

**ESTUDIO OPTICO DE LA INTERFASE DEL ZnSe
CRECIDO EPITAXIALMENTE POR MBE
SOBRE GaAs**

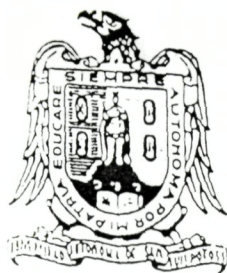
Tesis que para obtener el grado de
Maestra en Ciencias
(Física)

Presenta:

Martha Elena Constantino Gutiérrez

Posgrado en Física
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Diciembre de 1995



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI
POSGRADO EN FISICA

TESIS DE MAESTRIA

TITULO: "Estudio óptico de la interfase del ZnSe crecido epitaxialmente por MBE sobre GaAs".

NOMBRE DEL ESTUDIANTE: Fís. Martha E. Constantino Gutiérrez

JURADO QUE ACEPTA LA TESIS:

NOMBRE	FERMA
<u>Dr. Hugo R. Navarro Contreras (Asesor)</u>	
<u>Dr. Miguel A. Vidal Borbolla</u>	
<u>Dr. Faustino Aguilera Granja</u>	
<u>Dr. Felipe Rábago Bernal</u>	
<u>Dr. Isaac Hernández Calderón</u> CINVESTAV - IPN	
 <u>Dr. Bernardo José Luis Arauz Lara</u> Coordinador del Posgrado en Física	

FECHA: 8 de diciembre de 1995.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

Facultad de Ciencias

**Estudio Optico de la Interfase del ZnSe Crecido
Epitaxialmente por MBE sobre GaAs(100)**

Tesis que presenta

Fís. Martha Elena Constantino Gutiérrez

para obtener el título de Maestro en Ciencias con especialidad en
Física

Director de Tesis

Dr. Hugo R. Navarro Contreras

San Luis Potosí, S. L. P. Diciembre de 1995

AGRADECIMIENTOS

Siempre hay luz detrás de las nubes.....

Dedico éste trabajo a todas aquellas personas que de una u otra manera contribuyeron en su elaboración.

Agradezco al Dr. Hugo Navarro Contreras por sus sugerencias, comentarios, asistencia y dirección en el desarrollo y conclusión de ésta tesis. Así también a los Dres. Faustino Aguilera Granja y Miguel Angel Vidal Borbolla por sus comentarios en la revisión de la misma, al Dr. Alfonso Lastras Martínez, director del IICO-UASLP, por las facilidades otorgadas con el equipo de laboratorio para la realización de éste trabajo.

En forma muy especial externo mi agradecimiento al M.C. Gustavo Ramírez Flores su valiosa orientación en el laboratorio, así como sus sugerencias y consejos en el trabajo experimental.

Agradezco a los Drs. Miguel A. Vidal Borbolla y Pedro Villaseñor González quienes me motivaron a seguir adelante en mis estudios de maestría a pesar de todas las vicisitudes vividas durante el inicio de los mismos.

A mi invaluable amigo, compañero de estudios, Bulmaro Salazar Hernández., con quién luché por salir adelante a pesar de todo y muchos. Por todas aquellas horas inmersos en discusiones y debates escolares, por sus consejos y compañía.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca que me otorgó durante mis estudios de Maestría así como a la UASLP por el apoyo económico que me brindó en ese mismo lapso de tiempo. Parte de los costos de operación del sistema experimental se financiaron a través del proyecto E21079303.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO 1	
TEORIA	
1.1 El material	7
1.2 La Función Dieléctrica	14
1.3 Estructura de las Constantes Ópticas en las Transiciones Interbanda	15
1.4 Cálculo de Espectros de Modulación	16
1.5 Fundamentos de las Técnicas de Modulación	20
1.6 Fotorreflectancia (FR)	22
CAPITULO 2	
MONTAJE EXPERIMENTAL	24
CAPITULO 3	
RESULTADOS EXPERIMENTALES	28
3.1 Espectros de Fotorreflectancia	
3.1.a Fotorreflectancia del GaAs en la interfase	31
3.1.b Fotorreflectancia del GaAs por la espalda del sustrato	34
3.1.c Fotorreflectancia del ZnSe	35
3.2 Análisis	43
3.3 Tablas de este capítulo	54
CONCLUSIONES	59
REFERENCIAS	61

INTRODUCCION

Hoy en día existe un gran interés teórico y experimental en el estudio de las propiedades electrónicas y ópticas de materiales III-V [ADA85] (GaAs, GaN, GaP, GaSb, InP, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, etc.), IV [BAS86] (Si, Ge, Ge_xSi , etc.) y II-VI [WEI88] (ZnTe, ZnSe, CdTe, $\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}\text{Zn}$, $\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}\text{Cd}$, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, $\text{Zn}_{1-y}\text{Cd}_y\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, CdSe, etc.) debido a sus variadas aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. El interés surge de la potencialidad de utilizar estos materiales para construir con ellos dispositivos capaces de emitir radiación de longitudes de onda en el rango espectral desde el infrarrojo mediano, pasando por el visible, hasta llegar al ultravioleta cercano.

Esta multiplicidad de frecuencias posibles de la luz a emitir se consigue escogiendo al material base del dispositivo. Este emitirá radiación de longitud de onda correspondiente a la diferencia energética entre sus bandas de valencia y de conducción (brecha energética fundamental, E_0 , o umbral de emisión de radiación), si ésta es de tipo directo, es decir si el máximo de su banda de valencia coincide en el espacio de los quasimomentos de los estados electrónicos (espacio recíproco) con el mínimo de la banda de conducción [KIT86].

Normalmente un dispositivo emisor de luz de caracter sencillo, que son los mas comunes, consiste típicamente en un diodo electroluminiscente (LED por sus siglas en inglés, *light emitting diode*). Este es un arreglo de dos capas del material de tipos n y p en contacto, que emiten luz al recombinarse los electrones con los huecos incidentes en la región de la unión $p-n$, arrastrados ambos a su vez por una diferencia de potencial aplicada externamente [KIT86]. Esto implica de manera inmediata dos requerimientos al material:

i) que el material pueda prepararse de los dos tipos *n* y *p*, cosa que no siempre ha resultado posible; y *ii*) que el material de preferencia tenga buena calidad cristalina en forma tal que los electrones (o los huecos) puedan transitar sin experimentar recombinaciones no-radiativas o atrapamiento, principalmente en las regiones fuera de la unión *p-n*.

La metodología más exitosa que ha proporcionado materiales de buena calidad cristalina en forma reproducible y controlada es la del crecimiento de capas semiconductoras sobre sustratos del mismo material (homoepitaxia), si los hay disponibles de manera económica y de buena calidad cristalina. De no ser esto posible se crece sobre sustratos de un compuesto diferente (heteroepitaxia). En nuestro caso haremos referencia a materiales II-VI crecidos sobre sustratos III-V, en particular al ZnSe crecido epitaxialmente sobre un sustrato de GaAs, el cual llamaremos ZnSe/GaAs en el resto de la tesis. Este material fue crecido mediante la técnica de Epitaxia por Haces Moleculares (MBE por sus siglas en inglés *molecular beam epitaxy*) por el grupo del Dr. Isaac Hernández C. del CINVESTAV-IPN.

El interés en el crecimiento del ZnSe epitaxial lo ha sido su capacidad de emitir luz azul. La preparación de diodos laser de este material, objetivo en este momento de diversos grupos en el mundo, permitirá un incremento estimado en 16 veces en la densidad de almacenamiento de datos digitales en discos compactos leíbles por luz laser. Se piensa que esto iniciaría una sustitución de toda la tecnología actual de discos compactos leíbles con luz roja para ser sustituidos por los leíbles con luz azul. Adicionalmente se ha pensado usarlos para incrementar la velocidad de impresión en uno o dos ordenes de magnitud de impresoras laser [BHA92]. Sin embargo la presencia de un gran número de defectos en la interfase de heteroestructuras de ZnSe/GaAs deteriora las propiedades electrónicas y el funcionamiento de estos dispositivos.

De esta manera muchos investigadores han tratado de caracterizar y mejorar las propiedades interfaciales de heteroestructuras de ZnSe/GaAs por varias técnicas [HAN92].

Por vez primera, en 1991, se reportó la acción laser de un diodo basado en ZnSe[MOL94]. Desde entonces, se han hecho grandes progresos en el crecimiento de tales estructuras. Algunas de las estructuras son muy ingeniosas y en particular existen en la literatura reportes de lasers pulsados operando ya a temperatura ambiente a base del ZnSe y aleaciones de $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ [MOL94]. Los resultados de estos experimentos han motivado en gran medida a la comunidad científica a continuar con sus estudios sobre estos materiales II-VI [BHA92]. El principal problema de estos lasers es todavía la degradación tan rápida que sufren, con vidas medias de 1 a 10^3 seg., especialmente al operarlos a temperatura ambiente. Una clave para evitar la degradación es el crecimiento de estructuras perfectas II-VI en sustratos de GaAs, libres de dislocaciones. La pregunta es si tales estructuras perfectas son posibles o no [MOL94].

Las epitaxias por MBE del ZnSe y la efectuada por Deposición de Vapores Químicos Metalorgánicos (MOCVD), han llegado a ser los procedimientos estandar para formar estructuras de estos materiales semiconductores III-V y II-VI de buena calidad cristalina y de impurificación controlada *n* y *p* del material II-VI.

Por otro lado, se han hecho esfuerzos considerables a la caracterización y al entendimiento de la naturaleza física de las propiedades de estas heteroestructuras, principalmente de aquellos fenómenos que afectan o degradan su funcionamiento, tales como dislocaciones, defectos y esfuerzos internos remanentes o intrínsecos. Dado el interés en sus propiedades de emisión de luz, es particularmente importante estudiar sus propiedades ópticas, electro-ópticas y las de transporte de portadores de carga en las capas crecidas II-VI. Para estudiar estas propiedades se emplean una gran diversidad de técnicas, y en particular para el material bajo estudio en esta tesis, el ZnSe/GaAs, existen estudios diversos empleando para ellos la fotoluminiscencia [YAO81], [OHK88], [DEA83] y la dispersión Raman [OLE87].

Poca atención se ha dado a los efectos que las capas II-VI pueden ejercer en las propiedades de las superficies III-V. La investigación de éstos efectos es relevante para el

campo de la física de interfases [OLE87], por ello en el presente trabajo se analiza la interfase del ZnSe/GaAs (001) donde la capa de ZnSe fué crecida epitaxialmente mediante MBE sobre el GaAs.

El Arseniuro de Galio, GaAs, semiconductor de brecha energética directa, es el principal sustrato empleado para el crecimiento epitaxial del Selenuro de Zinc (ZnSe) por MBE, MOCVD y Epitaxia por Capas Atómicas (ALE del inglés *atomic layers epitaxy*) [YAO87] debido a que sus constantes de red difieren a **Temperatura ambiente** muy poco entre sí (0.27%). Sin embargo siempre es necesario prestar atención al hecho de que sus coeficientes de expansión térmica mantienen una diferencia de 33%. Como consecuencia de tales diferencias existe una distorsión de la red que afecta los parámetros de red y las propiedades ópticas de las capas heteroepitaxiales de ZnSe [YAO87]. El ZnSe es también un semiconductor de brecha energética directa cuyo valor es de 2.67 eV a temperatura ambiente. Por lo tanto difiere aproximadamente en 1.3 eV con aquella del GaAs (1.42 eV).

Respecto a la caracterización del ZnSe crecido sobre el GaAs hemos encontrado que los trabajos más relevantes para nuestros propósitos son: en 1981, *Yao et. al.* demuestra por vez primera el efecto del desacople de red sobre las propiedades de Fotoluminiscencia (FL) de capas epitaxiales de ZnSe crecidas por MBE en sustratos (100)GaAs. El sugiere que las imperfecciones de la red, inducidas por el desajuste, se encuentran concentradas en una epicapa más delgada que 0.8μ , y que epicapas más gruesas están casi libres de imperfecciones originadas en la interfase [YAO81]. Lo anterior fué confirmado por *S. Fujita et. al.* [FUJ85], y *H. Mitsuhashi et. al.* [MIT85] quienes investigaron los parámetros de red de capas de ZnSe crecidas por MOCVD en (100)GaAs, *H. Mitsuhashi* encuentra que las capas están casi libres de esfuerzo para regiones mas allá que 1μ lejos de la interfase. Más tarde *Yao et. al.* [YAO87] así como *Ohkawa et. al.* [OHK88] determinan la dependencia de la constante de red perpendicular a la interfase con respecto al espesor de la película, crecidas estas por MBE, encontrando que en aquellas con espesor mayor a 1μ la epicapa de ZnSe sufre un esfuerzo bidimensional tensil inducido por la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de la epicapa y el sustrato.

Las muestras más gruesas requieren un tiempo de crecimiento mayor. Esto permite que los átomos de Ga y Zn se interdifundan mas lejos de la interfase, existiendo una degradación de la perfección de la interfase cuando se excede el espesor crítico así como de la cristalinidad del material. Este fenómeno creemos se manifiesta en algunos de los resultados que en el presente trabajo se discuten al estudiar la presencia de esfuerzos sobre el GaAs en la interfase de muestras de ZnSe/GaAs crecidas por MBE. También se ha reportado que esta interdifusión tiene efectos adicionales tales como reducir el campo eléctrico en la interfase con el GaAs, así como que en algunos casos aumenta la eficiencia de la emisión FL del GaAs [OLE87].

La mayoría de los estudios presentados en este trabajo tomaron como modelo una película de ZnSe/GaAs de espesor de 1.05μ , el cual excede ampliamente el espesor crítico de 1500 \AA [YAO87]. Tal *espesor crítico* corresponde al valor por abajo del cuál la película se encuentra sometida a esfuerzos originados por el desacople en la constante de red entre el ZnSe y el GaAs y por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica. Arriba de dicho espesor el esfuerzo comienza a relajarse debido a las dislocaciones que aparecen durante el crecimiento[WOL95].

La importancia del presente trabajo radica en haber efectuado el estudio a partir de la Fotorreflectancia modulada aprovechando el hecho que el ZnSe es transparente a la acción del laser He-Ne lo cuál permite modular la respuesta del GaAs y con esto ser capaces de analizar la interfase en donde se observa el rompimiento de la Banda de Valencia del GaAs en dos bandas: la de huecos pesados (*hh*) y la de huecos ligeros (*lh*) debidos a una posible interdifusión del Zn.

