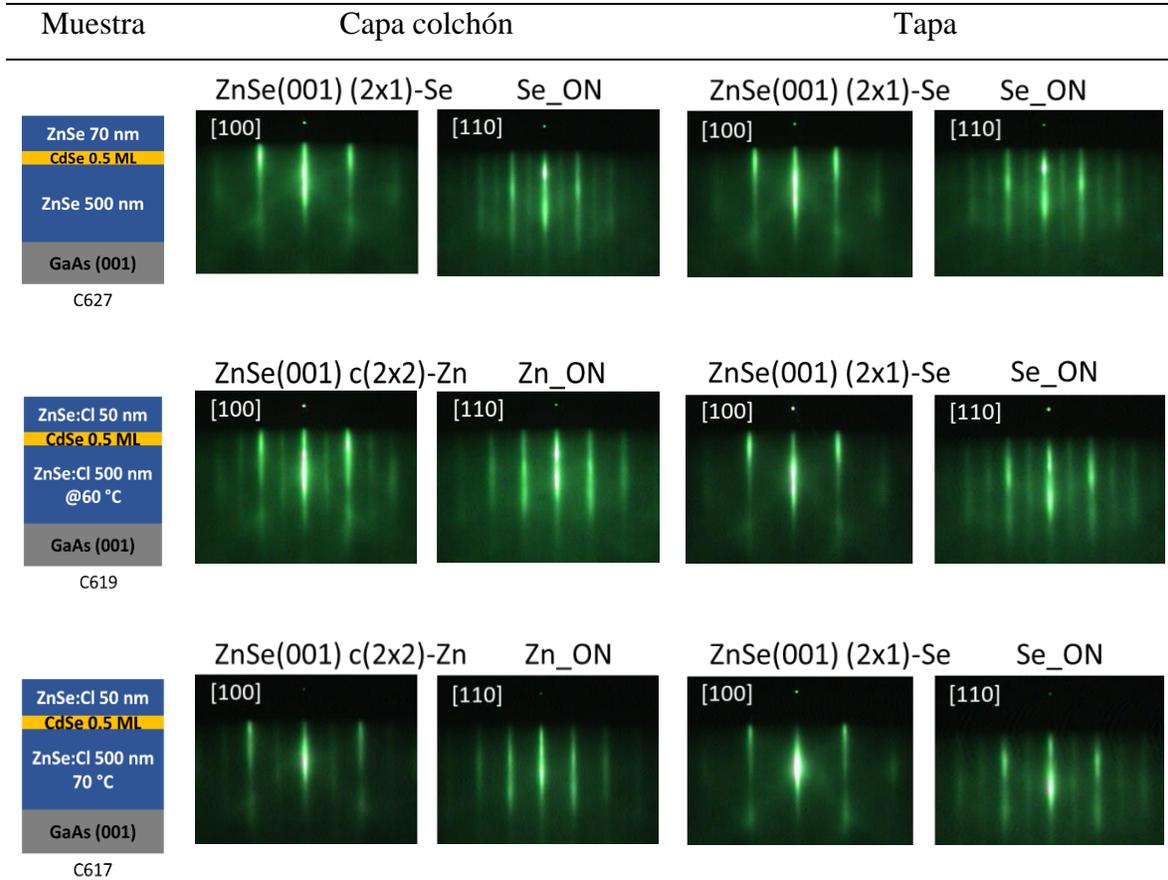


Figura 4.21. Patrones de difracción RHEED de la capa final de la capa colchón y de la tapa de las muestras.

En la Figura 4.22, se muestran los espectros de fotoluminiscencia normalizados de las tres heteroestructuras, los espectros se obtuvieron a baja temperatura (19 K), excitando con la línea láser HeCd: 441.6 nm, en la Figura 4.22 a) se puede ver el espectro de la muestra (C627) de referencia la cual no se impurificó intencionalmente, en este se puede observar que el espectro está compuesto por dos componentes, un pico a mayor energía en 2.759 eV y una componente de menor intensidad a baja energía en 2.752 eV, esta componente a baja energía presente en el espectro de luminiscencia de FMQDs, como se mencionó anteriormente, se ha estudiado en las últimas dos décadas, sin embargo, los reportes que se encuentran en la literatura no dan una buena interpretación del origen de dicha estructura [27, 28, 34, 35, 36]. Bajo la hipótesis antes mencionada, en la cual se plantea que la estructura de doble pico se debe a excitón libre (pico de alta energía) y excitón ligado a impurezas (pico de baja energía), con esta hipótesis se espera que al introducir impurezas de Cl en las barreras de ZnSe

(impurezas tipo n) el pico de baja energía aumente en intensidad debido a la presencia de las impurezas, en la Figura 4.22 b), se muestra el espectro correspondiente a la muestra (C619) con menor contenido de átomos de Cl en las barreras de ZnSe, se puede ver que la componente a baja energía situada en 2.748 eV aumentó en intensidad con respecto al pico de alta energía en 2.756 eV, este aumento en intensidad se debe a que una mayor cantidad de excitones confinados en los FMQDs se ligan a las impurezas de Cl situadas en las barreras. En la Figura 4.22 c), se muestra el espectro de la estructura con mayor cantidad de impurezas de Cl en las barreras de ZnSe, al agregar más impurezas de Cl a las barreras de ZnSe se espera que la componente de baja energía aumente aún más en intensidad con respecto al pico de alta energía, que es lo que se puede observar en el espectro, donde solo se observa la componente debida a excitón ligado a impurezas en 2.748 eV, en este mismo espectro se observa una emisión en 2.797 eV, esta componente corresponde a la emisión de excitones en las barreras de ZnSe ligados a impurezas de Cl y coincide con los valores reportados en la literatura [10], donde la energía de enlace para átomos de Cl en barreras de ZnSe es de 4.5 - 4.8 meV y la emisión de excitón ligado es de 2.795 - 2.797 eV. Como se puede ver en los espectros en la Figura 4.22, los máximos de los picos se encuentran ubicados alrededor de 2.759 eV con una variación de 3 meV, este desplazamiento de energía se debe a una pequeña variación en el contenido de Cd, también se puede observar que la separación entre los dos picos es similar, 7 meV para la muestra (C627) no impurificada intencionalmente, 8 meV para la que contiene menor contenido de átomos de Cl en las barreras (C619), y 9 meV para la que contiene mayor cantidad de átomos de Cl (C617), también se observa que el pico de alta energía es más angosto con respecto al pico de baja energía el cual presenta un ancho medio mayor.

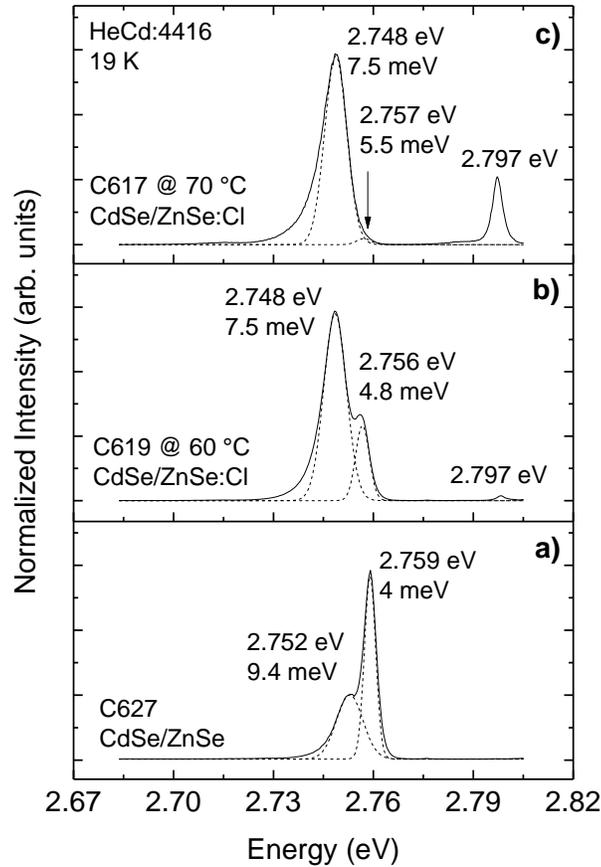


Figura 4.22. Espectros normalizados de fotoluminiscencia, a) espectro de la muestra sin impurificación intencional, b) muestra que tienen menor contenido de átomos de Cl en las barreras de ZnSe, y c) muestra con el mayor contenido de átomos de Cl en las barreras de ZnSe.

En la Figura 4.23, se muestran las deconvoluciones de cada espectro, en rojo se muestra la envolvente resultante de la suma de las componentes gaussianas mostradas en verde y los puntos representan los espectros experimentales. La Figura 4.23 a), corresponde a la muestra que no se impurificó intencionalmente (C627), se puede ver que el espectro tiene dos componentes: en 2.752 eV se ubica la componente que corresponde a la emisión de excitón ligado con un FWHM de 9.4 meV, en 2.759 eV la emisión de excitón libre en los FMQDs con un FWHM de 4 meV. La Figura 4.23 b), corresponde a la muestra con menor contenido de átomos de Cl en las barreras (C619), el espectro está compuesto por dos componentes que corresponden a excitón ligado en 2.748 eV con FWHM de 8 meV y excitón libre en 2.756 eV con FWHM de 5 meV.

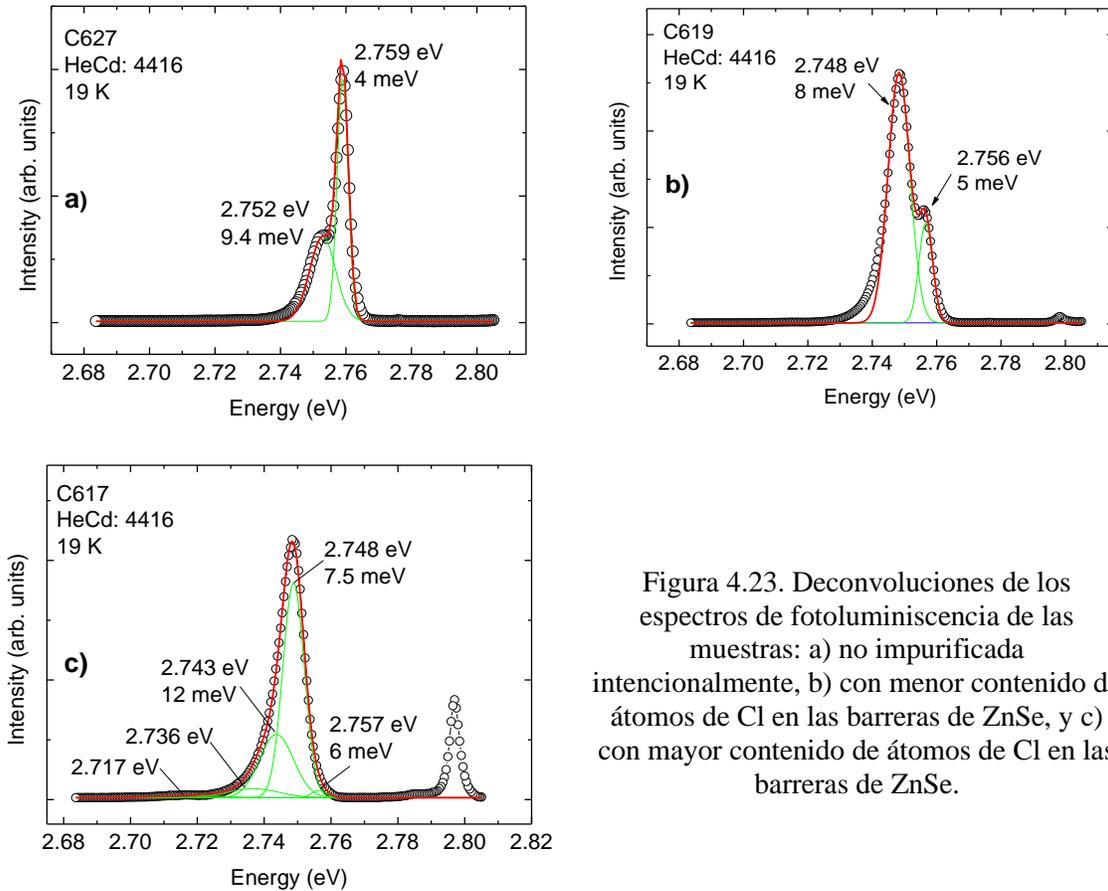


Figura 4.23. Deconvoluciones de los espectros de fotoluminiscencia de las muestras: a) no impurificada intencionalmente, b) con menor contenido de átomos de Cl en las barreras de ZnSe, y c) con mayor contenido de átomos de Cl en las barreras de ZnSe.