El trabajo presentado en ésta tesis se ha organizado de la siguiente manera:

Capítulo1: Teoría. Se describen algunas características generales respecto al crecimiento de películas delgadas en sustratos de constante de red diferente, así como una descripción referente a los espectros de modulación y su relación con la constante dieléctrica.

Capítulo 2: Montaje experimental. En donde, como su nombre lo indica se da una descripción acerca de la metodología experimental requerida para obtener los espectros de Fotorreflectancia en el rango de temperatura de 10 K a 300 K.

Capítulo 3: Resultados experimentales. En este capítulo se describe detalladamente los espectros medidos, el valor de la brecha energética fundamental, E_0 , el parámetro de ensanchamiento de banda, Γ , hallados a partir de los ajustes teóricos descritos en el capítulo 2. Se incluye un cálculo de las constantes de red y el coeficiente de expansión térmica de ambos materiales en bulto en el rango de temperatura bajo estudio. Se realiza el análisis de los resultados a través del cálculo de las nuevas constantes de red debido a la presencia de esfuerzos para el GaAs en la interfase así como la cuantificación de la deformación presente en ésta.

Finalmente son presentadas las conclusiones.

CAPITULO 1

TEORIA

1.1 El material

El ZnSe es un compuesto semiconductor II-VI con parámetro de red 5.6693 \AA . Posee un ancho de banda prohibida directo de 2.67 eV a temperatura ambiente y es ampliamente utilizado con diversos objetivos: sustrato para crecimiento de superredes, ventana transparente en el infrarojo, diodo emisor de luz en el azul, etc. En lo que respecta al GaAs, éste es un semiconductor III-V con un ancho prohibido directo de 1.42 eV con constante de red 5.6533 \AA . Ambos materiales tienen estructura cristalina tipo zincblenda [LAN82]. Esta estructura es idéntica a la cúbica tipo diamante, es decir, dos redes de Bravais cúbicas centradas en las caras (fcc), interpenetradas, desplazadas una con respecto a la otra por un cuarto de la longitud de la diagonal del cubo [KIT86] (Fig. 1.1), pero en el caso de la zincblenda cada subred fcc es ocupada por solo uno de los tipos de átomos. Cada átomo posee cuatro primeros vecinos.

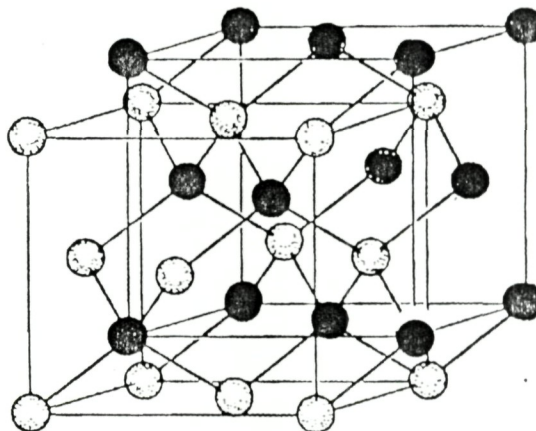


Fig. 1.1 Estructura cristalina tipo zincblenda para el GaAs y el ZnSe

Otra característica típica de los compuestos zincblenda, es su estructura de bandas de estados electrónicos, los que constituyen una herramienta fundamental para explicar las propiedades ópticas en el visible, tan relevantes de estos compuestos. Su conocimiento es necesario para el diseño de nuevos dispositivos optoelectrónicos y para la síntesis o crecimiento de compuestos nuevos a base de aleaciones de materiales semiconductores ya conocidos que se escogen para tener umbrales de emisión o absorción de radiación en longitudes de onda predeterminadas.

En muchos de estos materiales el punto más alto de la banda de valencia (BV) y el punto más bajo de la Banda de conducción (BC) coinciden en $k=0$ [LAN82], [LAN87] o punto Γ de la zona de Brillouin como también se le conoce. En el presente trabajo se analiza la brecha energética fundamental, E_0 , es decir el punto crítico (singularidades en la zona de Brillouin) que comprende transiciones de estados entre el tope máximo de la BV y el primer mínimo de la BC en Γ .

Sin esfuerzos o desdoblamiento spin-orbita la BV del punto $k=0$ en un material tipo diamante o zincblenda es un multiplete de degeneración seis, con simetría orbital $\Gamma_{25'}$ (diamante) o Γ_{15} (zincblenda). Aquí la notación de los estados es derivada de las representaciones irreducibles del grupo de simetría cúbica O_h o tetrahédrica T_d de un cubo [TIN64]. La interacción spin-orbita separa esta degeneración [OHK88] en un multiplete $p_{3/2}$ cuatro veces degenerado ($J=3/2$, $m_j = \pm 3/2, \pm 1/2$) y un multiplete $p_{1/2}$ ($J=1/2$, $m_j=1/2$), como se indica en la Fig. 1.2.

En renglones posteriores se discute la clasificación de los esfuerzos en: esfuerzos de tipo tensil y de tipo compresivo. Bajo la aplicación de un esfuerzo biaxial de tipo compresivo o tensil paralelo a $[100]$, $[010]$ y $[001]$, el multiplete $p_{3/2}$ se separa en la *Banda de Huecos pesados* ($J=3/2$, $m_j = \pm 3/2$), (*hh* por sus siglas en inglés *heavy hole*), y la *Banda de Huecos ligeros* ($J=3/2$, $m_j = \pm 1/2$), (*lh* por sus siglas en inglés *light hole*) y la componente de

esfuerzo hidrostático de la deformación corre el centro de gravedad del multiplete $p_{3/2}$ [YAO87], [POL68].

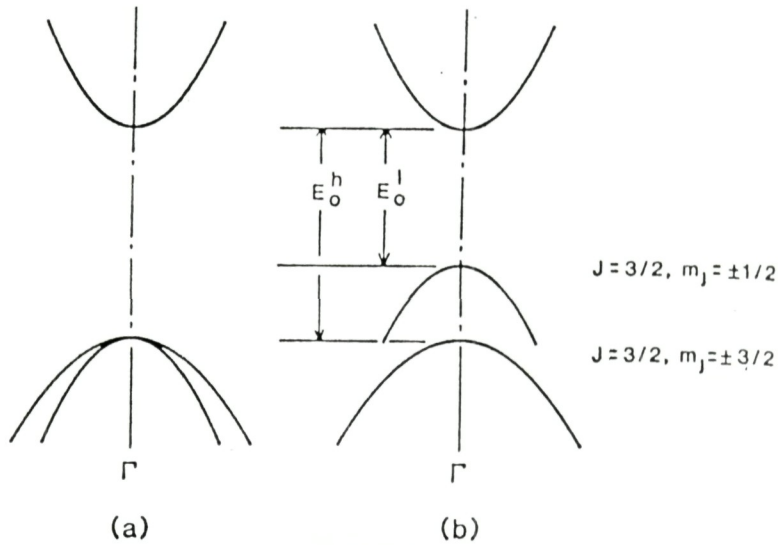


Fig. 1.2 Representación esquemática de la estructura de bandas en el punto Γ para materiales (a) sin tensionar y (b) tensionados.

Para un esfuerzo a lo largo de (o alineado con) $[001]$ las componentes de la deformación son [POL68]:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{zz} &= S_{11}X \\
 \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} &= S_{12}X \\
 \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{yz} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{1-1}$$

con S_{11} y S_{12} como las constantes de deformación elástica y X es el esfuerzo o tensión al que se encuentra sometido el material.

Los desplazamientos de la brecha prohibida fundamental en el punto Γ con un esfuerzo biaxial están dados por [POT87], [ASA83]:

$$\Delta E_0^h = -2a \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \varepsilon + b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \varepsilon \quad (1-2a)$$

$$\Delta E_0^l = -2a \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \varepsilon - b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \varepsilon \quad (1-2b)$$

Aquí ΔE_0^h y ΔE_0^l son los corrimientos de energía de las brechas fundamentales entre las bandas de valencia y conducción correspondientes a las ramas de hh y lh , respectivamente; a es el potencial de deformación hidrostático, b es el potencial de deformación de corte, C_{11} , C_{12} son las constantes de rigidez elásticas y ε determina la magnitud de las componentes de la deformación. Existen dos tipos de deformación que deben su nombre al tipo de fenómeno físico que la origina, el debido a una compresión o el debido a una tirantez. Es por ello que estas deformaciones se clasifican en deformación de tipo compresivo y de tipo tensil respectivamente. El ε se define como positivo para una deformación de tipo compresivo [OHK88]. La misma clasificación se tiene para el esfuerzo (stress). Las componentes de la deformación para un esfuerzo biaxial paralelo a las direcciones (100) y (010) en materiales tipo zincblenda están dadas por las relaciones[POT87]:

$$\varepsilon = -\varepsilon_{xx} = -\varepsilon_{yy} = (C_{11}/2C_{12})\varepsilon_{zz} \quad (1-3a)$$

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0 \quad (1-3b)$$

El esfuerzo compresivo corre la brecha prohibida fundamental hacia más altas energías mientras que el esfuerzo tensil lo hace hacia el lado de más bajas energías [YAO87].

Si una película es crecida coherentemente con el substrato su parámetro de red paralelo a la interfase debe ser el mismo que el del substrato. En el caso de una capa epitaxial cuyo parámetro de red en bulto difiera de aquella de su substrato, si es crecida coherentemente, estará mecánicamente tensionada, y sus propiedades electrónicas y optoelectrónicas serán modificadas por medio de cambios inducidos por los esfuerzos en la

estructura de bandas electrónicas[TSA93]. Por otro lado si la capa no es coherente con su sustrato entonces deben presentarse defectos estructurales, los cuales degradan el funcionamiento de los dispositivos semiconductores, al afectar las propiedades físicas del transporte de los portadores (electrones o huecos), o al funcionar como centros de atrapamiento aniquiladores de los mismos mediante recombinaciones no-radiativas. Una interfase coherente es aquella que es cristalográficamente perfecta.

Si los parámetros de red de la capa epitaxial y del sustrato difieren (como es el caso del ZnSe y GaAs) la capa epitaxial se acomoda mediante la aparición de esfuerzos en el plano paralelo a la interfase sustrato-película. Cuando la capa epitaxial es tensionada compresionalmente en la dirección paralela a la interfase donde la capa se distorsiona elásticamente para que su parámetro de red iguale al del sustrato, entonces decimos que existe un esfuerzo paralelo hidrostático en el plano. Simultáneamente se origina un esfuerzo perpendicular elongando o acortando la distancia perpendicular en una magnitud tal que intenta preservar el volumen de la celda unitaria. Así, el nuevo parámetro de red de la película epitaxial tensionada en la dirección perpendicular a la interfase no será el mismo que el de los parámetros de red en equilibrio de ya sea el sustrato o del material epitaxial en bulto. Si la película crece sobre un sustrato con constante de red más pequeño, la compresión en el plano forzará al parámetro de red perpendicular a la interfase a aumentar para compensar la contracción paralela a ella. Si la película es crecida sobre un sustrato con una constante de red mayor ocurre lo contrario[TSA93].

Cuando la capa heteroepitaxial esté completamente relajada tendría en principio las mismas constantes de red que en el bulto. Si la capa tiene un parámetro de red mayor que el del sustrato significa que inicialmente hay incoherencia entre las dos redes en la interfase. En estas condiciones al tensarse la capa epitaxial para ajustarse a la red del sustrato solo se puede crecer hasta un espesor crítico sin fracturas, después del cual éstas surgen en el material epitaxial produciéndose las llamadas dislocaciones de desajuste[SOFDI]. Este espesor crítico está determinado por la condición de que aparecerán fracturas cuando la energía de formación de las dislocaciones sea igual a la energía almacenada en los átomos

desplazados de sus posiciones de equilibrio por los esfuerzos tensionales generados durante el proceso de ajuste de las dos redes incongruentes.

Específicamente, en la película de ZnSe/GaAs donde la epicapa posee una cte. de red mayor que la del sustrato, durante la temperatura de crecimiento[OHK88] las primeras capas crecen coherentemente y se deforman tetragonalmente por las causas arriba citadas. Cabe destacar que la distorsión es tetragonal si se emplean sustratos (001), en el caso de sustratos (111) la distorsión es de tipo rombohédrica[SOFDI]. Las dislocaciones son inducidas después del crecimiento en esta capa delgada coherente cambiando gradualmente la estructura del ZnSe a un estructura cúbica, como puede visualizarse a través de modelo esquemático representado en la fig. 1.3, cerca de la interfase, donde existe esfuerzo compresivo debido a que domina el desacople de red en el plano de la superficie. En el ZnSe/GaAs para películas mas gruesas que 0.15μ se inducen dislocaciones de desajuste para aliviar el esfuerzo existente. Después que las dislocaciones alivian el esfuerzo compresivo en la región a 1μ lejos de la heterointerfase, se ha observado que en el ZnSe aparece adicionalmente un esfuerzo biaxial tensil inducido por efectos térmicos, los cuales llegan a ser apreciables y reducen ahora el espaciamiento de red perpendicular a la superficie en películas más gruesas que 1μ [YAO87].

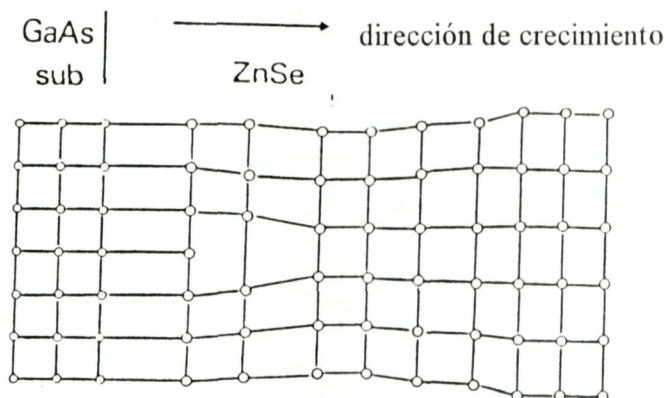


Fig . 1.3 Modelo esquemático para la deformación de la red de ZnSe crecida sobre un sustrato de GaAs(100)

El esfuerzo biaxial, causante del desdoblamiento de bandas de la BV, resulta ahora de la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre la epicapa de ZnSe y el sustrato de GaAs. El desacople de red de 0.27 % a 300 K aumenta [SAI90] a 0.31% a la temperatura típica de crecimiento de 550 K, pero disminuye a alrededor de 0.22 % para mediciones ópticas de 4 K.

Debido a que los espectros medidos en este trabajo y correspondientes a la superficie del ZnSe ponen de manifiesto 3 transiciones con el fin de verificar si algunas de ellas podrían atribuirse a la presencia de esfuerzos, se recurrió al empleo de polarizadores colocados a la salida del monocromador, aprovechando el hecho que las señales debidas a esfuerzos son sensibles a polarización [SAI90]. Se empleó polarización de tipo lineal donde se tienen dos componentes de polarización. En una de ellas, la polarización s o σ (con $\mathbf{E} \perp \mathbf{n}$, \mathbf{k}) el vector de polarización es paralelo a la superficie ($\mathbf{E} \perp [100]$) en tanto que para polarización p o π ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{n}, \mathbf{k}$) el vector de polarización posee una componente perpendicular a la superficie ($\mathbf{E} \parallel [100]$).

Si existe un esfuerzo biaxial a lo largo de la superficie (100) del cristal con simetría T_d , como es el caso del ZnSe, se rompe la degeneración en la cima de su banda de valencia (que posee simetría Γ_8), separándose ésta en las bandas hh y lh (Γ_6 y Γ_7 respectivamente) [SAI90]. La simetría del máximo de la banda de valencia será Γ_6 en el caso de un esfuerzo compresivo y será Γ_7 en el caso de un esfuerzo tensil por lo cuál se tendrá una transición de baja energía y otra de energía más alta. Además, de las dos transiciones entre las bandas hh y lh y la banda de conducción sólo una de ellas resulta sensible a una de las polarizaciones como lo indica Saito *et. al.*, [SAI90], quien cita el hecho que la transición óptica entre Γ_6 y el mínimo de la banda de conducción, i. e. $(\Gamma_6^c - \Gamma_6^v)$ solo es permitida para ondas electromagnéticas con polarización σ , en tanto que entre Γ_6^c y Γ_7^v son ambas polarizaciones σ y π . Todo lo anterior puede resumirse en la siguiente tabla:

	hh↔BC	lh↔BC
Con esfuerzo compresivo	transición de menor energía	transición de mayor energía
Con esfuerzo tensil	transición de mayor energía	transición de menor energía
Con polarización p o π	transición no permitida	transición permitida
Con polarización s o σ	transición permitida	transición permitida

Tabla 1-1

1.2 La función dieléctrica

El conocimiento de la función dieléctrica $\epsilon(\kappa, \omega)$ proporciona las propiedades ópticas de un material, y en general es un tensor de segundo rango para un material no isotrópico que dependerá del vector de onda (κ) y de la frecuencia (ω) del campo electromagnético aplicado. Para el caso de materiales tipo zincblenda la función dieléctrica es un escalar. De esta forma ϵ describe la respuesta del cristal a un campo electromagnético y depende sensiblemente de la estructura de banda electrónica del cristal, por lo que el estudio de ϵ por espectroscopía óptica es muy útil para servir de guía contra la cual contrastar las predicciones correspondientes de cálculos de la estructura de bandas completa de un cristal [KIT86].

La función dieléctrica, que es una cantidad compleja describe la respuesta del material a la radiación electromagnética, a través de parámetros ópticos derivados como lo son el índice de refracción complejo y el coeficiente de absorción del material.

Las mediciones ópticas convencionales que dan la información más completa sobre el sistema electrónico son las mediciones de reflectividad de la luz a incidencia normal sobre un cristal sencillo[FRA58].

1.3 Estructuras de las constantes ópticas en las transiciones interbanda

Las mediciones del coeficiente de absorción $\alpha(\text{cm}^{-1})$, la Reflectividad R en los semiconductores para luz incidente con energía equiparable a la de las transiciones ópticas, muestran una estructura tan notable que permite simplificar la modelación y así reproducir la estructura de las constantes ópticas en términos de la función dieléctrica[BAS75]. La contribución a la función dieléctrica de un par de bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) es proporcional a ω^{-2} y a la cantidad:

$$J_{cv}(\omega) = \int_{BZ} \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3} \delta[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - h\omega], \quad (1-4)$$

$$= \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})]|}, \quad (1-5)$$

que es la llamada *densidad de estados conjuntos*. Esta cantidad proporciona la densidad de pares de estados (uno ocupado y otro vacío) separados por una energía $h\omega$. En la segunda integral, transformada con ayuda de las propiedades de la función Delta,[WOO69] dS representa un elemento de superficie en el espacio \mathbf{k} de la superficie definida por la ecuación

$$E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) = E_g \quad (1-6)$$

En la ecuación (1-5), se muestra que existen singularidades en la densidad de estados conjuntos, en cada \mathbf{k} , para un par de bandas dadas, en que se cumpla

$$\nabla_{\mathbf{k}} [E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})] = 0, \quad (1-7)$$

A estos valores de \mathbf{k} en los que la ec. (1-7) se satisface se les llama *puntos críticos* o *Singularidades de Van Hope* [ASP80]. Estos, son de gran importancia en la espectroscopía de modulación pues es en las regiones alrededor de tales puntos en las que se presenta la

estructura en los espectros de modulación. Debido a esto, y solo para propósitos de analizar espectros de modulación se encuentra que es completamente adecuado sustituir la variación real complicada de $E(\mathbf{k})$ en la ec. (1-5) por una serie de expansiones parabólicas centradas alrededor de cada punto crítico \mathbf{k} para un par de bandas c,v dadas

$$E(k) = E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2}{2} \left(\varepsilon_x \frac{k_x^2}{m_x} + \varepsilon_y \frac{k_y^2}{m_y} + \varepsilon_z \frac{k_z^2}{m_z} \right) \quad (1-8)$$

en donde se ha adecuado un sistema de coordenadas (x,y,z) con origen en el punto crítico de interés. m_x, m_y, m_z , son los valores absolutos de las componentes del tensor de masas efectivas $m_{cv}^{-1} = (1/\hbar^2) \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E_{cv}(\vec{k})$ diagonalizado y $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ pueden ser +1 o -1. Se obtienen cuatro tipos de singularidades, dependiendo de los signos de $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$. Los puntos críticos de tipo M_r , donde r toma los valores desde 0 a 3, y significa el número de coeficientes negativos en la expansión dada por la ec. (1-8).

1.4 Cálculo de Espectros de Modulación

Para propósitos de comparar los espectros experimentales (que por lo general son medidos alrededor de los puntos críticos) con la teoría, se calcula un espectro de modulación (pero no la función dieléctrica completa) alrededor de un punto crítico, integrando explícitamente la densidad de estados conjuntos con ayuda de la expansión de la ec.(1-8), despreciando cualquier otro efecto. Estos espectros corresponden a puntos críticos de una, dos o tres dimensiones, dependiendo si dos, una o ninguna de las masas son comparativamente grandes como para hacer despreciable alguno o algunos de los tres términos de la expansión. El resultado para comportamiento singular de la función dieléctrica, debido solo al efecto del punto crítico en la densidad de estados conjunta, en la vecindad de un punto crítico de tres dimensiones M_r esta dado por [ASP80]

$$\varepsilon \propto b(E - E_g + i\Gamma)^{-\frac{1}{r}} \quad (1-9)$$

donde la constante b es igual a i^{r+1} con r igual al número de masas negativas. E es la energía del fotón de la luz incidente, E_g es la energía del punto crítico o transición óptica de la ec.(1-6) y Γ es el parámetro de ensanchamiento fenomenológico por tiempo de vida finito de un electrón en un estado excitado. Con esta expresión puede calcularse los cambios en la función dieléctrica ε , $\Delta\varepsilon_1+i\Delta\varepsilon_2$ que nos permite obtener una expresión analítica para la forma de línea experimental $\Delta R/R$ mediante la relación [BAT72].

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha(\varpi)\Delta\varepsilon_1 + \beta(\varpi)\Delta\varepsilon_2 \quad (1-10)$$

donde α y β son los llamados Coeficientes de Seraphin los cuáles poseen un comportamiento característico para cada material que por lo general es suave y puede considerarse constante, comparado con la gran variación de $\Delta\varepsilon_1$ y $\Delta\varepsilon_2$ alrededor de un punto crítico[SER66].

Estas dos últimas expresiones nos permiten modelar un espectro de Reflectancia Modulada experimental $\Delta R/R$ y así obtener los parámetros físicos de la ec. (1-9) que caracterizan a los puntos críticos de un semiconductor.

Consideraremos principalmente espectros de modulación cuyas formas de línea sean del tipo de primera o tercera derivada de la función dieléctrica. Un ejemplo típico de espectro de primera derivada, es el debido a modulación por temperatura[RAM91]. Las variaciones periódicas de la temperatura ΔT generan un cambio correspondiente en la función dieléctrica ε ; $\Delta\varepsilon=\Delta\varepsilon_1+i\Delta\varepsilon_2$. El espectro experimental es $\Delta R/R$. Se obtiene una expresión analítica de este espectro mediante la relación (1-10) en la que se sustituyen la parte real e imaginaria del cambio de la función dieléctrica. La forma analítica de este cambio se facilita obtenerla si se emplea la variable reducida

$$x = \frac{h\nu - E_g}{\Gamma} \quad (1-11)$$

que nos lleva a la expresión para ε :

$$\varepsilon \propto b\Gamma^{\frac{1}{2}}(x+i)^{\frac{1}{2}} \quad (1-12)$$

Separando ahora la parte real e imaginaria de ε en la ec. (1-12) de manera explícita, tenemos

$$\varepsilon \propto b\Gamma^{\frac{1}{2}} \left\{ \left[x + (x^2 + 1)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} + ib \left[-x + (x^2 + 1)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (1-13)$$

Considerando que la variación de la temperatura afecta el tamaño de la brecha energética E_g y al parámetro de ensanchamiento Γ ; derivando el cambio de la función dieléctrica resulta:

$$\Delta\varepsilon = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\Gamma} \frac{d\Gamma}{dT} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial E_g} \frac{dE_g}{dT} \right) \Delta T \quad (1-14a)$$

$$\Delta\varepsilon \propto \frac{1}{2} b\Gamma^{\frac{-1}{2}} \left\{ [F(-x) + iF(x)] \frac{d\Gamma}{dT} - [F(x) - iF(-x)] \frac{dE_g}{dT} \right\} \Delta T \quad (1-14b)$$

donde $F(x)$ está dado por

$$F(x) = (x^2 + 1)^{-\frac{1}{2}} \left[(x^2 + 1)^{\frac{1}{2}} + x \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1-15)$$

esta es una función que depende de la energía del fotón y es muy útil para obtener las formas de línea de los espectros de modulación de primera o tercera derivada [BAT72]. Para el cálculo de espectros de tercera derivada, como es el caso de modulación de campo eléctrico bajo o en la Fotorreflectancia, en donde se considera que el parámetro de ensanchamiento Γ

es mayor que la energía ganada por un electrón acelerado por el campo; esta teoría de campo bajo, desarrollada por Aspnes, establece que en el régimen en donde se cumpla, en términos prácticos, que $\left| \frac{\Delta R}{R} \right| < 10^{-3}$, el cambio inducido de la función dieléctrica $\Delta \varepsilon$ por la modulación del campo eléctrico está dado por

$$\Delta \varepsilon = \frac{(h\Omega)^3}{3E^2} \frac{\partial^3}{\partial E^3} (E^2 \varepsilon(E)) \quad (1-16)$$

donde

$$h\Omega = \left(\frac{xe^2 |\vec{F}^2|}{8\mu_{||}} h^2 \right)^{1/3} \quad (1-17)$$

donde F, en esta última expresión, corresponde al campo eléctrico que acelera a los electrones y $\mu_{||}$ la masa reducida interbanda de las bandas de conducción y de valencia evaluadas en la dirección del campo. Si consideramos a Γ como constante y derivamos tres veces la ec. (1-13) respecto a la energía del fotón a través de la variable adimensional x ec.(1-12) y empleando la definición de F hecha a través de la ec. (1-15), se tiene

$$\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial E^3} = \frac{1}{2} b \Gamma^{-5/2} \left[\frac{d^2 F(x)}{dx^2} - i \frac{d^2 F(-x)}{dx^2} \right] \quad (1-18)$$

por lo cual podemos escribir finalmente para el espectro teórico ec. (1-10) de tercera derivada; sustituyendo la parte real e imaginaria de la ec.(1-18)

$$\frac{\Delta R}{R} \propto \frac{1}{2} b \Gamma^{-5/2} \left[\frac{d^2 F(x)}{dx^2} - \frac{d^2 F(-x)}{dx^2} \right] \quad (1-19)$$

en donde la variable x , definida por la ec. (1-11), contiene la dependencia con E, así como los parámetros de ajuste E_g y Γ para modelar los espectros experimentales asociados a cada transición óptica.

1.5 Fundamentos de las Técnicas de Modulación

La identificación de los puntos críticos en un espectro de absorción o reflectividad no siempre es una tarea sencilla. Las singularidades se encuentran usualmente superpuestas en un fondo ancho, sin estructura que se debe a otras transiciones y pueden a menudo quedar perdidas en el ruido de este fondo. El problema es mayor en el caso de tres dimensiones, puesto que no producen picos infinitos en la estructura óptica sino solo cambios de pendiente. Además el ensanchamiento Γ reduce en todos los casos la estructura observada; requiriendo que las mediciones se realicen a baja temperatura y con cristales de muy alta pureza. La estructura óptica asociada con los puntos críticos puede aumentarse enormemente mediante técnicas de modulación o derivativas. Los fundamentos de estos métodos son presentados a continuación. Para propósitos de ilustración despreciemos por el momento el parámetro de ensanchamiento de la expresión (1-9) y escribamos la función dieléctrica completa como sigue:

$$\varepsilon = b(E - E_g)^{1/2} + \text{constante} \quad (1-20)$$

El término *constante* representa al ruido de fondo, y puede ser muy grande de manera que haga despreciable el término correspondiente a la densidad de estados conjuntos y la observación de la singularidad puede ser difícil puesto que se pierde en el ruido de fondo, sería pues ventajoso medir la derivada de ε con respecto a algún parámetro ξ aún sin especificar, mas que medir ε . Así se eliminaría el ruido de fondo y se resaltaría la singularidad, la cuál sería:

$$\frac{d\varepsilon}{d\xi} = \frac{b}{2} (E - E_g)^{-1/2} \frac{d(E - E_g)}{d\xi} + \frac{db}{d\xi} (E - E_g)^{1/2} \quad (1-21)$$

donde el primer término se dispara en el valor crítico $E=E_g$, por lo que es de esperarse sea detectable fácilmente. El término proporcional a $(E-E_g)^{1/2}$ usualmente es despreciable cerca de E_g [CAR69].