La Figura 4.23 c) pertenece a la muestra (C617) con mayor contenido de átomos de Cl en las barreras, en 2.748 eV se localiza la componente debida a excitón ligado con un FWHM de 7.5 meV, en 2.757 eV se encuentra la componente correspondiente a excitón libre con un FWHM de 6 meV.

A baja temperatura, los excitones pueden ser atraídos por estados de aceptores o donadores neutros a través de fuerzas de van der Waals (vdW) [9, 10], las cuales son susceptibles a la distancia entre las moléculas que interactúan, en este caso, excitón e impurezas. Como resultado, la energía de enlace del excitón se reduce y este proceso se ve altamente favorecido a bajas temperaturas, permitiendo la formación de excitones ligados a impurezas neutras. Para materiales en bulto, los excitones se localizan en la cercanía de las impurezas, y los anchos medios de la emisión de excitón ligado son estrechos en comparación con los que se observan en excitones libres [10].

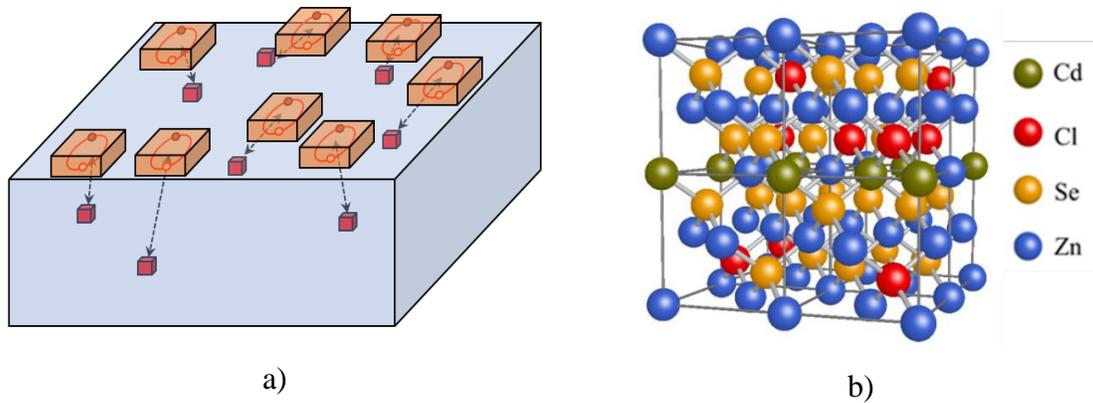


Figura 4.24. Representación esquemática de: a) excitones ligados a impurezas de Cl a distintas distancias en las barreras de ZnSe, b) estructura cristalina de la heteroestructura de CdSe/ZnSe impurificada con átomos de Cl.

Sin embargo, en este caso, los excitones se encuentran confinados en los FMQDs y se pueden ligar a impurezas que se encuentren a distintas distancias en la barrera de ZnSe, esto puede provocar el ensanchamiento en la forma de línea del espectro, lo cual se observa en la emisión de excitón ligado en el pico de baja energía. Una representación esquemática de los excitones ligados a impurezas que se encuentran a distintas distancias en la barrera de ZnSe se muestra en la Figura 4.24 a), donde las impurezas de Cl se representan con los cubos en rojo, y las flechas representan la interacción entre las impurezas y los excitones por medio de fuerzas de van der Waals.

En la Figura 4.24 b), se muestra la estructura cristalina impurificada, en la cual los átomos de Cl (en rojo) sustituyen algunos sitios de los átomos de Se (en amarillo), y se encuentran distribuidos de manera aleatoria en la matriz de ZnSe, en color verde se representan los átomos de Cd, los cuales tienen una cobertura menor a 1 ML, esto se representa con una mezcla de átomos de Cd y Zn (en azul) en la misma capa atómica.

4.4.1. Distancia de interacción entre excitón e impurezas

Se puede hacer una estimación de la distancia de interacción entre el excitón en los FMQDs y las impurezas empleando en parámetro de van der Waals [9, 48]. La ecuación (85), en la cual se describe la emisión excitónica se verá modificada por el termino debido a una

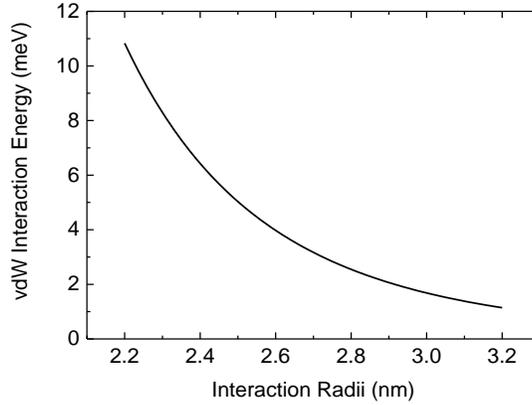


Figura 4.25. Radio de interacción de los excitones en los FMQDs con las impurezas de Cl.

interacción dipolar entre el excitón y la impureza neutra, entonces la ecuación queda de la forma (93):

$$D^0X = E_g + E_{1e} + E_{1hh} - E_{1s} - \left(\frac{e^2}{\epsilon}\right)\left(\frac{\alpha^5}{r^6}\right), \quad (93)$$

donde D^0X es la emisión de excitón ligado a una impureza donadora neutra, los primeros cuatro términos de la ecuación ($E_g + E_{1e} + E_{1hh} - E_{1s}$) representan la emisión excitónica de los FMQDs, y el último término representa la interacción dipolar del excitón y la impureza, donde e es la carga del electrón, ϵ es la constante dieléctrica, α es el parámetro de ajuste de van der Waals, y r es la distancia de interacción entre la impureza y el excitón. Este último término en la ecuación (93), es la energía (vdW) de enlace entre la impureza y el excitón. Para estimar la distancia de separación r entre excitones e impurezas, se toma en cuenta la separación que hay entre los picos de fotoluminiscencia mostrados en la Figura 4.23, y considerando los valores de $\epsilon = 8.7$ [10], $\alpha = 11.7 \text{ \AA}$ para ZnSe [49]. En la Figura 4.25, se muestra una gráfica de la energía de interacción o energía de enlace entre las impurezas y los excitones en función de la distancia de separación r que hay entre estos, en la gráfica se puede observar que, para un radio de 2.2 nm la energía de enlace entre el excitón e impureza es de 10.8 meV, y al incrementar esta distancia la energía de enlace se reduce, de tal modo que para un radio de 3.2 nm la energía de interacción es de ~ 1 meV. En los espectros mostrados en la Figura 4.23, las distancias de separación entre los máximos correspondientes a excitón libre y excitón ligado van de 7 meV a 9 meV, por lo tanto, las distancias estimadas de separación entre excitones e impurezas sería de 2.5 nm a 2.3 nm, respectivamente.

4.5. Elaboración y caracterización de puntos cuánticos de submonocapas con cobertura de 0.25 ML

En esta sección se mostrarán los resultados obtenidos del crecimiento y caracterización de muestras de FMQDs de CdSe con coberturas nominales de 0.25 ML con barreras de ZnSe. De manera similar a las muestras presentadas en la sección anterior, se agregaron átomos de Cl a una de las muestras para comprobar la reproducibilidad del efecto de las impurezas en la estructura de doble pico en la emisión de luminiscencia de los FMQDs.

En la Figura 4.26, se muestran los esquemas de las muestras de FMQDs con coberturas nominales de 0.25 ML de CdSe con barreras de ZnSe. Las heteroestructuras se crecieron sobre sustratos de GaAs (001), a una temperatura de crecimiento de ~ 275 °C, con capas colchón de ZnSe con espesores nominales de 500 nm y tapas de ZnSe de 70 nm para las muestras C621 y C622. La heteroestructura mostrada en la Figura 4.26 a), se creció como calibración para obtener el tiempo de saturación de la superficie con átomos de Cd, motivo por el cual se crecieron cuatro capas de FMQDs de 0.5 ML. Para medir el tiempo de saturación de Cd se midió la intensidad de las oscilaciones RHEED en las cuatro capas de 0.5 ML de CdSe, con lo cual se determinó que la saturación de la superficie es de aproximadamente 25 segundos para los flujos de las celdas mostrados en la Tabla 4. Por lo tanto, se determinó que para obtener una cobertura de ~ 0.25 ML el tiempo de exposición a la celda de Cd sería de 13 segundos. Finalmente, en esta heteroestructura se creció una capa de FMQDs de CdSe con una cobertura nominal de 0.25 ML, con una barrera de ZnSe con espesor nominal de 200 nm para reducir los defectos que pudiese tener la estructura tras crecer las cuatro capas de FMQDs de 0.5 ML.

La muestra C621 mostrada en la Figura 4.26 b), no se impurificó intencionalmente, en el caso de la muestra C622, la cual se muestra en la Figura 4.26 c), las barreras de ZnSe se impurificaron con átomos de Cl, los cuales fueron suministrados de una celda de ZnCl_2 a una temperatura de 60 °C. En las tres heteroestructuras las barreras de ZnSe se crecieron por la técnica de MBE y los FMQDs de CdSe se crecieron por la técnica de ALE, descritas en las secciones 3.1 y 3.2, respectivamente, con un tiempo de exposición al haz de Cd de 13 segundos para obtener una cobertura nominal de ~ 0.25 ML.