Aparecen inmediatamente dos distintas posibilidades para el parámetro de derivación ξ : la energía de la luz incidente E y la energía de la brecha prohibida E_g .

En algunos casos de modulación de tipo interna (temperatura, presión hidrostática, luz, campo eléctrico, etc.) como en el caso de campo eléctrico sobre la muestra, el efecto de la modulación puede equivaler a una tercera derivada con respecto a la energía de la luz incidente E . Teniendo presente que no medimos directamente $\Delta\varepsilon$, sino la modulación de la Reflectividad ΔR que son función de los cambios de ε , $\Delta\varepsilon$ de acuerdo con la ec. (1-10), así, medir las variaciones de R equivale a medir las variaciones de ε .

El objetivo de la espectroscopía de modulación es cambiar algún parámetro de la muestra o del sistema de medición, para producir un cambio en el espectro óptico de transmitancia o reflectancia de la muestra. Debido a que los cambios producidos son típicamente menores que el uno por ciento, se requiere del uso de la técnica de Detección Sensible a Fase (Lock-in) la cuál es muy valiosa para señales muy pequeñas de una frecuencia dada sumergida en un conjunto de señales grandes de frecuencias diferentes.

. Una de las técnicas de modulación que en muchos casos se puede considerar como de campo eléctrico, como lo confirma Aspnes [ASP70], es la FR. Como veremos adelante en el estudio de la interfase de ZnSe/GaAs, es muy útil debido a la sencillez de su montaje a lo cual se añade el que la muestra responda con espectros de tercera derivada. En tal situación es posible aplicar la teoría de campo bajo descrita anteriormente y modelar directamente los espectros experimentales y ajustarlos con la expresión (1-18) para evaluar sus valores correspondientes de energía del umbral E_g y parámetro de ensanchamiento Γ .

1. 6 Fotorreflectancia (FR)

En 1968, Wang, Albers y Bleil reportaron [WAN67] un trabajo en el que la Reflectancia de un cristal se modulaba por un segundo haz de luz. Esto puede considerarse como el inicio de la técnica de espectroscopía modulada conocida como Fotorreflectancia (FR). Esta es una técnica de modulación de alta sensibilidad y gran resolución que no necesita de arreglos experimentales complicados y que a diferencia de otras técnicas no daña a las muestras. El mecanismo físico por el cuál el haz modulador provoca una modulación de las propiedades ópticas de la muestra es debido principalmente a la modulación de la barrera de potencial a través del campo eléctrico superficial modificado por los portadores libres generados por la luz modulante [SER64], de tal manera que los espectros de FR se ajustan utilizando las expresiones teóricas para espectros de ER a campo bajo.

Físicamente la modulación de la barrera de potencial se lleva a efecto cuando al cortar un semiconductor, aparecen en la superficie de éste enlaces no saturados que tienden a interactuar con átomos y moléculas del medio ambiente formándose estados superficiales en condiciones de dar o aceptar electrones, lo cual fija la energía del nivel de Fermi de los electrones en un valor intermedio cerca de la mitad energética entre las BV y de BC. De manera que, como resultado de estos estados superficiales, las bandas de energía presentarán un doblamiento o combamiento cerca de la superficie, producido por la exigencia termodinámica de que la energía del nivel de Fermi de los electrones (estrechamente relacionado con la energía libre de Gibbs por partícula) debe ser la misma en todo el material. En detalle: si el semiconductor es tipo n el combamiento será hacia arriba al tenerse que ajustar a la situación derivada de la física estadística de que este nivel se encuentra muy cerca de la BC y lejos de la mitad de la banda en el interior de los materiales tipo n , Fig. 1.4a. En los materiales tipo p , de la física estadística se sabe que el nivel de Fermi se encuentra muy junto a la banda de valencia, al interior del material, por lo que el combamiento de las bandas cerca de la superficie será hacia abajo, Fig. 1.4b.

De manera que, debido a la desviación de las bandas de energía existe un campo eléctrico sobre y cerca de la superficie del semiconductor que es igual a la pendiente de las bandas curvadas. Alternativamente, algunos autores describen este combamiento como la existencia de una barrera de potencial superficial para los electrones (huecos) en material tipo n (tipo p). Esta barrera de potencial provoca un arrastre en sentidos espacialmente opuestos de los electrones y huecos, Fig. 1.4, que trae como consecuencia una acumulación espacialmente separada tanto de electrones como de huecos, siendo ésto lo que agrega un campo eléctrico adicional (que es el que produce la modulación de la reflectividad) opuesto al inicialmente existente, lo cual produce un campo total efectivo menor, i.e. una pendiente de combamiento menor, lo que tiende a “aplanar” la barrera de potencial superficial existente, Fig. 1.4a,b.

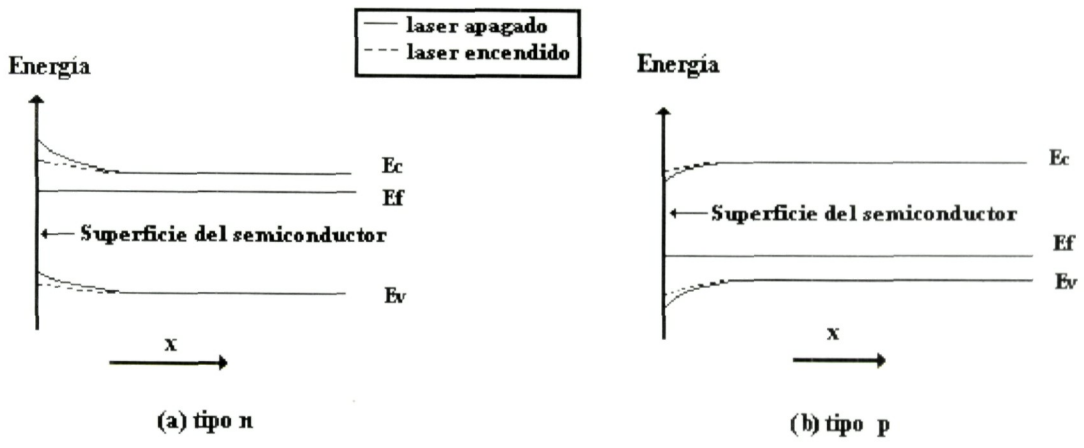


Fig. 1.4 Modelo del haz modulador sobre la barrera de potencial superficial de un semiconductor (a) tipo n y (b) tipo p .

CAPITULO 2

MONTAJE EXPERIMENTAL

Dado que las propiedades físicas de las películas de ZnSe/GaAs estudiadas en el presente trabajo fueron derivadas de espectros de fotorreflectancia hacemos en este capítulo una revisión de la metodología experimental de esta técnica espectroscópica.

Los espectros de Fotorreflectancia fueron obtenidos haciendo incidir un rayo laser y luz monocromática sobre la superficie de la muestra bajo estudio. El objetivo es el de medir los cambios de reflectividad a medida que varía la longitud de onda de la luz proveniente del monocromador. El laser tiene la función de modular (cambiar en forma periódica controlada) las propiedades ópticas del material, muy en particular su reflectancia. Cabe destacar que la línea de emisión del laser empleado debe ser tal que posea la energía necesaria para permitir que los electrones en la banda de valencia pasen a la banda de conducción del material bajo estudio, que en nuestro caso es el GaAs al que se le ha colocado una capa de ZnSe.

La muestra se fija sobre un soporte formando un ángulo de 45° con respecto a la normal. Es excitada con un laser He-Cd (LICONIX 4300 que emite en el ultravioleta cercano en 325 nm), para la modulación de la superficie de ZnSe, en tanto que para los espectros de la interfase se usó un laser He-Ne (UNIPHASE mod. 1135, 20 mV en su línea de emisión 632.8 nm), dado que el ZnSe es transparente a radiación de esta longitud de onda.

El arreglo experimental empleado para las mediciones de FR se indica en el diagrama de bloques de la Fig.2.1.

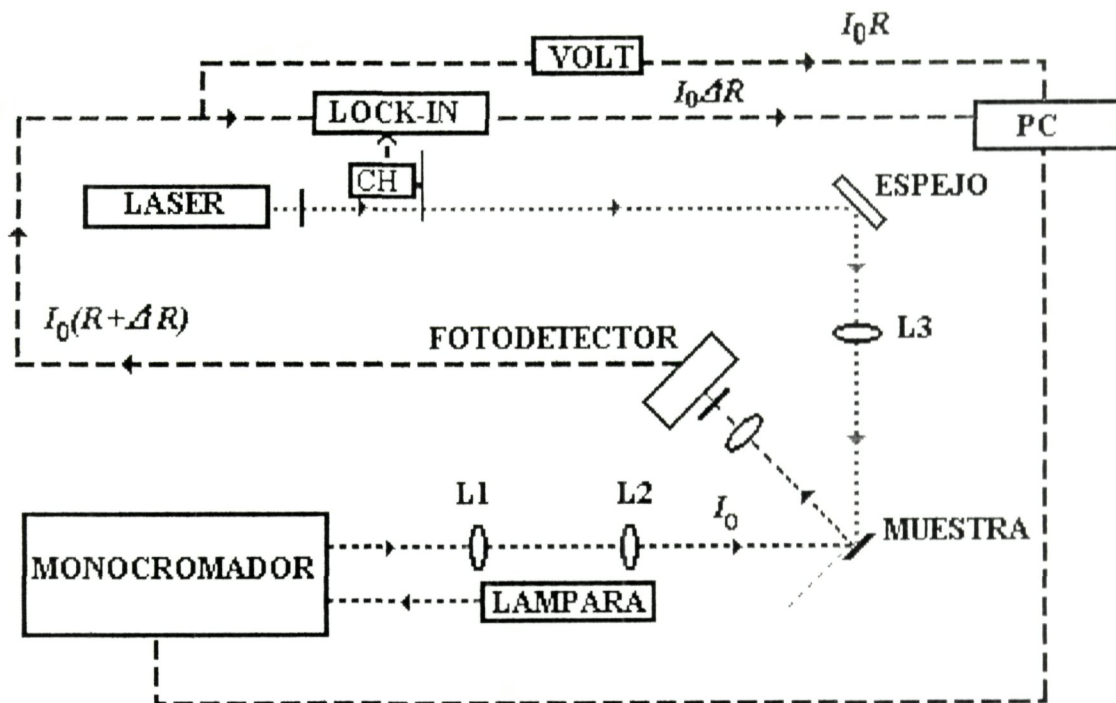


Fig. 2.1 Diagrama del arreglo experimental para mediciones de FR

El laser produce el haz de modulación que pasará a través de un filtro interferencial que evita el paso de cualquier haz de luz espuria con λ diferente a la del laser. Posteriormente su paso es obstruido periódicamente mediante un chopper (PRINCETON APPLIED RESEARCH mod. 125 A) de 168 Hz de frecuencia. La función de este chopper es producir simultáneamente una señal electrónica de la misma frecuencia, que se alimenta al amplificador Lock-In. El Lock-In utiliza esta señal para fijar una banda estrecha de amplificación únicamente alrededor de esta frecuencia. Este haz de modulación incide en un espejo que lo reflejará en dirección a la muestra.

Se utiliza además, una lámpara de Xenón (80 W) para los espectros reflectancia correspondientes a la interface y superficie de la muestra en tanto que para los del GaAs se empleó una de Tungsteno (250 W). Esta lámpara emite luz blanca hacia el monocromador (SCIENCETECH 9040 HR de 0.5 m. de distancia focal) el cuál la descompone en todo el espectro sintonizando la longitud de onda λ que deseamos incida en la muestra, para ver la reflectancia a esta longitud de onda. El haz proveniente del monocromador se colecta por dos lentes quienes garantizan su convergencia en la superficie de la muestra de tal forma que

ambos haces (el del laser y el de la lámpara) coincidan. Así solo se obtiene reflectividad de la zona bajo modulación.

Se empleó un detector de luz, que es un fotodiodo UDT UV555 de Si, con una superficie activa de 1 cm², enfrente de la muestra. Para evitar la radiación dispersada del laser se interpuso un filtro pasa largos LP 385 para el caso de la superficie y el pasalargos LP 695 para el estudio del GaAs en la interfase y la espalda del sustrato, en cada caso a la entrada del detector. Esto con el objetivo evitar la radiación dispersada del laser que provocaría ruido en la señal producida por el detector, y así poder analizar, por arriba de la longitud de onda de emisión del laser solo la luz reflejada por la muestra.

La intensidad de la señal que recibe el detector es $I_0R + I_0\Delta R$, con I_0 la intensidad del haz incidente, R es la reflectancia de la muestra y el segundo sumando son los cambios de reflectividad ΔR . Esta última contribución representa la variación en la reflectividad de la muestra al ser iluminada periódicamente por el haz del laser, el cual es interrumpido periódicamente por el chopper. Esta señal es enviada al Lock-in (STANFORD RESEARCH SYSTEMS Inc. mod. SR510) el cuál amplifica solo la señal con los cambios de reflectividad específicamente $I_0\Delta R$ (R es una señal de DC) ya que es de la misma frecuencia electrónica que la señal de referencia. El voltaje de corriente directa del detector, proporcional a I_0R se monitorea con un voltímetro digital (KEITHLEY, 199 System DMM/SCANNER).

Los valores de I_0R y $I_0\Delta R$, para cada longitud de onda seleccionada por el monocromador, llegan al sistema de cómputo (ACER, mod. 11205X) que se encarga de realizar la división entre ellas y hallar el cociente que nos interesa: $\Delta R/R$, registra los datos y los grafica. Con la finalidad de encontrar la señal para el E_0 se trabajó en la región espectral de 7800 a 9800 Å para la interfase del GaAs y mediciones en la espalda de este sustrato y de 4380 a 4900 Å para la superficie de ZnSe.

Para los espectros medidos con control de temperatura se colocó la muestra en un dedo frío refrigerado por un sistema APD CRYOGENICS mod. HC-2D. Para medir a bajas

temperatura se requiere evitar la condensación de moléculas de agua sobre la muestra evitándose la correcta incidencia de los haces de luz sobre la superficie de la misma por lo cuál se hace vacío dentro de la cabeza del refrigerador, empleando un sistema de vacío (LEYBOLD PT50) con un rango de presiones de 10^3 mBar \rightarrow 10^{-3} mBar. El rango de temperaturas en el cuál se trabajó fué de 10 a 300 K con un incremento de 10 en 10 K. Para ello la temperatura es controlada con un dispositivo SCIENTIFIC INSTRUMENTS Inc. mod. 9600-5, y un termopar de Au(0.07%Fe)-Constantano, que se encuentra conectado en el dedo frío dentro de la cabeza del refrigerador.

Las muestras analizadas y algunas de sus características se encuentran resumidas en la siguiente tabla:

Número de muestra	Espesor (Micras)	Temperatura de crecimiento
No. 1	1.05	300 °C
No. 27	1.2	325 °C
No. 33	0.1	300 °C
No. 36	0.1	325 °C
No. 41	0.1	285 °C

Debe hacerse notar que a mayor parte del análisis se llevó a efecto sobre la muestra No. 1.

CAPITULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presenta un estudio por fotorreflectancia de varias películas de ZnSe crecidas sobre substratos de GaAs(100) por la técnica de haces moleculares, que denotaremos como ZnSe/GaAs(100). Se escogió una de estas películas, de 1.05μ de espesor, para efectuar un estudio de esfuerzos existentes sobre el GaAs en la interfase, los cuales sorprendentemente se manifestaron claramente en los espectros de fotorreflectancia. Se examinaron espectros de FR en el rango de temperatura de 10 a 300 K, con el propósito de determinar el cambio de los esfuerzos presentes en esta interfase. Se analizó la posible relación de éstos con los cambios de los parámetros de red producidos por las variaciones en la temperatura. Se analizó si los cambios esperables en deformación fraccional (strain) predecibles por la diferencia de coeficientes de dilatación (expansión) lineal térmica entre el ZnSe y el GaAs explican los resultados observados [OHK88], [YAO87]. Esto sucedería cuando sus redes atómicas tiendan a desajustarse del valor común de constante de red, al estar forzadas las dos redes a formar arreglos atómicos coherentes en la interfase, debido a la diferencia en coeficientes de expansión térmica a la temperatura observada. Se discute al respecto al final de este capítulo.

Se hicieron mediciones en diferentes regiones espectrales y estos consistieron en: **espectros del GaAs en la interfase**, tomados a través del ZnSe; **espectros de GaAs**, medidos por la espalda de la muestra para referencia (para lo cuál ésta se pulió previamente); y **espectros**

de ZnSe o de la superficie de la película. Los espectros se midieron en la región espectral de la brecha fundamental de energía E_0 , para ambos compuestos: GaAs y ZnSe. En el análisis se mostrarán ajustes al modelo teórico de campo bajo descrito en el Capítulo 1, ecuaciones (1-5), (1-14) para algunos espectros experimentales de las zonas bajo estudio. En éstos se resalta la forma y la posición energética de los espectros.

El ZnSe de la superficie muestra señales relativamente complejas, indicativos de la presencia de varios posibles agentes físicos como responsables de los espectros de FR observados. En esta situación fue imperativo efectuar un estudio de reflectancia estándar, que se anexa en este capítulo, para verificar que la complejidad en la señal obtenida en FR no proviene de franjas de interferencia producidas por el paralelismo esperado normalmente entre las dos caras de la película epitaxial crecida. Toda discusión está basada en resultados extraídos de los ajustes proporcionados por la teoría de FR descrita anteriormente a los espectros experimentalmente observados.

Como parte del análisis se incluye una tabla conteniendo los valores correspondientes de los coeficientes de expansión térmica para el rango de temperaturas estudiado así como de las constantes de red del material en bulto tanto para el ZnSe como para el GaAs. Para éste último material se tuvieron que interpolar algunos de los coeficientes de expansión térmica para varias de las temperaturas usadas.

También se incluye una gráfica donde es posible visualizar el efecto de la deformación de la constante de red del GaAs paralela a la interfase, derivada de los resultados experimentales, comparándola con la constante en bulto del GaAs. También se muestra la variación con la temperatura de la constante de red perpendicular a la interfase derivada de los resultados experimentales, tanto para el ZnSe, como para el GaAs. Por último se agrega la gráfica de la deformación fraccional contra temperatura comparando el valor experimental con el calculado teóricamente.

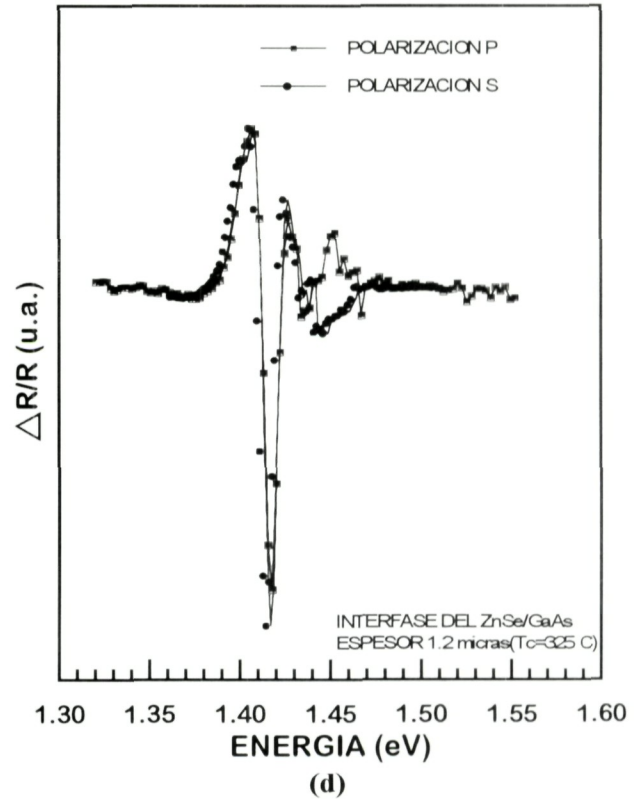
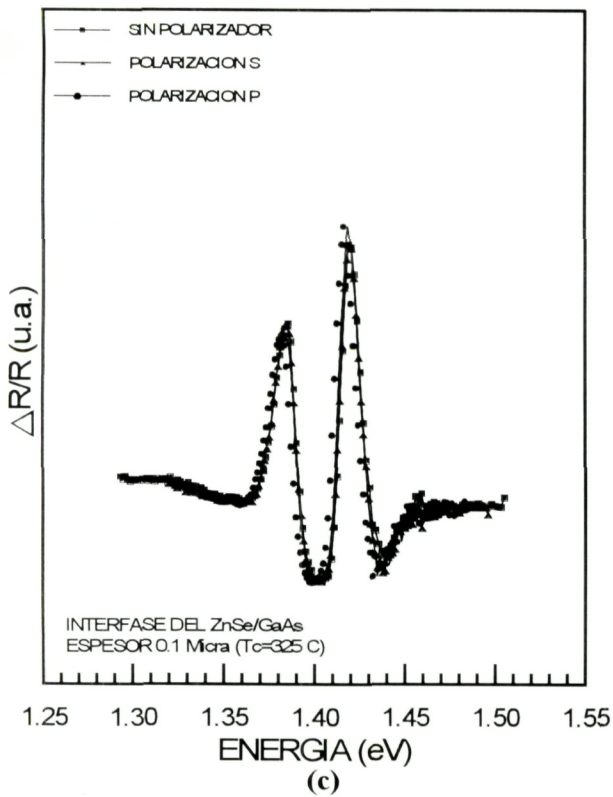
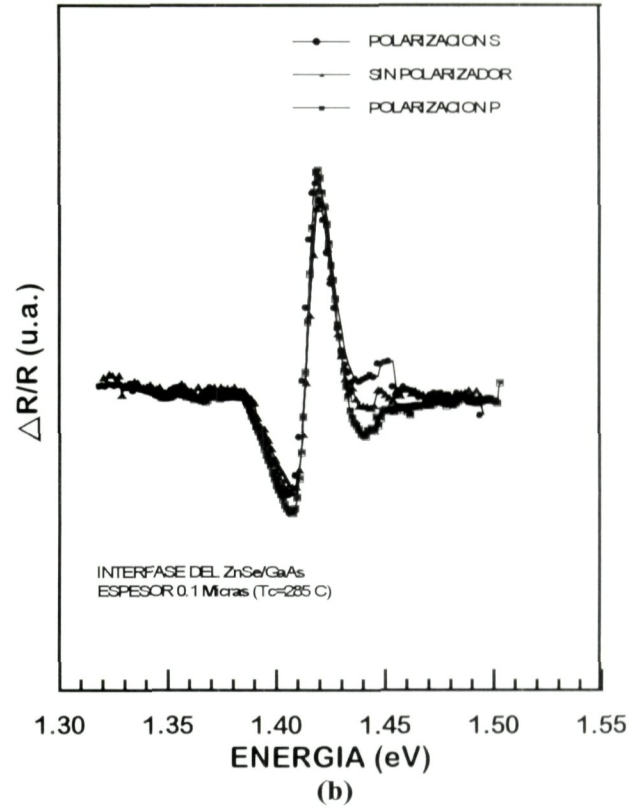
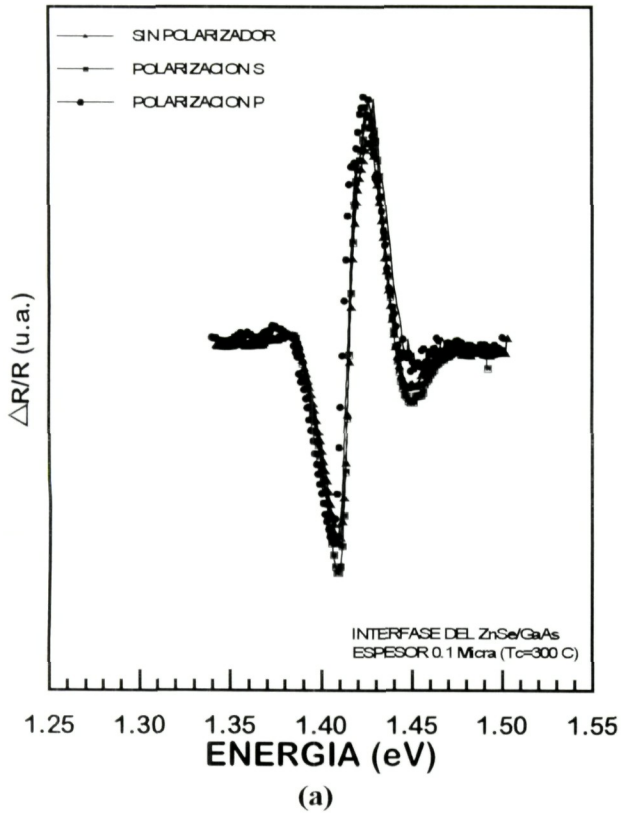


Fig.3.1 Espectros de FR con polarizadores a temperatura ambiente para la interfase de películas de ZnSe/GaAs

3.1 Espectros de Fotorreflectancia

3.1 a) Fotorreflectancia del GaAs en la interfase.

En la Fig. 3.1 se muestran las señales de fotorreflectancia del GaAs de los substratos de 4 películas de ZnSe/GaAs. Estas películas se crecieron a 300 °C, 285 °C, 325 °C y 325 °C, figuras 3.1a, 3.1b, 3.1c y 3.1d, respectivamente. Tienen espesores de 0.1 μ, 0.1 μ, 0.1 μ y 1.2 μ, respectivamente. En la figura 3.2 se muestra una ampliación de señales similares de una quinta muestra crecida a 300 °C y 1.05 μ de espesor. En las gráficas se aprecia que se efectuaron mediciones con polarización p o π , donde el campo eléctrico posee una componente perpendicular a la superficie de la película ($E \parallel [100]$); y polarización s o σ , con polarización totalmente paralela a la superficie de la película ($E \perp [100]$).

En la Fig. 3.2 se presentan los espectros amplificados de FR modulada correspondientes al GaAs en la interfase de la muestra de 1.05 μm de espesor, que fue una de dos primeras que estudiamos, en función de la energía del fotón incidente para temperaturas correspondientes a 10 K, 80 K, 180 K, 240 K y 300 K para de visualizar la evolución de la respuesta de la muestra en el rango de temperatura bajo estudio. Como se menciona en el Cap. 2, la muestra se excita con la línea roja (632.8 nm) de un laser He-Ne con la finalidad de medir la interfase de la misma, estrictamente hablando el GaAs, ya que el ZnSe es transparente a esta radiación.

En el espectro a temperatura ambiente es muy claro la presencia de dos transiciones encimadas muy cercanas en energías. En los espectros mostrados debajo de 240 K la única manera de ajustar los resultados experimentales es asumiendo la presencia de estas dos transiciones separadas en energía, muy posiblemente sujetas a un gradiente de esfuerzos distribuidos hacia el interior del GaAs en la interfase, lo cual se manifiesta en ensanchamientos medios de las transiciones crecientes hacia bajas temperaturas. Este comportamiento contrasta con el fenómeno general en semiconductores de que el ensanchamiento medio decrece con

temperaturas decrecientes, al ser su origen físico la dispersión de los portadores en las bandas por la población presente de fonones longitudinales ópticos, la cual también es decreciente con temperaturas menores[MIL82].