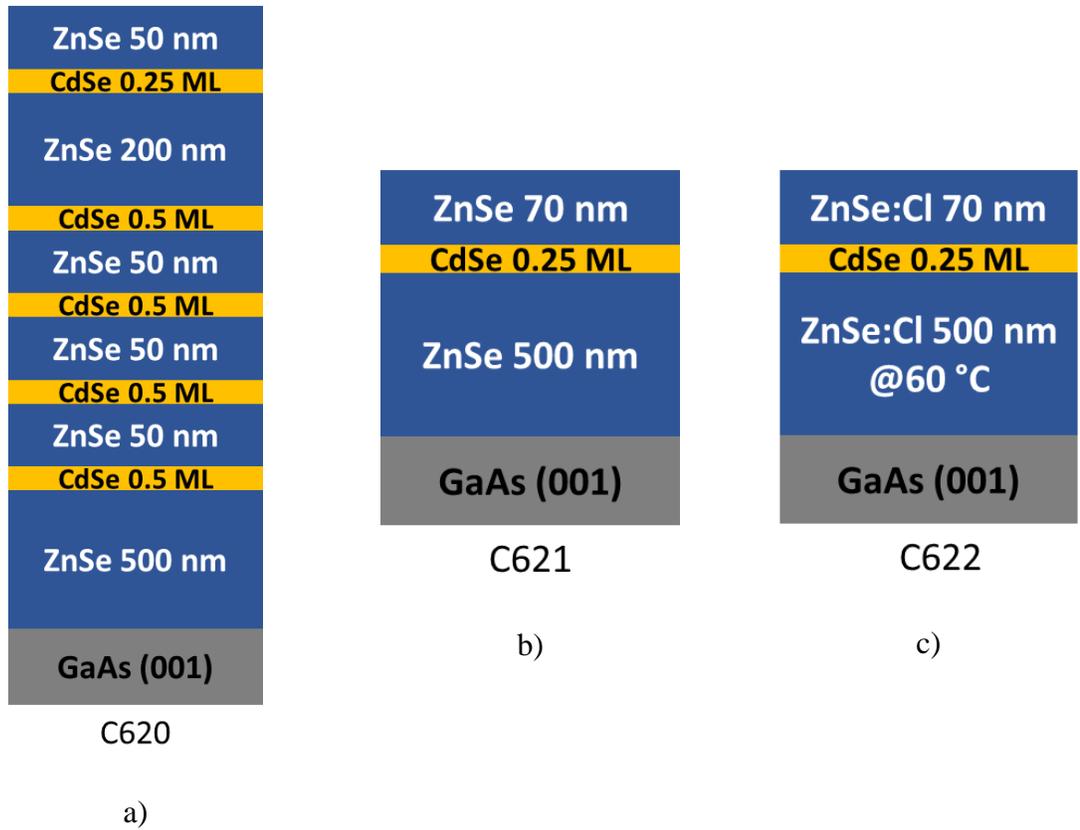


Figura 4.26. Esquema de las estructuras de las muestras de FMQDs con coberturas nominales de 0.25 ML, a) muestra de calibración para medir los tiempos de saturación de la superficie con átomos de Cd, b) sin átomos de Cl en las barreras de ZnSe, c) impurificada con átomos de Cl en las barreras de ZnSe.

Tabla 4. Flujos de las celdas de efusión de Zn, Cd, Se, empleados para crecer las heteroestructuras con FMQDs de CdSe con coberturas de 0.5 ML y 0.25 ML.

	Flujos (Torr)	
	Inicial	Final
Zn	5.7×10^{-7}	5.6×10^{-7}
Cd	9.3×10^{-8}	9.1×10^{-8}
Se	1.5×10^{-6}	1.7×10^{-6}

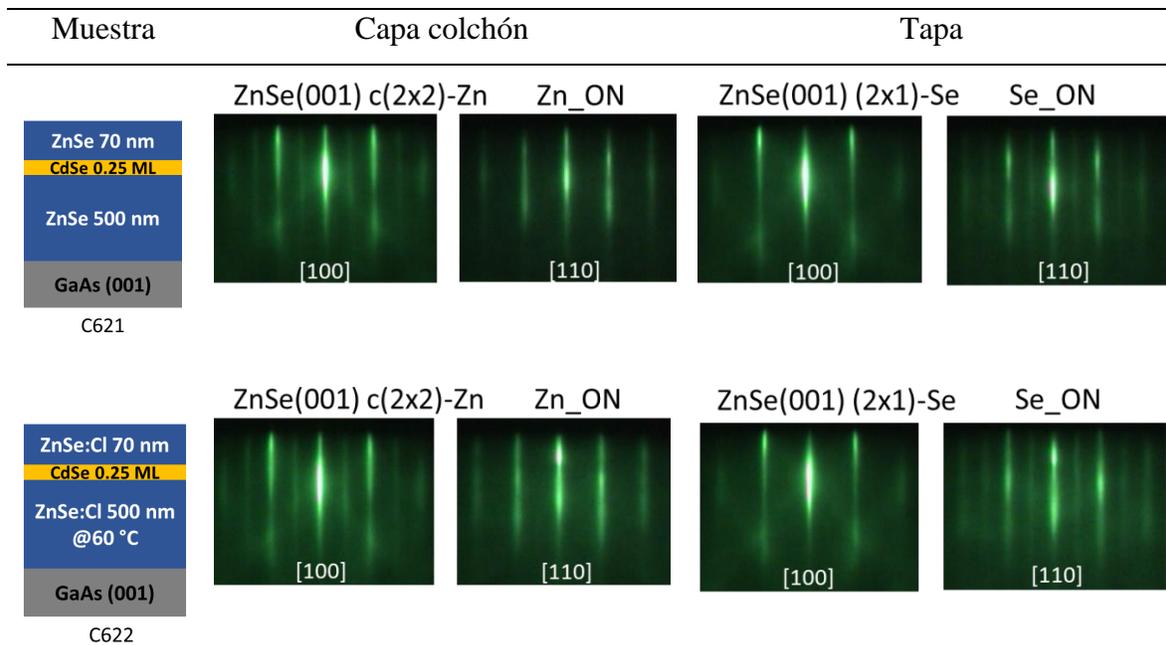


Figura 4.27. Patrones de difracción RHEED de la capa final de la capa colchón y de la tapa de las muestras C621 y C622.

En la Figura 4.27, se muestran los patrones RHEED de las muestras C621 y C622, de la capa final de la capa colchón de ZnSe, en la cual se observa una reconstrucción superficial c(2×2) en el azimut [100] al estar bajo una exposición del haz de Zn, y también se muestran los patrones RHEED de la capa final de la tapa, en la cual se observa una reconstrucción superficial (2×1) en el azimut [110], al tener una exposición al haz de Se, como se puede observar en la figura, en todos los casos los patrones de difracción muestran franjas bien definidas, lo cual es indicativo que se tiene un crecimiento bidimensional de capas uniformes, es decir, que no se presenta algún tipo de rugosidad en la superficie.

En la Figura 4.28, se muestran los espectros de fotoluminiscencia a 19 K excitando con la línea láser HeCd: 441.6 nm, de las muestras C620, C621 y C622. En el espectro correspondiente a la muestra C620 (Figura 4.28 a)), se observa un pico con máximo en 2.751 eV y corresponde a la emisión de las cuatro capas de FMQDs con coberturas de 0.5 ML, esto se aprecia en la forma de línea del pico, la cual no es simétrica ya que se observan un par de hombros a baja y alta energía con respecto al máximo. En 2.778 eV se observa la emisión de los FMQDs de CdSe con cobertura de 0.25 ML.

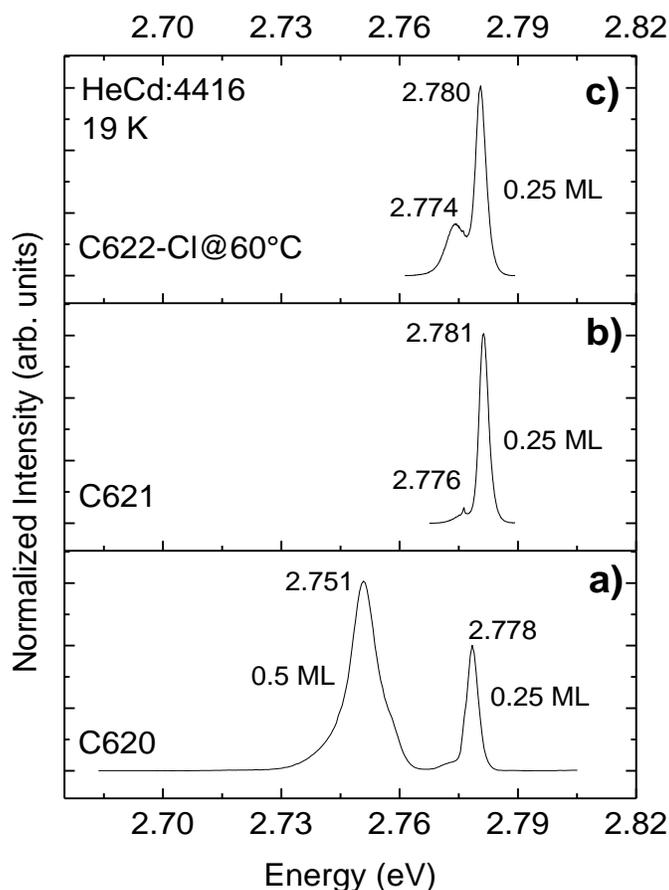


Figura 4.28. Espectros de fotoluminiscencia a 19 K excitando con la línea láser HeCd: 441.6 nm, de las muestras con coberturas de 0.25 ML de CdSe, a) C620 muestra de calibración, b) C621 muestra sin impurificar, y c) C622 muestra impurificada con átomos de Cl.

En el espectro que corresponde a la muestra C621 (Figura 4.28 b)), se observa la emisión de los FMQDs de 0.25 ML en 2.781 eV, y a menor energía se observa un pico en 2.776 eV que corresponde con el fonón 1LO del ZnSe. En la Figura 4.28 c) se muestra el espectro de la muestra C622, la cual se impurificó con átomos de Cl, en este espectro se puede ver claramente la estructura de doble pico con máximos en 2.780 eV para el excitón libre y en 2.774 eV para excitón ligado a impurezas de Cl. Como se puede observar en los tres espectros, la posición del pico correspondiente a los FMQDs de 0.25 ML, solo difiere en un par de meV, lo cual indica que se tienen coberturas y contenidos de CdSe similares en las tres muestras.