Esta doble transición se origina en el rompimiento de la degeneración en la banda de valencia del GaAs en sus dos bandas componentes: la banda de huecos pesados (hh) y la de huecos ligeros (lh). Este rompimiento es característico de la presencia de esfuerzos. Las dos señales provienen de transiciones entre cada una de estas bandas y la de conducción. Se observa como es esperado un corrimiento de E_0 a energías más altas a medida que desciende la temperatura. Dado que el GaAs tiene constante de red menor que el ZnSe y si existe un esfuerzo presente en el GaAs como se observa de los espectros de FR se espera que el GaAs haya dilatado su red para acercarse a la del ZnSe que es la de mayor dimensión. Entonces decimos que en el GaAs existe un esfuerzo biaxial tensil. En este caso la señal de energía más baja corresponde al E_0 de la banda lh , mientras que la de la transición de más alta energía es la de hh , lo cual es plenamente evidente en las figuras 3.1b y 3.1d. donde claramente existe un gran desdoblamiento de las dos bandas de valencia. Para la 3.1a es claro que no existe esfuerzo presente alguno en esta interfase ya que no se ve desdoblamiento alguno. La Fig. 3.1c presenta una muy débil diferencia en los dos estados de polarización, justo en la transición de más alta energía, como corresponde igualmente a un esfuerzo biaxial presente de tipo tensil en el GaAs (en el caso de un esfuerzo biaxial compresivo se invierte el orden del arreglo energético de las bandas[POL68], [YAO87]).

De los experimentos en la Fig. 3.2 observamos que ambas bandas permanecen muy cercanas una de la otra a 300 K, aumentando ligeramente su separación con el descenso de la temperatura. La señal de FR en 1.387 eV (a 300 K) muestra un aumento de su parámetro de ancho de banda (Γ), variando éste de 17 a 38 meV cuando la temperatura baja de 300 K a 10 K, en tanto que la oscilación asociada a 1.408 eV (también a 300 K) presenta una variación muy pequeña en el Γ asociado. En contraste, esta última transición manifiesta un aumento monótonico en su intensidad con temperaturas decrecientes en comparación con la transición de más baja energía.

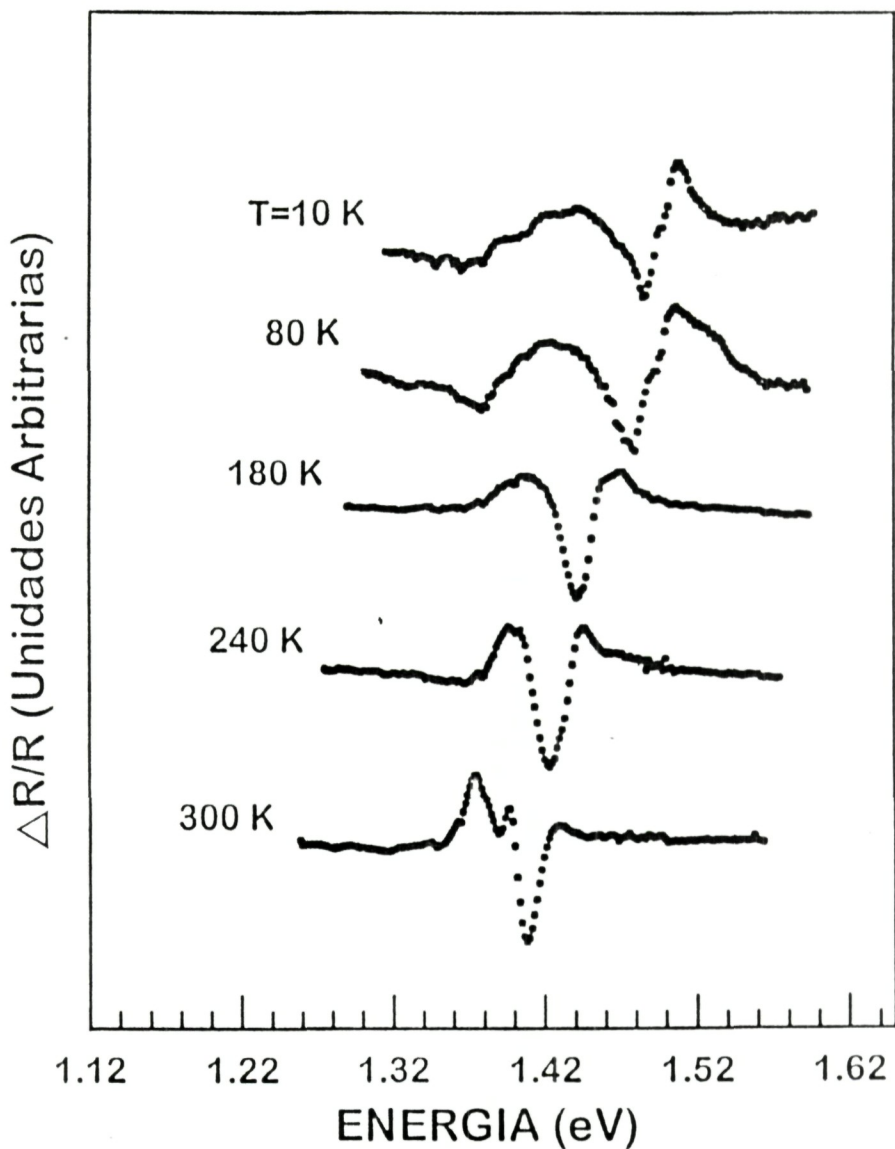


Fig. 3.2. Espectros de FR a bajas temperaturas para la interfase de ZnSe/GaAs(100)

En la Fig. 3.2, así como en las Figs. 3.3 y 3.4 el cero de la intensidad $\Delta R/R$ de cada espectro se ha desplazado del original para poder visualizar mejor la evolución de los espectros con la variación de la temperatura, de no haber sido así, las señales hubiesen estado traslapadas impidiendo observar su evolución.

Cabe destacar que el ruido de fondo fué mínimo para espectros arriba de 90 K, por lo cuál fué posible obtener señales relativamente limpias, i.e. con buena razón señal a ruido (50:1 o mayor). En casos donde esto no fué así se repitieron las mediciones, para lo cual se procedía a mejorar la alineación. Para espectros observados debajo de 90 K la fotoluminiscencia del material empieza a ser muy apreciable, lo cual da una señal de fondo con un ruido fotónico no eliminable que se sobrepone a los espectros y degrada en mayor o menor grado los espectros de FR.

3.1.b Fotorreflectancia del GaAs por la espalda del substrato.

Para tener una comparación se midieron espectros del substrato de GaAs por la espalda, para contar con la señal del mismo material libre de esfuerzos a las mismas temperaturas. Algunos de estos espectros son presentados en la Fig. 3.3, la cuál muestra la evolución de la señal con la variación de la temperatura.

En ellos se percibe similarmente un corrimiento de E_0 hacia altas energías a medida que las temperaturas decrecen. Además, ahora en contraste y como es normal en todo semiconductor libre de esfuerzos,[MIL82] el parámetro de ensanchamiento de banda disminuyó de 13 a 6.6 meV desde los 300 a los 10 K. En cada uno de ellos está presente un nivel de ruido ligeramente superior proveniente de la lámpara de Tungsteno empleada como fuente de radiación.

Comparando las figuras 3.2 y 3.3 destaca lo siguiente: ambas son respuestas de FR del mismo material y más aún de la misma muestra. Lo que difiere es que una señal es de la superficie del GaAs en la interfase cubierta con la capa epitaxial de ZnSe y la otra es del GaAs libre. Las diferencias deben entonces ser atribuídas a los esfuerzos existentes entre el ZnSe y del GaAs en contacto íntimo. Una situación análoga debe de existir para las películas de las figuras 3.1b, 3.1c y 3.1d.

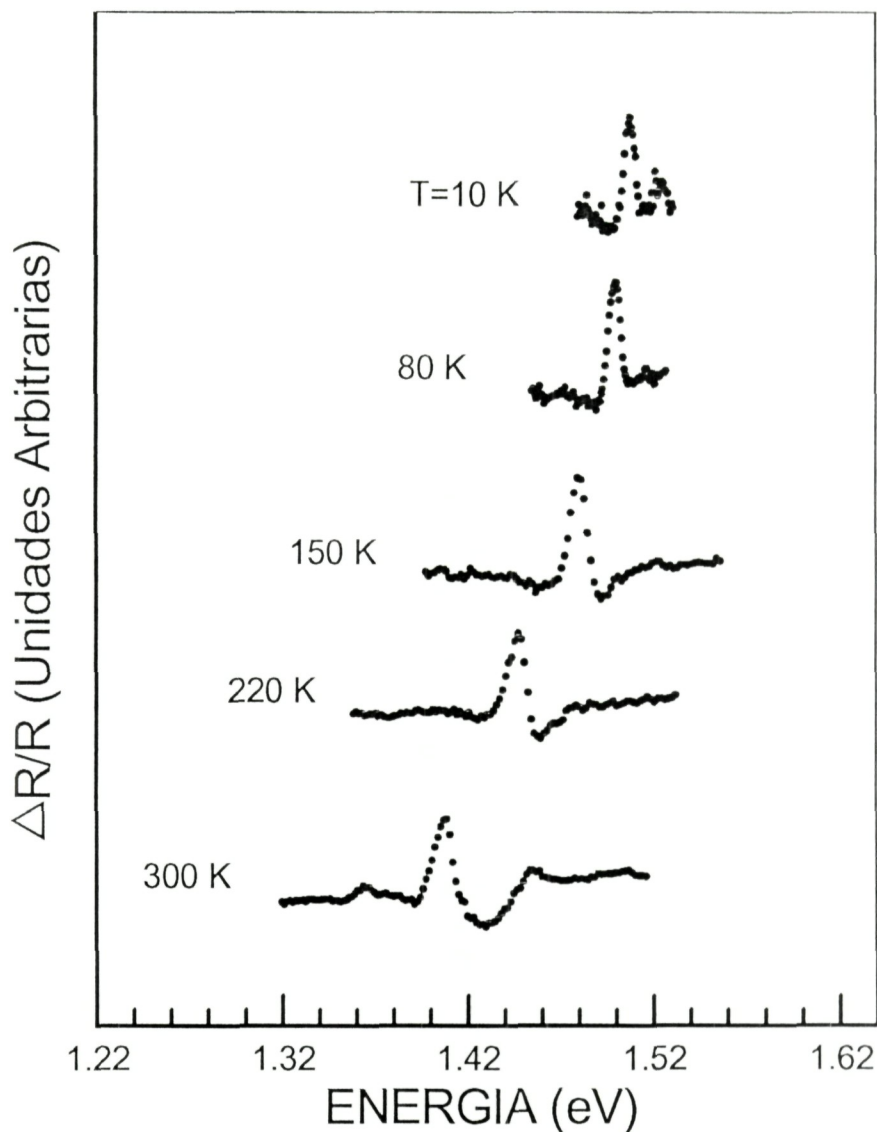


Fig. 3.3. Espectros de FR a bajas temperaturas para la espalda de ZnSe/GaAs(100)

3.1.c Fotorreflectancia del ZnSe.

De manera análoga se presentan en la Fig. 3.4a, b, c, d espectros de FR de la superficie del ZnSe/GaAs para películas de espesores 0.1μ , 0.1μ , 0.1μ , 1.2μ crecidas a 300°C , 285°C , 325°C y 325°C respectivamente. Los espectros se midieron empleando un laser He-Cd, a diferencia del He-Ne empleado para los espectros del GaAs. En la Fig. 3.5 se presentan