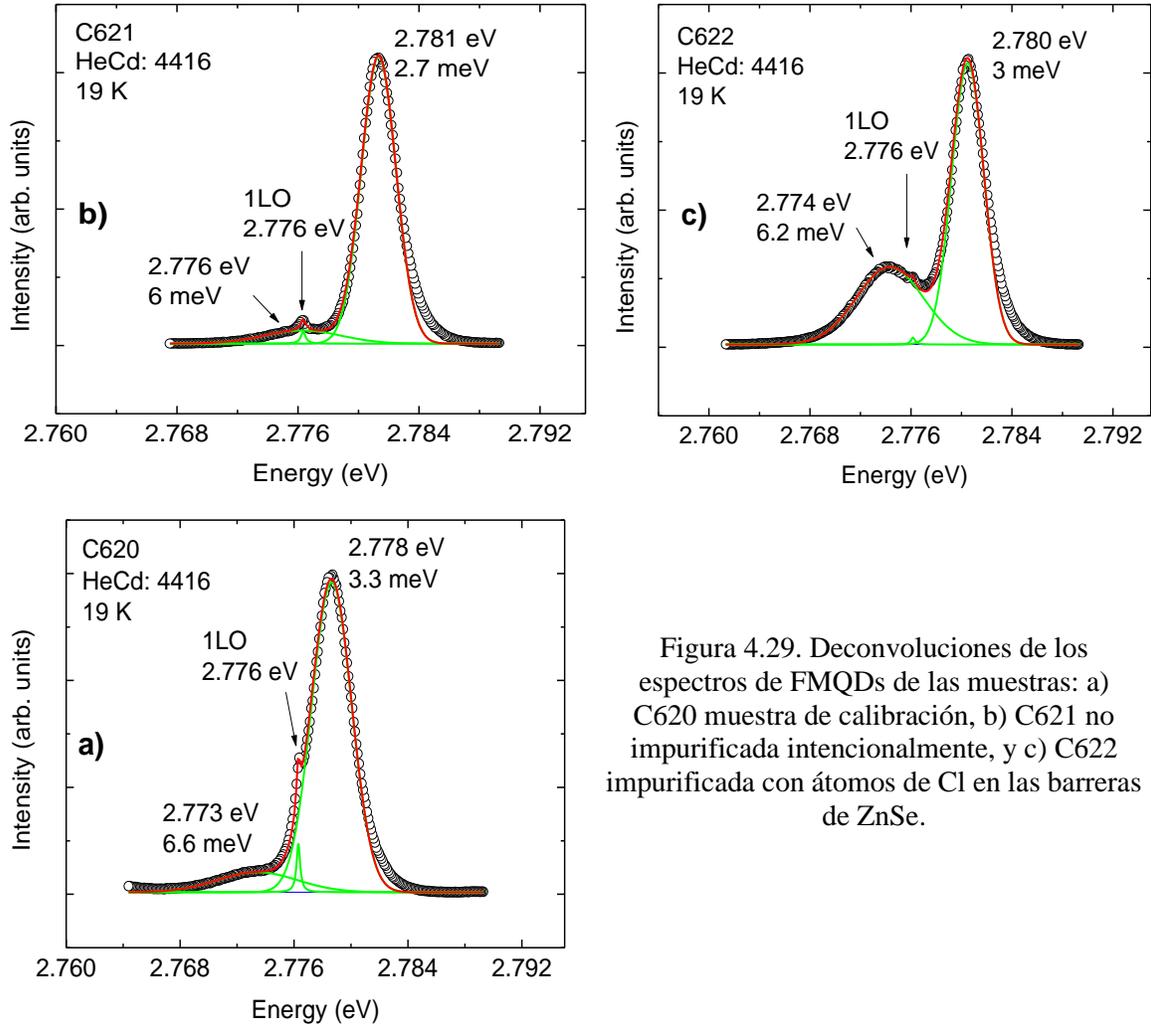


Figura 4.29. Deconvoluciones de los espectros de FMQDs de las muestras: a) C620 muestra de calibración, b) C621 no impurificada intencionalmente, y c) C622 impurificada con átomos de Cl en las barreras de ZnSe.

En la Figura 4.29, se muestran las deconvoluciones de los espectros en la región de la emisión de los FMQDs de 0.25 ML, los puntos corresponden con los espectros experimentales, las líneas verdes continuas son las componentes de la deconvolución, y la línea roja continua es la envolvente que resulta de la suma de las componentes en cada espectro, respectivamente. En la Figura 4.29 a), se muestra el espectro de la muestra C620, no impurificada intencionalmente, se observa que el espectro tiene tres componentes, en 2.778 eV se observa el pico correspondiente a excitones libres con un FWHM de 3.3 meV, en 2.773 eV se observa la componente de excitones ligados a impurezas con un FWHM de 6.6 meV, y en 2.776 eV se observa el fonón 1LO del ZnSe.

En la Figura 4.29 b), se observa el espectro de la muestra C621, la cual no se impurificó intencionalmente, en este espectro también se observan tres componentes, en 2.781 eV se aprecia la emisión de excitón libre con un ancho medio de 2.7 meV, en 2.776 eV la emisión de excitón ligado a impurezas con un FWHM de 6 meV, y en 2.776 eV el fonón 1LO del ZnSe. Como se puede observar en estas muestras se aprecia una componente de baja intensidad debida a excitones ligados.

En la Figura 4.29 c), se observa el espectro de la muestra C622, la cual se impurificó con átomos de Cl en las barreras de ZnSe, el efecto de las impurezas de Cl se aprecia de manera notable al aumentar la intensidad del pico correspondiente a excitones ligados en 2.774 eV con un FWHM de 6.2 meV, el pico de excitones libres se observa en 2.780 eV con un FWHM de 3 meV, y en 2.776 eV se observa el fonón 1LO del ZnSe. En las tres muestras la posición del fonón 1LO del ZnSe se encuentra en 2.776 eV, y nuevamente se observa que los FWHM del pico que corresponde a excitones ligados a impurezas es mayor que el de excitones libres. Con estos resultados de muestras de FMQDs de CdSe con cobertura de 0.25 ML, se confirma la reproducibilidad de la estructura de doble pico al impurificar la estructura intencionalmente con átomos de Cl.

4.5.1. Fotoluminiscencia en función de la temperatura de puntos cuánticos de CdSe/ZnSe de 0.5 ML y 0.25 ML

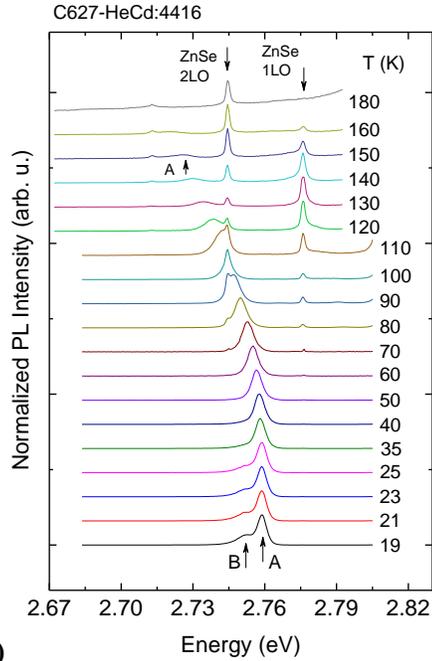
En esta sección se presentan los resultados en función de la temperatura de las muestras de FMQDs con coberturas de 0.5 ML y 0.25 ML, crecidos para demostrar el origen de la estructura de doble pico. Las mediciones se realizaron en el sistema de fotoluminiscencia descrito en la sección 3.4, y como fuente de excitación se usó la línea laser HeCd: 441.6 nm. En las Figuras 4.30 - 4.34, se muestran los resultados obtenidos, en la parte a) se pueden observar los espectros normalizados obtenidos a distintas temperaturas para las diferentes muestras, y en la parte b), se presentan con puntos las posiciones de energía de los picos en función de la temperatura y con líneas continuas sus ajustes empleando el modelo de Viña, Logothetidis, y Cardona (VLC) [39], descrito por la ecuación (90), en las tablas se muestran los parámetros usados en cada ajuste.

En las Figuras 4.30, 4.31 y 4.32, se pueden ver los resultados obtenidos para las muestras de FMQDs de 0.5 ML correspondientes a las muestras C627 no impurificada, C619

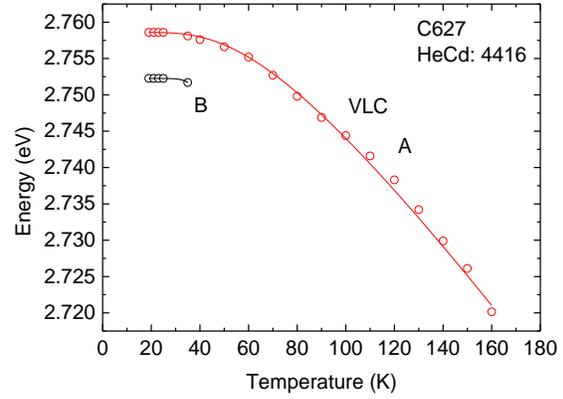
impurificada con menor cantidad de átomos de Cl y C617 con mayor impurificación de Cl en las barreras de ZnSe, respectivamente. Para la muestra no impurificada, en los espectros se puede ver que el pico de alta energía A solo se observa de 19 K a 160 K, y el pico de baja energía se puede ver de 19 K a 40 K (Figura 4.30). Para la muestra con menor cantidad de impurezas de Cl, el pico de alta energía se observa de 19 K a 160 K y el de baja energía de 19 K a 80 K (Figura 4.31). Y para el caso de la muestra con mayor impurificación de Cl en las barreras de ZnSe, el pico A de mayor energía se puede observar de 19 K a 300 K, y el de baja energía de 19 K a 160 K (Figura 4.32). En la emisión de esta muestra se puede ver que a bajas temperaturas solo se aprecia el pico de baja energía y con el aumento de la temperatura se comienza a apreciar el pico de alta energía a 60 K.

En las Figuras 4.33 y 4.34, se muestran los resultados de las heteroestructuras con FMQDs de 0.25 ML, no impurificada (C621) e impurificada con átomos de Cl (C622), respectivamente. En el caso de la muestra no impurificada el pico de alta energía se puede observar de 19 K a 160 K (Figura 4.33), para el caso de la muestra impurificada con Cl el pico A de mayor energía se puede ver de 19 K a 140 K y el de baja energía de 19 K a 100 K (Figura 4.34).

En general se puede observar en los espectros el desplazamiento de los picos a menores energías al incrementar la temperatura, lo cual se muestra de manera más clara la parte b) de cada figura. En el caso de las emisiones de doble pico, al incrementar la temperatura el pico de baja energía disminuye en intensidad con respecto al de alta energía, esto se debe a que con el incremento de la temperatura el excitón tiene energía suficiente para desligarse de las impurezas, por lo tanto, a mayores temperaturas solo se observa el pico de mayor energía (excitón libre). También se puede ver que algunos picos de alta energía solo se pueden observar hasta 160 K, esto se debe a que a mayores temperaturas se presenta la dispersión de la línea del láser HeCd: 441.6 nm que es más intensa que la emisión de los FMQDs, debido a que con el incremento de la temperatura también se tiene una mayor contribución de emisiones no radiativas. Con el incremento de la temperatura también se pueden apreciar en los espectros los picos de fonones longitudinales ópticos 1LO y 2LO del ZnSe en 2.776 eV y 2.744 eV, respectivamente.



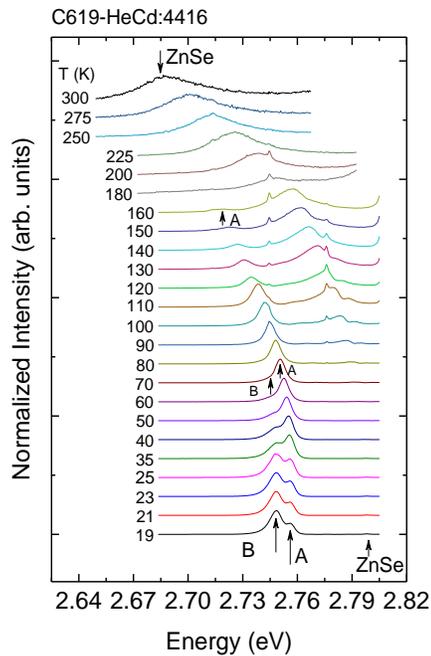
a)



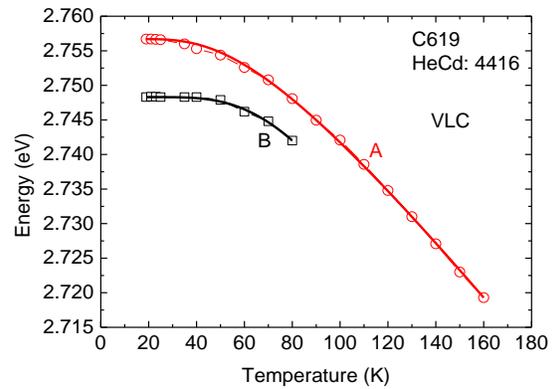
Parámetro	B	A
E_0 (eV)	2.752	2.759
E_b (meV)	166.73	47.3
θ (K)	465.40	201.38

b)

Figura 4.30. a) Espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura de FMQDs de 0.5 ML de la muestra C627, no impurificada intencionalmente, b) posición de energía del pico en función de la temperatura, en la tabla se muestran los parámetros de ajuste para el modelo VLC.