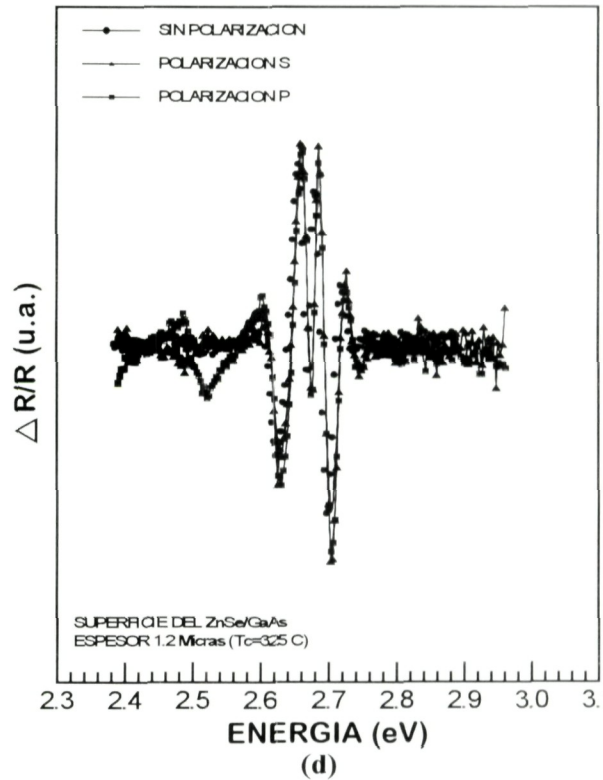
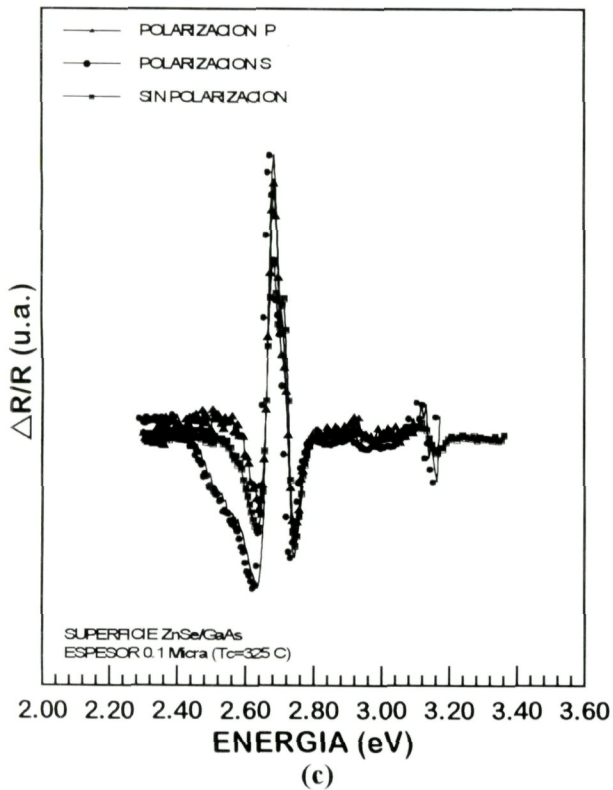
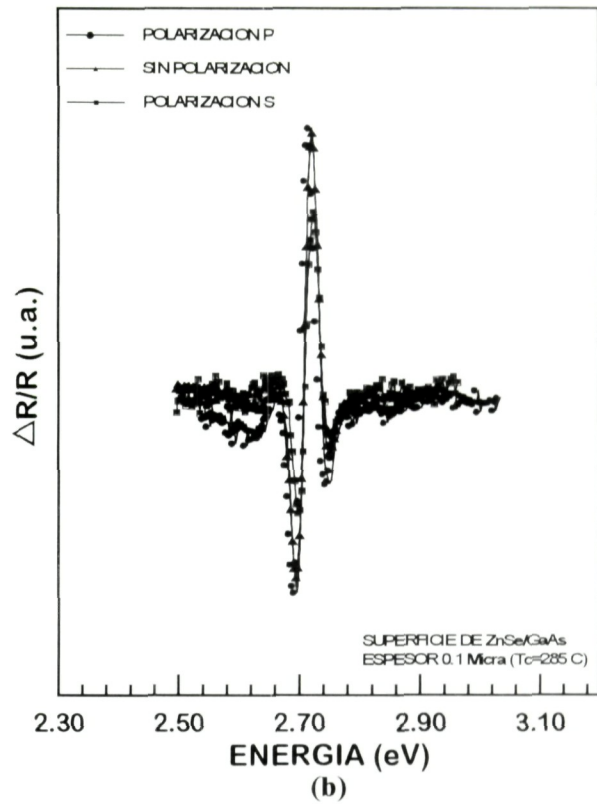
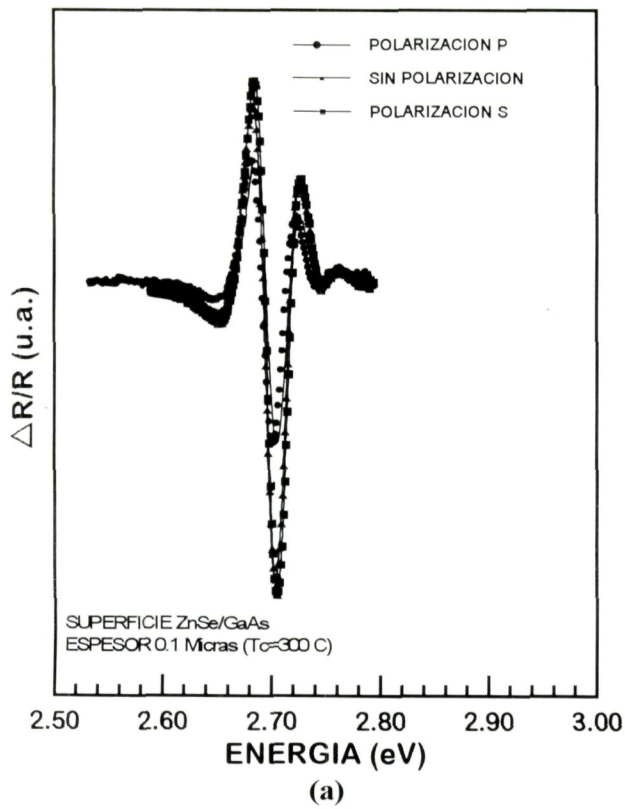


Fig. 3.4 Espectros de FR con polarizadores a temperatura ambiente para la superficie de películas de Znse/GaAs

espectros de FR a diversas temperaturas para la superficie de la película de 1.05μ de espesor. De nuevo se observa en ésta Fig. el mismo desplazamiento del gap fundamental con temperaturas decrecientes, pero ahora del ZnSe. Presentándose espectros de FR más complejos. Las evidencias presentadas en este trabajo indican 3 transiciones, lo que requiere un estudio más detallado.

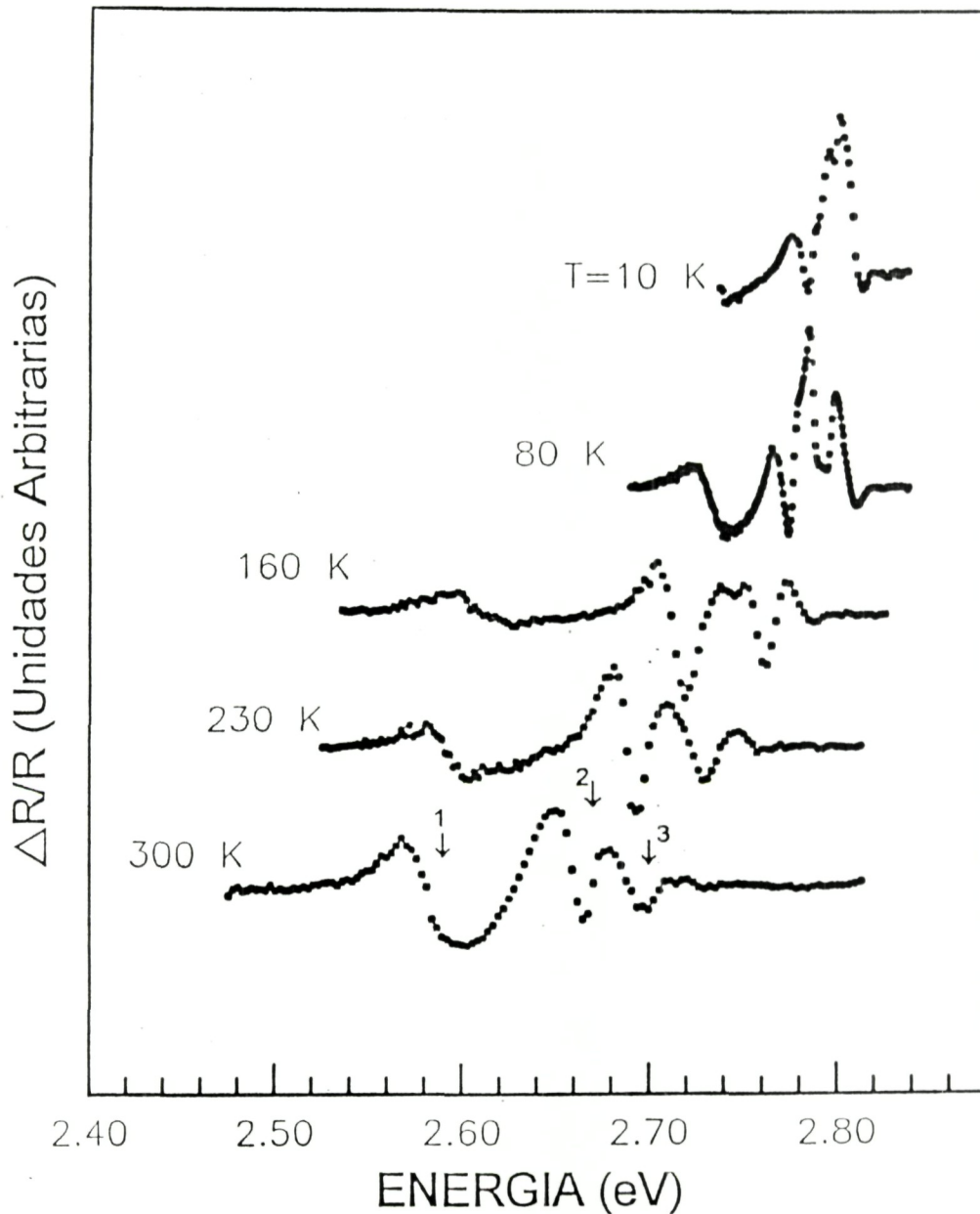


Fig. 3.5. Espectros de FR a bajas temperaturas para la superficie de ZnSe/GaAs(100)

Discusión

Ya que la película de ZnSe analizada ha excedido el espesor crítico que es de 0.15μ , se espera que la región encima de este espesor se encuentre relajada, es decir libre de tensiones. Yao *et. al.* [YAO87] hace mención del hecho que cuando el espesor de la película alcanza 1μ , la constante de red perpendicular a la heterointerfase llega a ser más pequeño que el del ZnSe en bulto para películas más gruesas que 1μ , *i. e.* que la epicapa de ZnSe sufre un esfuerzo bidimensional tensil. Por otro lado, la zona del ZnSe cercana a la interfase con el GaAs y debajo del espesor crítico se sabe que está fuertemente tensionada, siendo éste esfuerzo de tipo compresivo. En consecuencia, la señal de FR generada en esta zona debe mostrar el rompimiento en las dos bandas de valencia discutido anteriormente y mostrar entonces dos transiciones.

Debido a la complejidad de la señal obtenida se realizaron mediciones de FR a temperatura ambiente empleando polarizadores, estos resultados se muestran en la Fig. 3.6. Como se cita en el capítulo 1 las transiciones originadas de esfuerzos son sensibles a polarización y además aquellas transiciones entre las bandas de *hh* y *lh* y la banda de conducción responden de manera diferente a las polarizaciones σ y π , lo cuál nos ayuda a determinar a que tipo de banda corresponde la transición de más baja energía en la Fig. 3.6 y con ello determinar el tipo de esfuerzo al que debemos hacer referencia. De esta discusión se desprende que, al actuar la polarización σ sobre la señal de más baja energía en ésta Fig. no se permite la transición entre *hh* y la banda de conducción. De la tabla 1.1 podemos concluir que las dos primeras transiciones en el espectro de la Fig. 3.6 corresponden: la primera a la transición $hh \leftrightarrow BC$ ya que se ve que es fuertemente sensible al estado de polarización de la luz. La siguiente transición en energía debe de ser la compañera $lh \leftrightarrow BC$ y por tanto estas dos señales son generadas por material sujeto a un esfuerzo de tipo compresivo atribuido a una zona cercana a la interfase.

No debemos descartar que ya que la película posee un espesor de 1.05μ exista en la superficie un esfuerzo de tipo tensil apenas perceptible con el uso de polarizadores suponiendo que las dos transiciones ahora generadas se encuentren tan cercanas en energía que no se perciben separadas en el espectro, pero que, ante la pequeña variación en su respuesta con la luz polarizada nos induce a pensar que pueden estar allí, como la transición de más alta energía.

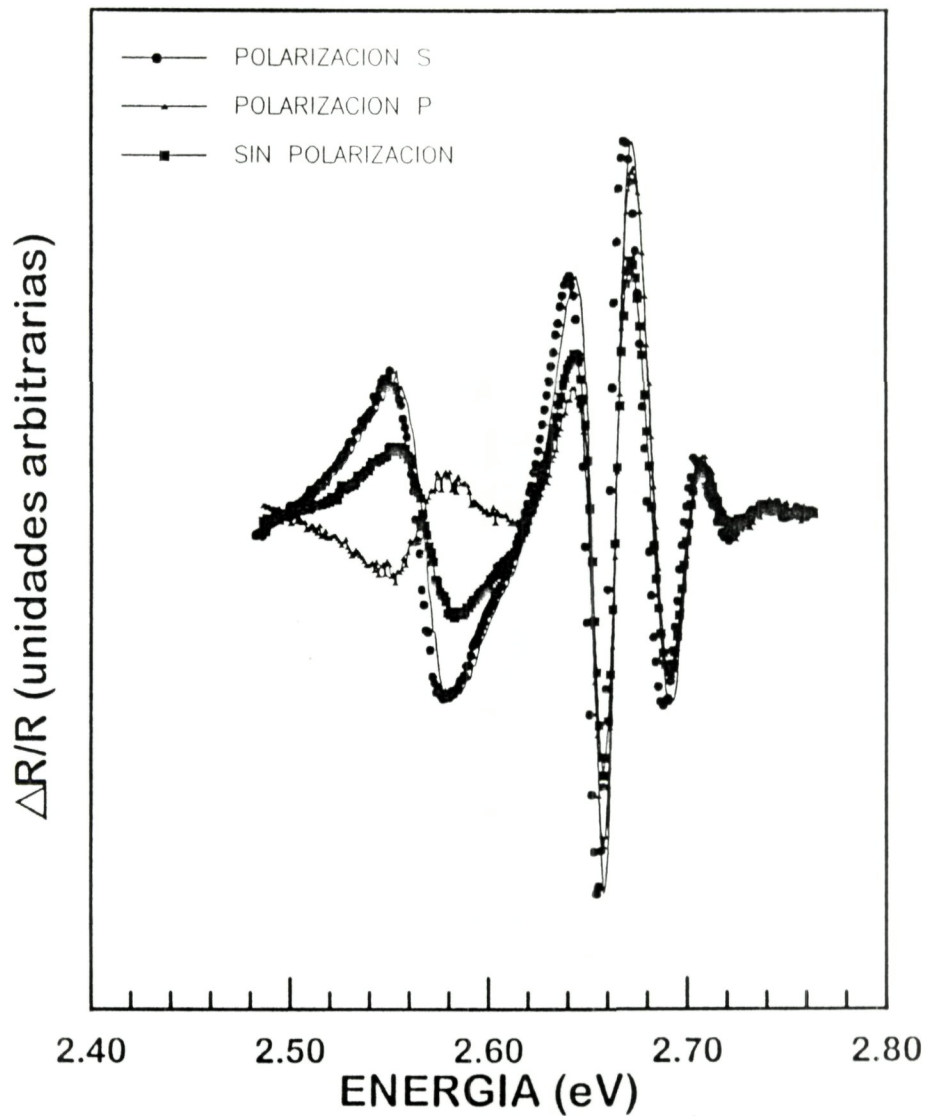


Fig. 3.6. FR a temperatura ambiente con polarizadores para el ZnSe

Existe aún otro argumento para poder confirmar la presencia de un esfuerzo compresivo en este espectro, y es el hecho que al incidir el haz de luz en la película, una parte

de él penetra al interior de la misma hasta llegar a la heterointerfase, donde el GaAs se comporta como un espejo y logra reflejarlo de tal manera que al llegar a la superficie y transmitirse al exterior, este haz salga con una intensidad diferente a la del haz reflejado por la superficie misma como puede verse en la Fig. 3.6.a.