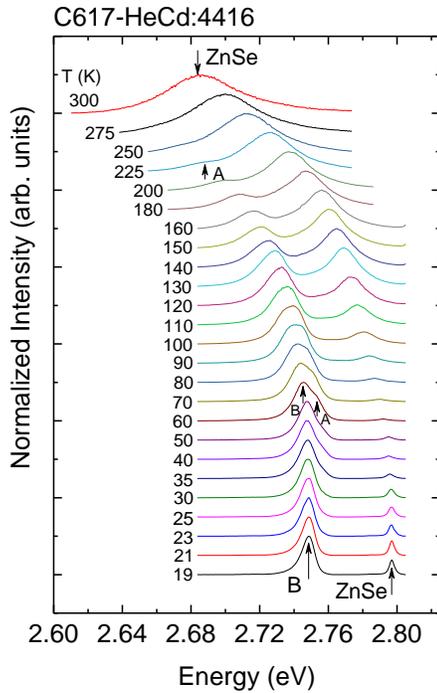
a)



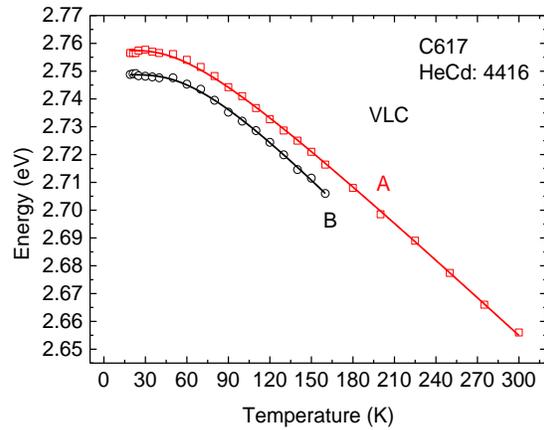
Parámetro	B	A
E_0 (eV)	2.748	2.756
E_b (meV)	130	42.8
θ (K)	299.9	190.6

b)

Figura 4.31. a) Espectros de fotoluminiscencia normalizados en función de la temperatura de FMQDs de 0.5 ML de la muestra C619, con menor contenido de átomos de Cl, b) posición de energía de los picos en función de la temperatura.



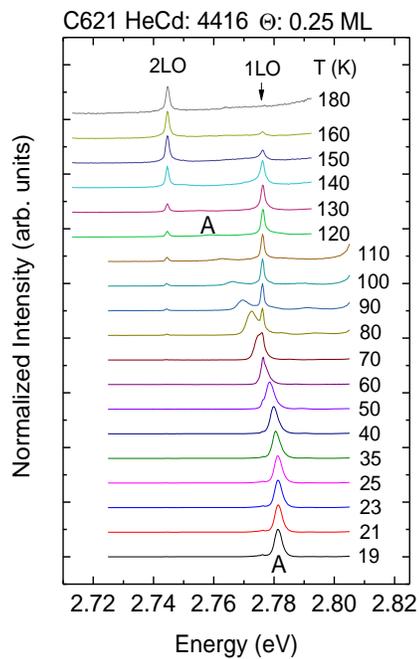
a)



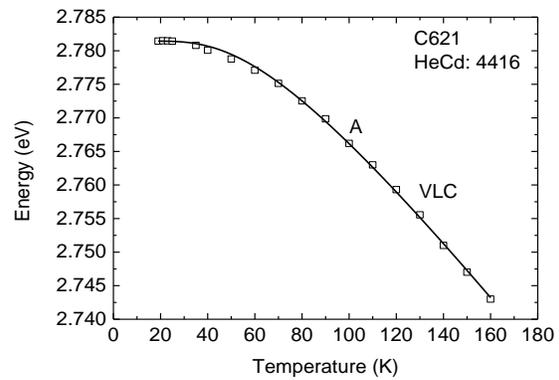
Parámetro	B	A
$E_0(eV)$	2.748	2.757
$E_b(meV)$	56.44	41.78
$\theta(K)$	206.9	178.8

b)

Figura 4.32. a) Espectros normalizados de fotoluminiscencia en función de la temperatura de la muestra C617 de FMQDs de 0.5 ML, con mayor contenido de átomos de Cl, b) posición de energía de los picos en función de la temperatura.



a)



Parámetro	A
$E_0(eV)$	2.781
$E_b(meV)$	43.8
$\theta(K)$	190.6

b)

Figura 4.33. a) Espectros de fotoluminiscencia normalizados en función de la temperatura de FMQDs de 0.25 ML de la muestra C621 no impurificada, b) posiciones del pico en energía en función de la temperatura y ajuste empleando el modelo VLC.

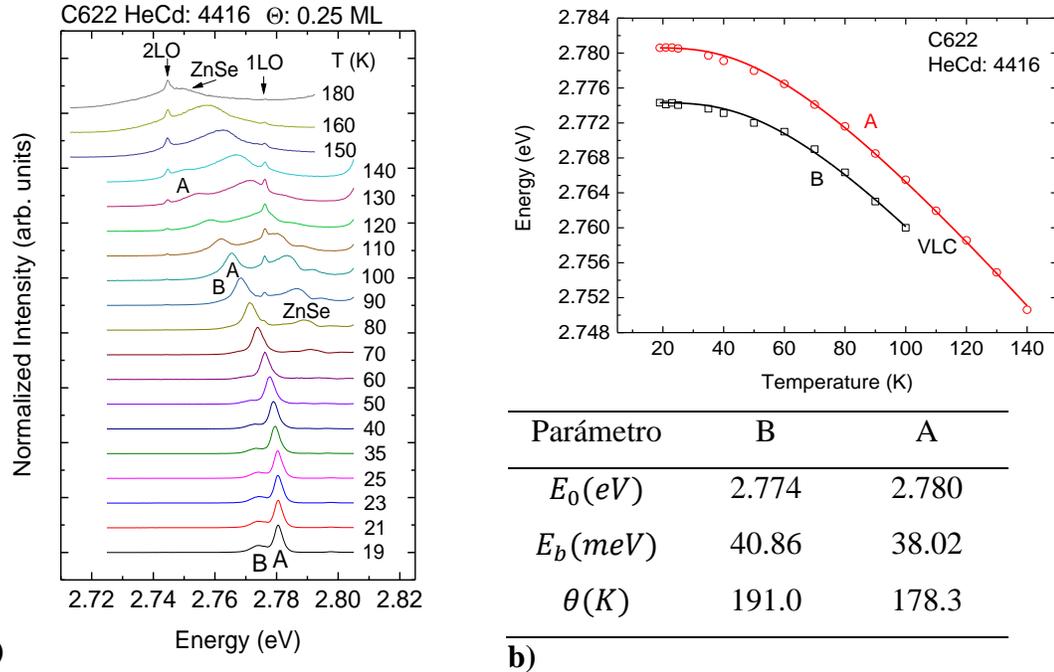


Figura 4.34. a) Espectros normalizados en función de la temperatura de FMQDs de 0.25 ML de la muestra C622 impurificada con átomos de Cl, b) posición de los picos en función de la temperatura y ajustes usando el modelo VLC.

4.5.2. Fotoluminiscencia en función de la potencia de excitación de puntos cuánticos de CdSe/ZnSe de 0.5 ML y 0.25 ML

También se realizaron mediciones en función de la potencia de excitación a 19 K, usando como fuente de excitación la línea láser HeCd: 441.6 nm para estudiar el comportamiento de las alturas de los picos, ya que de este modo se puede tener información adicional acerca del tipo de transiciones presentes en los espectros de fotoluminiscencia [41].

En las Figuras 4.35 – 4.40, se muestran los resultados en función de la potencia de las muestras de FMQDs de 0.5 ML y 0.25 ML, en la parte a) de cada figura se muestran los espectros normalizados y en b) se presentan las alturas de los picos en función de la potencia de excitación, los puntos son los datos experimentales y las líneas continuas son los ajustes empleando la ley de potencias descrita por la ecuación (92).

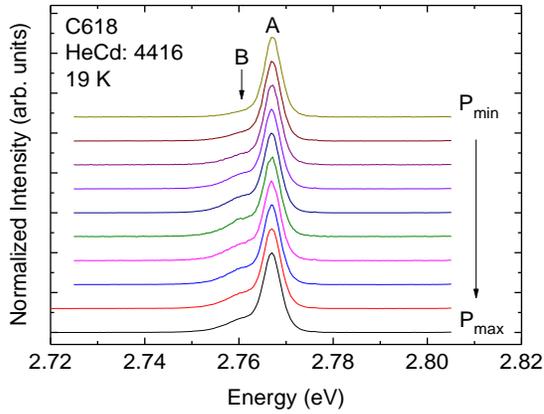
Para las muestras de FMQDs de 0.5 ML, la muestra que no se impurificó intencionalmente se excitó en un rango de potencias de 0.9 μ W a 1.45 mW, el ajuste mostro un exponente $k = 1.32$ (Figura 4.35) para el pico de alta energía. La muestra de FMQDs de 0.5 ML que se impurificó en menor cantidad con átomos de Cl se excitó con un rango de potencias de 0.8

μW a 2.25 mW para la línea láser HeCd: 441.6 nm, mostrando exponentes $k = 1.27$ para ambos picos del espectro (Figura 4.36). En la Figura 4.37, se muestran los resultados de la misma muestra usando la línea de excitación HeCd: 325.0 nm en un rango de potencias de 0.9 μW a 2.15 mW, en este caso se presentó un comportamiento anómalo en las alturas de los picos, a bajas potencias de excitación los picos tienen la misma altura y al aumentar la potencia el pico de alta energía disminuye en intensidad con respecto al de baja energía y a potencias altas se invierte la altura entre los picos. Para la región de bajas potencias se encontraron exponentes $k = 1.88$ y $k = 2.00$ para los picos de alta y baja energía, respectivamente. En la región de altas potencias se obtuvieron exponentes $k = 1.09$ para el pico de alta energía y $k = 0.98$ para el pico de baja energía, este comportamiento aún no ha sido comprendido.

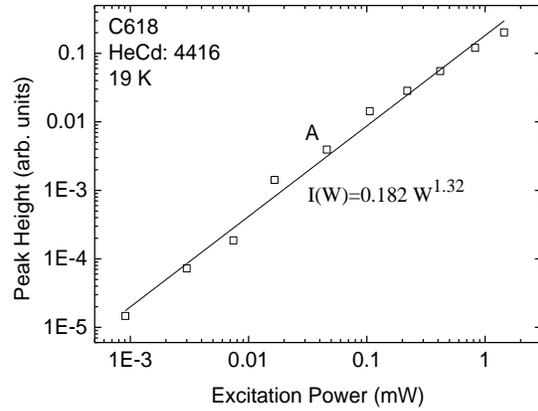
La muestra de FMQDs de 0.5 ML con mayor cantidad de impurezas de Cl, se excitó en un rango de potencias de 0.9 μW a 2.26 mW, presentó un exponente $k = 1.18$ (Figura 4.38).

La muestra de FMQDs de 0.25 ML sin impurificación intencional, se excitó en un rango de potencias de 1.17 μW a 3.68 mW, y presentó un exponente $k = 1.13$ para el pico de alta energía (Figura 4.39). Y la muestra de FMQDs de 0.25 ML impurificada con átomos de Cl, se excitó en un rango de 1.2 μW a 1.8 mW, presentando exponentes $k = 1.13$ para el pico de alta energía y $k = 1.12$ para el de baja energía (Figura 4.40).

Exceptuando el caso de la muestra de FMQDs de 0.5 ML con menor contenido de átomos de Cl que presentó el comportamiento anómalo, en general los valores de los exponentes k corresponden a emisiones excitónicas ya que presentan valores del exponente k en un rango de 1.12 a 1.32 [41], y corresponden a emisiones de excitón ligado a impurezas donadoras neutras (pico de baja energía) y a excitón libre en los FMQDs (pico de alta energía).

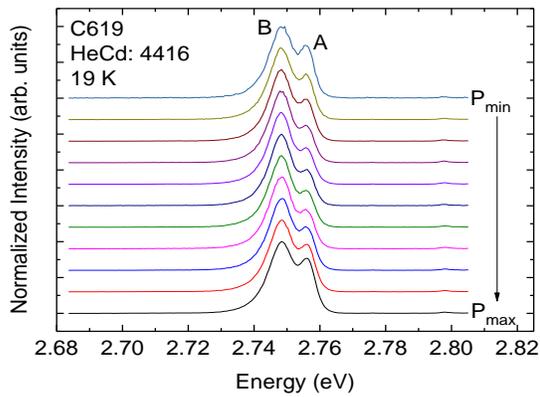


a)

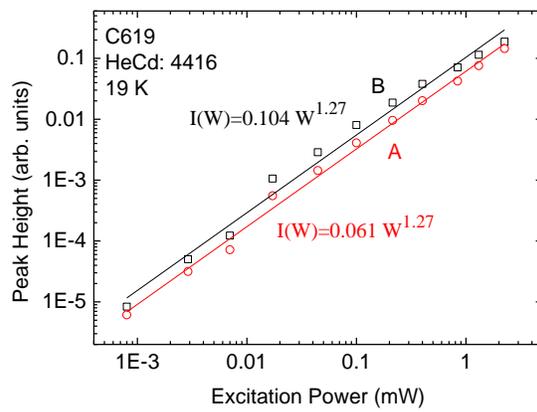


b)

Figura 4.35. a) Espectros de fotoluminiscencia normalizados de FMQDs de 0.5 ML en función de la potencia de excitación de la muestra (C618) no impurificada intencionalmente, y b) altura del pico en función de la potencia de excitación.

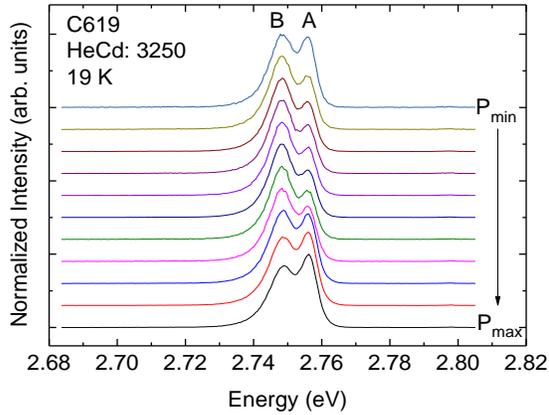


a)

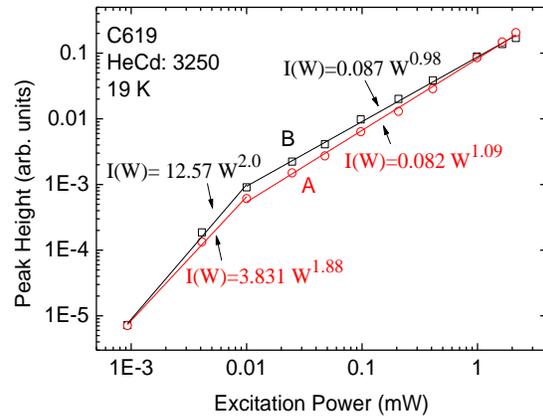


b)

Figura 4.36. Espectros en función de la potencia de excitación de FMQDs de 0.5 ML de la muestra (C619) con menor contenido de átomos de Cl en las barreras, a) espectros normalizados y b) altura de los picos en función de la potencia de excitación con la línea láser HeCd: 441.6 nm.

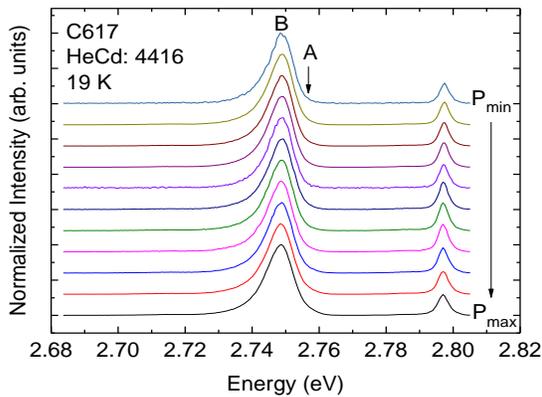


a)

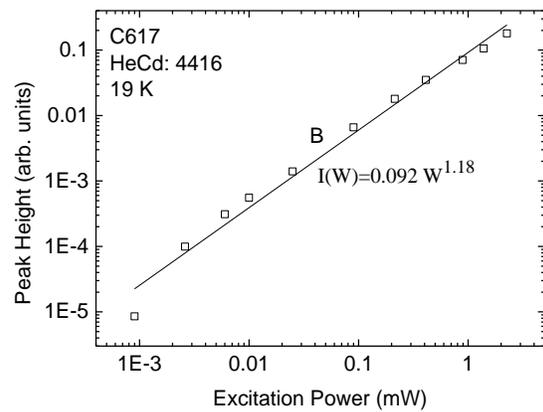


b)

Figura 4.37. a) Espectros normalizados en función de la potencia de excitación de FMQDs de 0.5 ML de la muestra (C619) con menor contenido de átomos de Cl en las barreras y b) altura de los picos, excitando con la línea láser HeCd: 325.0 nm.



a)



b)

Figura 4.38. a) Espectros normalizados de FMQDs de 0.5 ML de la muestra (C617) con mayor contenido de átomos de Cl en las barreras y b) altura de los picos en función de la potencia de excitación.

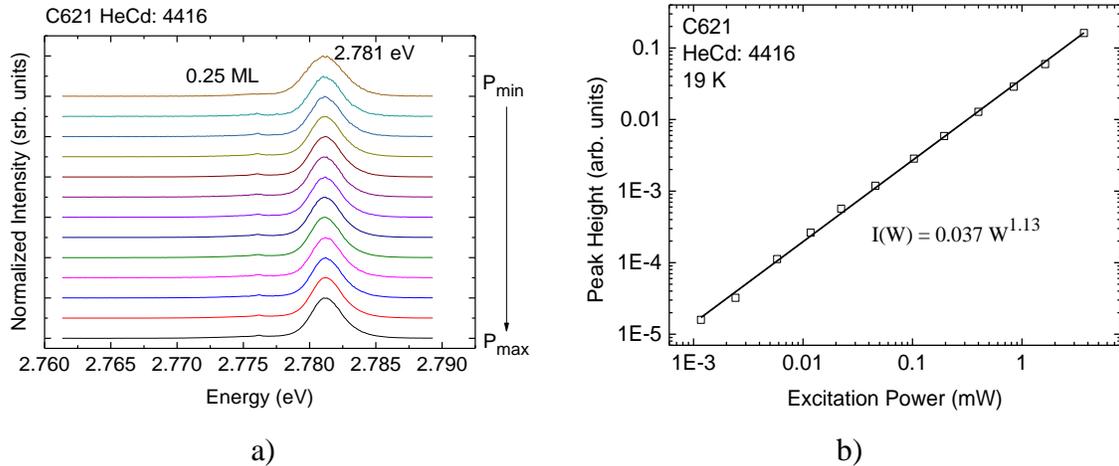


Figura 4.39. a) Espectros normalizados en función de la potencia de excitación de FMQDs de 0.25 ML de la muestra C621 sin impurificación intencional, b) altura de los picos en función de la potencia de excitación y ajuste empleando la ley de potencias.

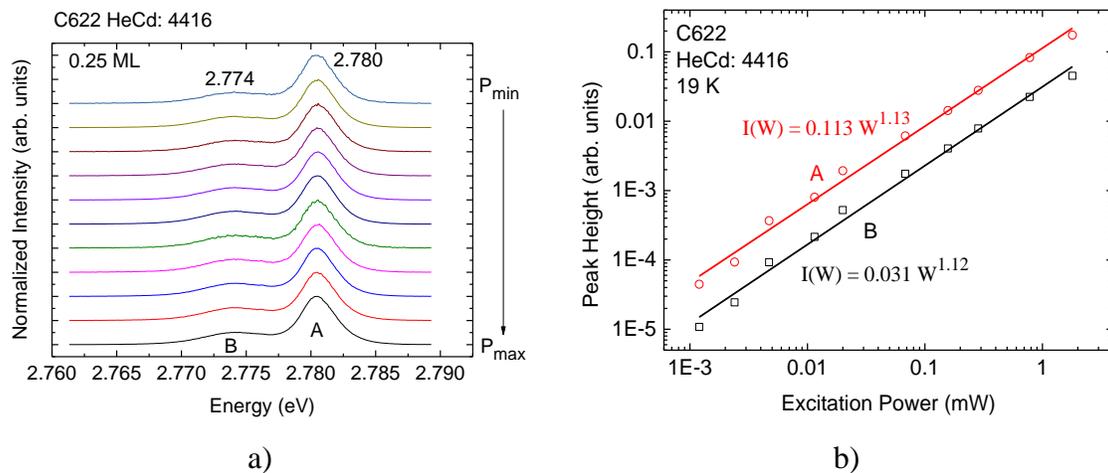


Figura 4.40. a) Espectros normalizados en función de la potencia de excitación de FMQDs de 0.25 ML de la muestra C622 impurificada con átomos de Cl, b) altura de los picos en función de la potencia de excitación y ajustes empleando la ley de potencias.

Como se puede observar en los resultados en función de la potencia de excitación, no es trivial atribuir la naturaleza de los picos simplemente con el exponente k , es necesario realizar mediciones adicionales, por ejemplo, en función de la temperatura, para poder comprender el origen de las emisiones presentes en los espectros de fotoluminiscencia de las distintas muestras, en este caso debido a la composición de las muestras se simplifica de

manera considerable la atribución de las componentes ya que al introducir átomos de Cl en las barreras se intensifica de manera notable el efecto de la estructura de doble pico en muestras con FMQDs de CdSe/ZnSe, lo cual permite entender de manera clara la naturaleza de la estructura de doble pico.

De manera resumida, se crecieron, modelaron y caracterizaron por fotoluminiscencia puntos cuánticos epitaxiales de submonocapa de CdSe/ZnSe con coberturas de 0.5 ML y 0.25 ML. Para el modelado se empleó el método de la función envolvente factorizada y se tomó en cuenta el espectro excitónico de los puntos cuánticos, con esto se estimaron dimensiones laterales de 4 - 5 nm y 3.1 - 3.3 nm para coberturas de 0.5 ML y 0.25 ML, respectivamente, se utilizó un método indirecto ya que estos puntos cuánticos epitaxiales de submonocapa son muy complicados de caracterizar por medio de microscopía electrónica. También se crecieron muestras de puntos cuánticos de CdSe/ZnSe impurificadas con átomos de Cl para estudiar la estructura de doble pico que presentan en sus espectros de fotoluminiscencia, con esto se encontró que la estructura de doble pico se debe a excitones libres (pico de alta energía) y excitones ligados a impurezas donadoras neutras (pico de baja energía), esto se demostró de manera clara al observar la modificación de la estructura del doble pico al impurificar muestras con distintas cantidades de átomos de Cl en las barreras de ZnSe, este resultado es muy importante ya que esta estructura de doble pico se había estudiado por otros grupos de investigación por casi dos décadas sin dar una explicación clara de su origen. En la Figura 4.41, se muestran los espectros de FMQDs de CdSe/ZnSe con coberturas de 0.5 ML y 0.25 ML, excitando con la línea láser HeCd: 441.6 nm a 19 K.

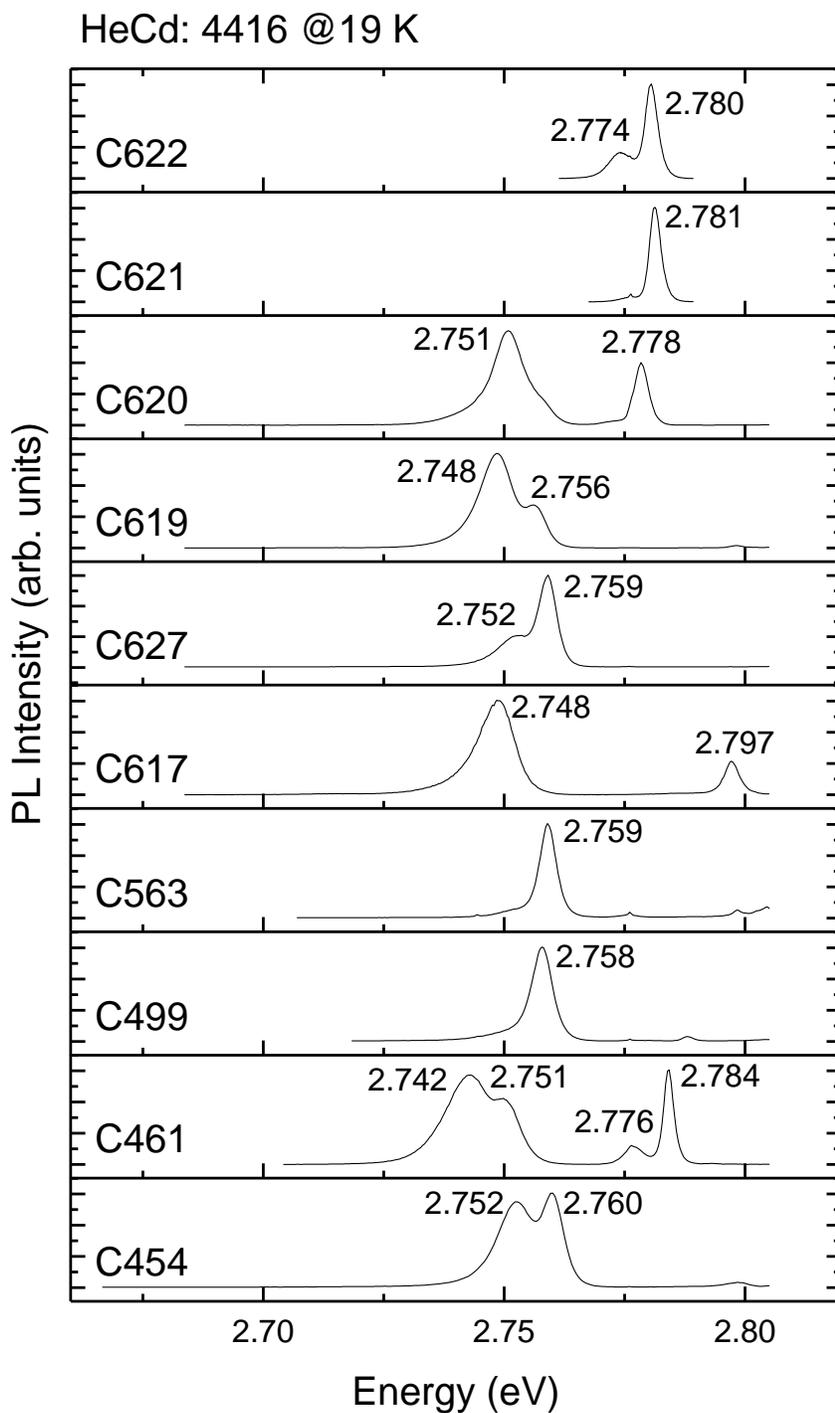


Figura 4.41. Espectros de fotoluminiscencia a 19 K de FMQDs de CdSe/ZnSe con coberturas de 0.5 ML y 0.25 ML.

5. Conclusiones

En este trabajo de tesis se realizó el modelado, crecimiento y caracterización de puntos cuánticos epitaxiales de submonocapas atómicas (FMQDs) de CdSe con barreras de ZnSe con coberturas nominales de 0.5 ML y 0.25 ML con el objetivo de identificar claramente las características y el origen de la emisión excitónica, la cual está caracterizada por una estructura de doble pico en sus espectros de fotoluminiscencia.

La caracterización por medio de espectroscopía de fotoluminiscencia consistió en estudios en función de la temperatura y también de la potencia de excitación. En general, los espectros de fotoluminiscencia presentaron una estructura con dos picos angostos separados por unos cuantos meV. Para el caso de los FMQDs con cobertura nominal de 0.5 ML el pico de menor energía aparece en el rango de 2.742 eV – 2.752 eV y el de mayor energía (excitón libre) en el rango de 2.751 eV- 2.760 eV, el rango de valores es debido a pequeñas variaciones en la cobertura de CdSe entre las muestras. Estos picos presentan una separación promedio de 8 meV, con FWHM en promedio de 9 meV (baja energía) y 5 meV (excitón libre). Basados en un estudio detallado de la evolución temporal de las intensidades de las líneas de difracción debidas a la reconstrucción superficial de los patrones de difracción (RHEED), producidas por el depósito de átomos de Cd sobre la superficie de Se, se determinó el tiempo de exposición al haz de átomos de la celda de efusión de Cd necesario para la elaboración de FMQDs con cobertura de ~0.25 ML. Para estos FMQDs, con cobertura nominal ~0.25 ML, el pico de menor energía aparece en el rango de 2.773 eV – 2.776 eV y el de mayor energía

en el rango de 2.778 eV – 2.781 eV, con una separación promedio de 5 meV y con FWHM promedio de 6 meV y 3 meV, respectivamente. El corrimiento a mayores energías de la emisión de los FMQDs con cobertura de ~0.25 ML hace evidente el mayor confinamiento debido a la reducción de las dimensiones de los FMQDs. En todos los casos el pequeño valor del FWHM de la emisión excitónica indica que se trata de puntos cuánticos de CdSe con una distribución reducida de tamaños y formas, lo que los hace muy atractivos para dispositivos emisores de luz.

Los resultados de la caracterización por FL en función de la potencia de excitación para todos los FMQDs mostraron que la dependencia de la intensidad se ajusta razonablemente bien a la ley de potencias $I(W) = cW^k$, y se confirma que la emisión de ambos picos es de tipo excitónico al mostrar valores de los exponentes k en el rango de 1.00 a 1.35, con esta información se descarta que la emisión del pico de menor energía sea de tipo biexcitónica.

Para estimar las dimensiones laterales de los FMQDs se realizó su modelado empleando la aproximación de la función envolvente factorizada, que permite determinar los valores de L_x y L_y empleando como valores de entrada las energías de emisión de los excitones libres. Considerando las simetría C_4 de la reconstrucción (001)c(2×2) de la superficie de Cd se asume en consecuencia una geometría de forma aproximadamente cuadrada para los FMQDs. Basados en los valores de las emisiones excitónicas de 2.759 eV y 2.780 eV para los FMQDs de 0.5 ML y 0.25 ML, respectivamente, se estimaron dimensiones laterales de 4 - 5 nm para los FMQDs con cobertura nominal de 0.5 ML y de 3.1 - 3.3 nm para aquellos con cobertura ~0.25 ML.

A partir de estas dimensiones se estimaron densidades de puntos cuánticos de $\sim 3.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ y de $\sim 2.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ para las coberturas nominales de 0.5 ML y 0.25 ML, respectivamente. Estos resultados son de gran importancia ya que es muy difícil caracterizarlos inclusive por medio de microscopía electrónica de alta resolución.

Con el objeto de identificar la naturaleza del pico a menores energías de la estructura de doble pico de los FMQDs de 0.5 ML de CdSe, el cual aparece alrededor de 7 ± 1 meV a menor energía que el del excitón libre y con FWHM de 7.5 meV a 9.4 meV, se realizaron experimentos de fotoluminiscencia en heteroestructuras especialmente preparadas con diferentes concentraciones de Cl (impureza donadora). La muestra sin impurificar mostró un pico débil, la muestra con impurificación intermedia de Cl mostró ese pico más intenso que

el del excitón libre y la muestra con el mayor contenido de Cl en las barreras del ZnSe mostró prácticamente sólo el pico de menor energía, alrededor de 2.748 eV con un FWHM de 7.5 meV. Estos resultados demuestran claramente que el pico de menor energía es debido a excitones ligados a donadores neutros. Los excitones se encuentran confinados en los FMQDs y están ligados a las impurezas de Cl del ZnSe que rodea a los puntos cuánticos. El hecho de que el FWHM de los excitones ligados sea mayor que el del excitón libre se atribuye a que la localización de los excitones en los FMQDs limita su movilidad, por lo que están ligados a impurezas que se encuentran a diferentes distancias del punto cuántico, lo que produce el ensanchamiento. Experimentos semejantes se realizaron en FMQDs con cobertura de ~ 0.25 ML de CdSe, los resultados fueron similares y totalmente consistentes, el pico a menor energía también aumentó claramente su intensidad para el caso de la muestra con la matriz de ZnSe impurificada con Cl. Estos resultados resuelven un asunto que permaneció sin una explicación aceptable por alrededor de dos décadas. Es importante notar que inclusive el ZnSe de alta pureza, como es el caso del material epitaxial, siempre contiene impurezas residuales donadoras, por lo que no es extraño que muestras sin impurificación intencional muestren ese pico a menores energías, como ha sido reportado por diversos grupos. También es posible que en sistemas epitaxiales que contienen una celda de ZnCl_2 para la impurificación tipo n , se pueda presentar contaminación inadvertida de las muestras. En esta tesis se ha explicado claramente el origen y características de cada uno de los dos picos excitónicos que presentan los FMQDs epitaxiales de CdSe/ZnSe en sus espectros de luminiscencia,

Publicaciones

- **J. C. Basilio-Ortiz**, F. Sutara, I. Hernández-Calderón, Estimation of the lateral dimensions of epitaxial submonolayer CdSe/ZnSe quantum dots, *Nanotechnology*, (Accepted), (2020). DOI: [10.1088/1361-6528/ab83b5](https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab83b5)
- F. Sutara, **J. C. Basilio-Ortiz**, I. Hernández-Calderón, Submonolayer epitaxy growth of fractional monolayer CdSe/ZnSe quantum dots, *J. Vac. Sci. Technol. B*, (Accepted), (2020). <https://doi.org/10.1116/6.0000085>
- L. F. Hernández-García, **J. C. Basilio-Ortiz**, F. Sutara, and I. Hernández-Calderón, Photoluminescence study of the excitation power dependence of the peak intensities of an asymmetric double quantum well. In *AIP Conf. Proc.* Vol. 1934, p. 030003. AIP Publishing. (2018).

Congresos

- 8th International Conference of Low Dimensional Structures and Devices. Cancún México, 28 Agosto-2 Septiembre, 2016. Poster: Photoluminescence Study of the Excitation Power Dependence of the Peak Intensities of an Asymmetric Double Quantum Well. **J. C. Basilio-Ortiz**, L. F. Hernández-García, F. Sutara, and I. Hernández-Calderón,
- Tercer Simposio Interdisciplinario de Materiales. Cinvestav México, 29 Mayo, 2019. Poster: Estimation of the lateral Dimension of CdSe/ZnSe submonolayer quantum dots. **J. C. Basilio-Ortiz**, I. Hernández-Calderón.
- XXVIII International Materials Research Congress. Cancún México, 18 -23 Agosto, 2019. Poster: Estimation of the Lateral Dimensions of Epitaxial CdSe/ZnSe Submonolayer Quantum Dots. **J. C. Basilio-Ortiz**, I. Hernández-Calderón.
- 35th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy, 22 – 25 Septiembre, 2019. Ketchum, Idaho, USA. Poster: Estimation of the Lateral Dimensions of Epitaxial CdSe/ZnSe Fractional Monolayer Quantum Dots. **J. C. Basilio-Ortiz**, I. Hernández-Calderón.

Trabajo futuro

Con los resultados obtenidos en este trabajo de tesis se plantean una serie de trabajos a futuro que pueden ayudar a complementar el trabajo realizado.

- Crecimiento y caracterización de muestras de puntos cuánticos de submonocapa con otras coberturas a las mencionadas en esta tesis.
- Crecimiento y caracterización de muestras multicapa de puntos cuánticos de submonocapa con distintos espesores de separación en las barreras.
- Crecimiento y caracterización de muestras de puntos cuánticos de submonocapa impurificando las barreras con átomos de Cl y dejando distintos espesores antes de la submonocapa sin impurificar, esto con el objetivo de estudiar el efecto de la distancia que hay entre los excitones en los puntos cuánticos y las impurezas. La estructura que se propone sería de la forma ZnSe:Cl/ZnSe/CdSe/ZnSe/ZnSe:Cl.

Bibliografía

- [1] P. R. Morris, A history of the world semiconductor industry (No. 12). IET. (1990).
- [2] D. K. Ferry, Semiconductors: Bonds and bands. IOP Publishing Ltd. (2013).
- [3] M. C. Tamargo, II-VI semiconductor materials and their applications (Vol. 12). CRC Press. (2002).
- [4] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, & H. Cheng, Blue-green laser diodes. *App. Phys. Lett.*, 59(11), 1272-1274. (1991).
- [5] B. G. Yacobi, *Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles*. (2004).
- [6] D. Bimberg, *Semiconductor nanostructures*. Springer Science & Business Media. (2008).
- [7] Hernandez-Calderon, I., Alfaro-Martinez, A., & Garcia-Rocha, M. (2005, September). Ultra-thin quantum wells and fractional monolayer quantum dots of II-IV semiconductors for optoelectronic applications. In *Proceedings of LFNM. 7th International Conference on Laser and Fiber-Optical Networks Modeling, 2005*. (pp. 320-324). IEEE. (2005)
- [8] I. Hernández-Calderón, “Epitaxial growth of thin films and quantum structures of II–VI visible-bandgap semiconductors”. In: *Molecular Beam Epitaxy: From research to mass production*. Elsevier Inc.: Elsevier Science; p. 311–346. (2013).
- [9] M. Cardona, & Y. Y. Peter, *Fundamentals of semiconductors*. Springer-Verlag (2010).
- [10] I. Hernandez-Calderon, “Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors”. In: *II-VI Semiconductor Materials and their Applications*, Taylor and Francis New York, 113-170 (2002).
- [11] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, & H. Cheng, Blue-green laser diodes. *App Phys Lett*, 59, 1272-1274 (1991).
- [12] L. Vegard, Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, Z Phys*, 5, 17-26 (1921).

-
- [13] J. C. Mikkelsen Jr, & J. B. Boyce, Atomic-Scale Structure of Random Solid Solutions: Extended X-Ray-Absorption Fine-Structure Study of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$. *Phys Rev Lett*, 49, 1412 (1982).
- [14] J. C. Mikkelsen Jr, & J. B. Boyce, Extended x-ray-absorption fine-structure study of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ random solid solutions. *Phys Rev B*, 28, 7130 (1983).
- [15] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Wiley (2005).
- [16] J. E. Bernard, & A. Zunger, Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and their pseudobinary alloys. *Phys Rev B*, 36, 3199 (1987).
- [17] K. P. O'Donnell, D. M. Bagnall, P. J. Wright, & B. Cockayne. Dark line defects, bright line lasers-microscopic studies of single-shot lasing in CdSe quantum wells. *Phys Status Solidi (b)*, 187(2), 451-456. (1995).
- [18] R. Dingle, W. Wiegmann, & C. H. Henry, Quantum states of confined carriers in very thin $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterostructures. *Phys Rev Lett*, 33, 827. (1974).
- [19] D. J. Ben Daniel, & C. B. Duke, Space-charge effects on electron tunneling. *Phys Rev*, 152, 683. (1966).
- [20] P. Díaz-Arencibia, I. Hernandez-Calderon, L. M. Hernández-Ramírez, & M. C. Tamargo, Photoluminescence properties of intra-well exciton migration in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ quantum wells. *Microelectronics J.*, 31, 443-450. (2000).
- [21] P. Díaz-Arencibia, & I. Hernández-Calderón, Determination of the minimum island size for full exciton localization due to thickness fluctuations in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ quantum wells. *Microelectronics J*, 33, 337-339. (2002).
- [22] S. V. Gupalov, E. L. Ivchenko, & A. V. Kavokin, Fine structure of localized exciton levels in quantum wells. *J. Exp. and Theor. Phys.*, 86(2), 388-394. (1998).
- [23] G. Bastard, & J. Y Marzin. Hartree-like calculations of energy levels in quantum wires. *Solid State Comm.*, 91, 39-43. (1994).
- [24] H. Kalt, and M. Hetterich. *Optics of Semiconductors and their Nanostructures* (Vol. 146). Springer Science & Business Media. (2013).

-
- [25] O. Manasreh, *Semiconductor heterojunctions and nanostructures*. McGraw-Hill, Inc. (2005).
- [26] I. N. Stranski, & L. Krastanow, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 71, 351-364. (1937).
- [27] S. V. Ivanov, A. A. Toropov, T. V. Shubina, S. V. Sorokin, A. V. Lebedev, I. V. Sedova, & B. Monemar, Growth and excitonic properties of single fractional monolayer CdSe/ZnSe structures. *J. of App Phys*, 83(6), 3168-3171. (1998).
- [28] C. S. Kim, M. Kim, J. K. Furdyna, M. Dobrowolska, S. Lee, H. Rho, & N. D. Browning, Evidence for 2D precursors and interdiffusion in the evolution of self-assembled CdSe quantum dots on ZnSe. *Phys Rev Lett*, 85(5), 1124. (2000).
- [29] A. M. Kapitonov, T. Itoh, U. Woggon, D. Kayser, & D. Hommel, Optical properties of epitaxially grown submonolayer Cd Se/Zn Se nanostructures. *Phys Rev B*, 70, 195304. (2004).
- [30] P. Harrison, & A. Valavanis, *Quantum wells, wires and dots: theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures*. John Wiley & Sons. (2016).
- [31] X. F. He, Excitons in anisotropic solids: The model of fractional-dimensional space. *Phys Rev B*, 43, 2063. (1991).
- [32] H. Mathieu, P. Lefebvre, & P. Christol, Simple analytical method for calculating exciton binding energies in semiconductor quantum wells. *Phys Rev B*, 46, 4092. (1992).
- [33] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*. Courier Corporation. (1975).
- [34] M. Kim, J. K. Furdyna, M. Dobrowolska, S. Lee, M. Cheon, & H. Luo. Transition from island formation to pseudomorphic growth in the submonolayer CdSe/ZnSe multilayer system. *App Phys Lett*, 83(9), 1728-1730. (2003).
- [35] M. Ii, M. Ohishi, M. Yoneta, Y. Sato, M. Shintani, K. Yoshino, & H. Saito. Growth and characterization of ZnSe/CdSe/ZnSe quantum dots fabricated by using an alternate molecular beam supplying method. *App. Surf. Sci.*, 254(23), 7913-7917. (2008).

-
- [36] M. Ohishi, H. Saito, M. Yoneta, T. Ichikawa, & T. Fujimoto. In situ RHEED study of CdSe/ZnSe quantum dots formation during alternate beam supply and photoluminescence properties. *J. of Crys. Grow.*, 214, 690-693. (2000).
- [37] M. Strassburg, V. Kutzer, U. W. Pohl, A. Hoffmann, I. Broser, N. N. Ledentsov, & I. L. Krestnikov. Gain studies of (Cd, Zn) Se quantum islands in a ZnSe matrix. *App Phys Lett*, 72(8), 942-944. (1998).
- [38] N. Peranio, A. Rosenauer, D. Gerthsen, S. V. Sorokin, I. V. Sedova, & S. V. Ivanov, Structural and chemical analysis of CdSe/ZnSe nanostructures by transmission electron microscopy. *Phys Rev B*, 61(23), 16015. (2000).
- [39] L. Vina, S. Logothetidis, & M. Cardona, Temperature dependence of the dielectric function of germanium. *Phys Rev B*, 30(4), 1979. (1984).
- [40] P. Díaz-Arencibia, et al. "Temperature dependence of exciton localization in Zn $1-x$ Cd x Se quantum wells." *J. of Vac Sci & Tech B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 18.3 (2000): 1526-1529.
- [41] T. Schmidt, et. al. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors. *Phys Rev B*, 45(16), 8989. (1992).
- [42] S. Charbonneau, T. Steiner, M. L. W. Thewalt, E. S. Koteles, J. Y. Chi, & B. Elman. Optical investigation of biexcitons and bound excitons in GaAs quantum wells. *Phys Rev B*, 38(5), 3583. (1988).
- [43] A. Reznitsky, M. Eremenko, I. V. Sedova S. V. Sorokin, & S. V. Ivanov. Excitonic states and energy relaxation in low-dimension CdSe/ZnSe structures with isolated ZnCdSe islands. *Physica Status Solidi (b)*, 252(8), 1717-1724. (2015).
- [44] H. Ji, S. Dhomkar, B. Roy, V. Shuvayev, V. Deligiannakis, M. C. Tamargo, & I. L. Kuskovsky, Determination of lateral size distribution of type-II ZnTe/ZnSe stacked submonolayer quantum dots via spectral analysis of optical signature of the Aharanov-Bohm excitons. *J. of App Phys*, 116 (16), 164308. (2014).

-
- [45] G. Villa-Martínez, J. C. Bantón-Barcenas, D. Bahena, F. Sutará, & I. Hernández-Calderón, nearly lattice-matched $\text{Zn}_{1-z}\text{Cd}_z\text{Se}/\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{Se}$ ($z > x$) quantum wells for yellow emission. *J. of Vac Sci & Tech B*, 34(4), 041225. (2016).
- [46] L. Hernandez, O. De Melo, M. Meléndez-Lira, Z. Rivera-Alvarez, and I. Hernández-Calderón, Investigation of deep levels in ZnSe: Cl films grown by molecular beam epitaxy. *J. of Vac. Sci. & Technol. A*, 14(4), 2269-2274. (1996).
- [47] I. Hernández-Calderón, Excitonic Properties of 1 Monolayer Ultra-Thin Quantum Wells of CdSe. *AIP Conf Proc*, 809(1), 343-347. (2006).
- [48] P. J. Dean Inter-impurity recombinations in semiconductors. *Progress in Solid State Chem*, 8, 1-126. (1973).
- [49] F. A. Trumbore, & D. G. Thomas, New pair spectra in gallium phosphide. *Phys Rev*, 137(3A), A1030. (1965).