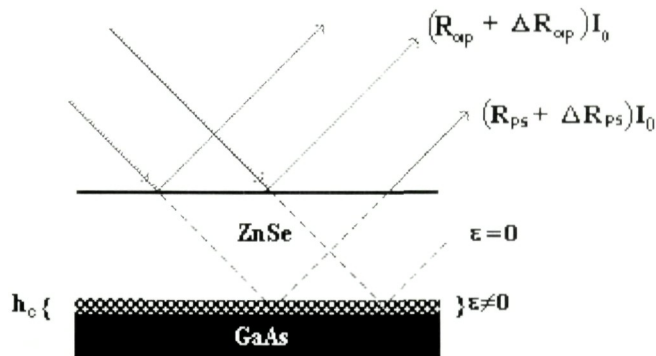


Fig. 3.6.a.

Dada este argumento pensamos que de las tres señales aquí observadas, dos corresponden a la zona tensionada debajo del espesor crítico, sometida a los esfuerzos compresivos anexos a la interfase; en tanto que la tercera señal, que es la de energía más alta, corresponde a la señal de la región casi no tensionada cercana a la superficie. Como se dedujo del experimento con polarizadores. Esto es posible dado que por debajo de la energía del umbral de transiciones E_0 del ZnSe el material es totalmente transparente a la luz y alcanza a iluminar toda la muestra. Para energías mayores a E_0 empieza a existir absorción de la luz incidente, pero la longitud de penetración es aún grande, del orden de 2μ para frecuencias cercanas a E_0 como son las que se utilizan en este trabajo[HOR77].

Como hemos discutido la transición de más baja energía, transición 1 en Fig. 3.6, corresponde a transiciones entre la banda de hh a la banda de conducción. Situación que proviene de una región del ZnSe sujeta a un esfuerzo de tipo compresivo tal como se espera cerca de la interfase. Lo ancho de esta transición es indicativo además de la existencia de un gradiente de esfuerzos en el ZnSe cerca de la interfase. Es sugerente mencionar aquí que en

las señales del GaAs tensionado se observó también que las transiciones de más baja energía tienen anchos 2 a 3 veces mayores que los de las transiciones de energías más altas.

Regresando a la Fig. 3.5, como puede observarse, la transición 1 se desplaza poco hacia altas energías a diferencia de las dos restantes que lo hacen rápidamente hacia energías más altas, a medida que desciende la temperatura. Esto es indicativo de que el material en la zona dentro del espesor crítico y en contacto con la interfase del GaAs el esfuerzo presente crece al disminuir la temperatura. Idéntico resultado se observa para el GaAs de esta misma interfase como lo discutimos en el análisis.

Cuando nos encontramos alrededor de los 160 K la transición 1 se atenúa considerablemente hasta desaparecer, y el número de transiciones aumenta observando que comienza a surgir una doble señal a partir de la transición 3 correspondiente a 2.726 eV (a 210 K), el cual se define a medida que la temperatura continúa descendiendo. De forma tal que a los 80 K es posible comparar la evolución de la transición 2 con la 1 que existía a 300 K, pues este sigue un comportamiento similar, esto es, se mantiene más alejado de las otras señales para luego desaparecer a muy bajas temperaturas.

Los espectros de FR fueron ajustados con la teoría desarrollada para la Electrorreflectancia modulada, válida en el límite de campo bajo, al final del capítulo se muestran algunos de esos ajustes. Así también los valores de E_g y Γ hallados a través del ajuste de tercera derivada para los espectros correspondientes a las 3 zonas analizadas se reportan al final del presente capítulo en las tablas 3-4, 3-5, 3-6 respectivamente. Cabe mencionar que en el caso del ZnSe, resultó por debajo de los 160 K, imposible realizar los ajustes teóricos de los espectros correspondientes, debido a las muchas oscilaciones presentes. Aún así se realizaron los ajustes para el intervalo de 300 a 100 K, pero considerando que para los espectros debajo de 200 K los ajustes no siempre reprodujeron formas de línea totalmente satisfactorias.

Con respecto a resultados experimentales, finalmente, se indica en la Fig. 3.7 el resultado del empleo de la técnica de reflectividad para observar posibles franjas de interferencia presentes en dos películas, una de las cuáles corresponde a la de ZnSe/GaAs de 1.05μ . De ella se desprende que en la película de ZnSe/GaAs analizada no presenta franjas de interferencia como si lo es el caso de la película de ZnSe/ZnTe/GaAs usada para referencia. Entonces las 3 señales observadas de FR si provienen de la estructura de bandas de la muestras. De no haber sido así, se hubiera presentado una situación altamente inconveniente pues el fenómeno de interferencia podría haber interferido con las oscilaciones características de FR. Esto hubiera dificultado la interpretación de las señales observadas.

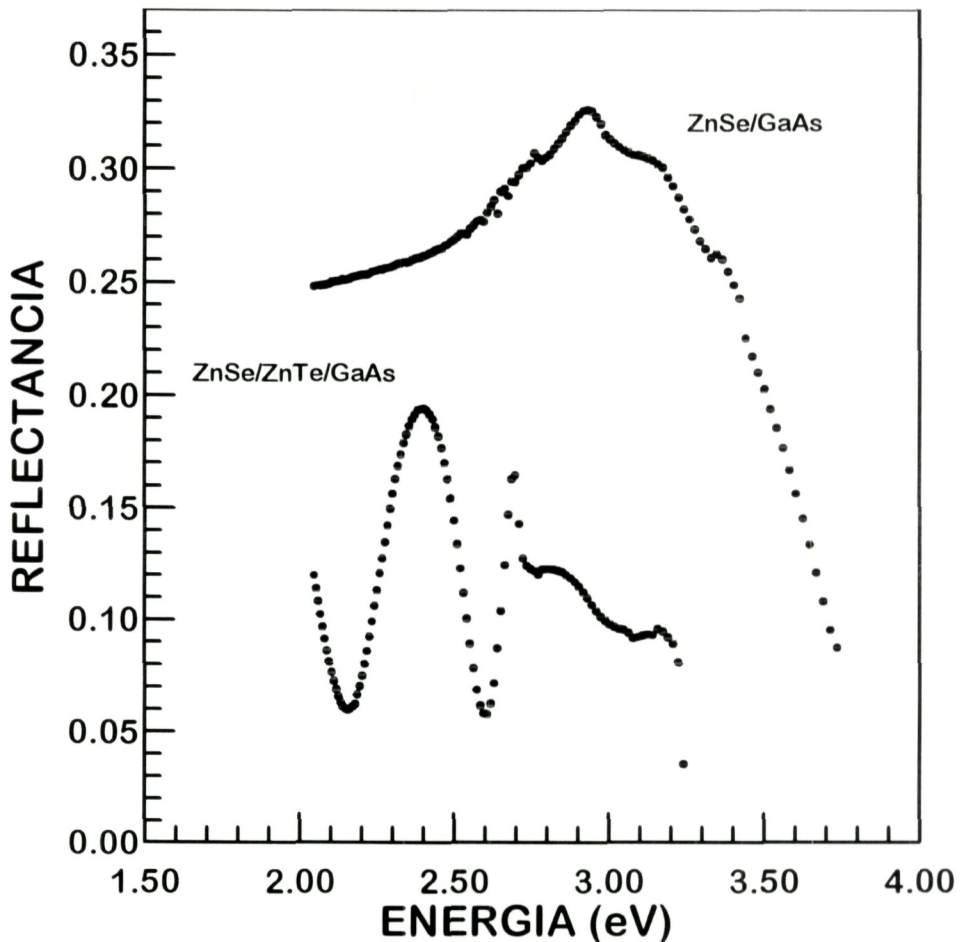


Fig. 3.7. Espectros de Reflectividad de dos películas

3.2 *Análisis*

Como parte de este análisis se realizan los cálculos necesarios para contar con los valores de la constante de red para el ZnSe así como para el GaAs en bulto. Estos fueron calculados a partir de datos reportados en la literatura [LAN82], [LAN87] del coeficiente de expansión térmica de tales materiales. Tales valores no están reportados con un espaciamiento en temperatura uniforme en el rango de temperatura bajo estudio. Para el caso del ZnSe se contaba con algunos valores en el intervalo de 5 a 140 K; se tenía además el valor correspondiente a 283 K así como el de 300, 313, 333 K, que fueron los que se tomaron para realizar los cálculos pertinentes.

En el caso del GaAs se tenían valores a partir de los 25 K sin mantener estos un espaciamiento uniforme de 5 K como nuestro estudio lo requería. A partir de estos datos y empleando la técnica de interpolación sustentada por la teoría estadística y análisis experimental, se calcularon los valores correspondientes a temperaturas espaciadas 5 K en el intervalo de interés de 5 a 300 K.

Los correspondientes valores de el coeficiente de expansión térmica (α) para el ZnSe y el GaAs son presentados en la tabla 3-1.

Con estos datos se procede a hallar la constante de red (a) en bulto para cada material mediante la expresión:

$$\alpha = \frac{1}{a} \left(\frac{\Delta a}{\Delta T} \right) \quad (3-1)$$

a través de un proceso iterativo inicializado con el valor conocido de a a 300 K y con un $\Delta T=10$ K. En la tabla 3-2 se presentan los valores para las constantes de red en bulto de ambos materiales y su variación con la temperatura.

T (°K)	α (10^5K^{-1})		T (°K)	α (10^5K^{-1})	
	ZnSe	GaAs		ZnSe	GaAs
5	0.00007*	-0.015	155	0.518	0.3893
10	0.00237*	-0.015	160	0.529	0.441
15	0.0143*	0.070	165	0.539	0.4421
20	0.0341*	0.0644	170	0.549	0.46*
25	0.0538*	-0.015*	175	0.558	0.4498
30	0.0668*	-0.0177	180	0.566	0.465*
35	0.0588	-0.0334	185	0.574	0.485*
40	0.0468	-0.0465	190	0.581	0.4389
45	0.0407	-0.0149	195	0.588	0.4457
50	0.0404	0.0142	200	0.594	0.4886
55	0.0458	-0.0123	205	0.600	0.5
60	0.057*	-0.0046	210	0.606	0.5
65	0.074*	0.0533	215	0.612	0.5082
70	0.13*	0.0852	220	0.617	0.4939
75	0.151*	0.082	225	0.622	0.4938
80	0.19*	0.117	230	0.627	0.5233
85	0.222*	0.175	235	0.632	0.544
90	0.26*	0.175*	240	0.637	0.5496
95	0.285	0.173	245	0.641	0.5453
100	0.31*	0.2*	250	0.646	0.5553
105	0.335	0.1947	255	0.651	0.5692
110	0.36*	0.26*	260	0.657	0.5632
115	0.386	0.293	265	0.662	0.5588
120	0.41*	0.281	270	0.668	0.5599
125	0.431	0.32*	275	0.674	0.565*
130	0.45*	0.3321	280	0.68	0.5713
135	0.466	0.3378	285	0.705	0.5747
140	0.48*	0.36*	290	0.746	0.578
145	0.4936	0.3847	295	0.769	0.5807
150	0.506	0.3782	300	0.775*	0.5832

TABLA 3-1 (*datos reportados en la literatura)

De los datos expuestos en la tabla 3-2 es posible apreciar el desacople en la constante de red entre ambos materiales (0.27 % a TA). El procedimiento seguido para el cálculo previo nos conduce a resultados que son compatibles con los hallados en la literatura[OHK88], donde para 12 K se reporta 5.6479 Å y 5.6623 Å, para el GaAs y el ZnSe respectivamente, en completa concordancia con los valores calculados correspondientes. Se aprecia una

diferencia entre las constantes de red de estos dos materiales de 0.016 Å a TA en tanto que a 5 K ésta es de 0.0145 Å.

T (°K)	a (Å)		T (°K)	a (Å)	
	ZnSe	GaAs		ZnSe	GaAs
5	5.6624	5.6479	155	5.642	5.6491
10	5.6624	5.6479	160	5.663	5.6492
15	5.6624	5.6479	165	5.664	5.6493
20	5.6624	5.6479	170	5.6646	5.6495
25	5.6624	5.6480	175	5.6648	5.6496
30	5.6624	5.6480	180	5.6649	5.6497
35	5.6624	5.6479	185	5.6651	5.6499
40	5.6624	5.6479	190	5.6653	5.6500
45	5.6625	5.6479	195	5.6654	5.6501
50	5.6625	5.6479	200	5.6656	5.6502
55	5.6625	5.6479	205	5.6658	5.6504
60	5.6625	5.6479	210	5.6659	5.6505
65	5.6625	5.6479	215	5.6661	5.6507
70	5.6625	5.6479	220	5.6663	5.6508
75	5.6626	5.6480	225	5.6664	5.6509
80	5.6626	5.6480	230	5.6666	5.6511
85	5.6627	5.6480	235	5.6668	5.6512
90	5.6627	5.6481	240	5.6670	5.6514
95	5.6628	5.6481	245	5.6672	5.6515
100	5.6629	5.6482	250	5.6674	5.6517
105	5.6630	5.6482	255	5.6675	5.6519
110	5.6631	5.6483	260	5.6677	5.6520
115	5.6632	5.6483	265	5.6679	5.6522
120	5.6633	5.6484	270	5.6681	5.6523
125	5.6634	5.6485	275	5.6683	5.6525
130	5.6635	5.6486	280	5.6685	5.6526
135	5.6636	5.6487	285	5.6687	5.6528
140	5.6638	5.6488	290	5.6689	5.6530
145	5.6639	5.6489	295	5.6691	5.6531
150	5.6640	5.6490	300	5.6693	5.6533

TABLA 3-2 Constantes de red en bulto para el ZnSe y GaAs

Debido al desacople en la constante de red de los materiales en bulto es necesario que el ZnSe sufra una compresión en el plano de la interfase y en su caso, el GaAs una expansión de tal forma que su constante de red paralela a la interfase, $a_{||}$, para hacer posible el crecimiento

epitaxial de la película en consideración. El ZnSe tiende a incrementar su constante de red perpendicular a la interfase a_{\perp} , para cambiar mediante una deformación elástica de una estructura cúbica a una tetragonal, el cuál es clasificado como un crecimiento pseudomórfico[SOU95]. Este desacoplamiento en la constante entre ambos materiales genera un esfuerzo biaxial de tipo compresivo para el ZnSe y como nosotros observamos por vez primera un esfuerzo biaxial de tipo tensil para el GaAs en el plano interfacial, que resulta evidente de la señal indicada en los espectros de FR correspondientes.

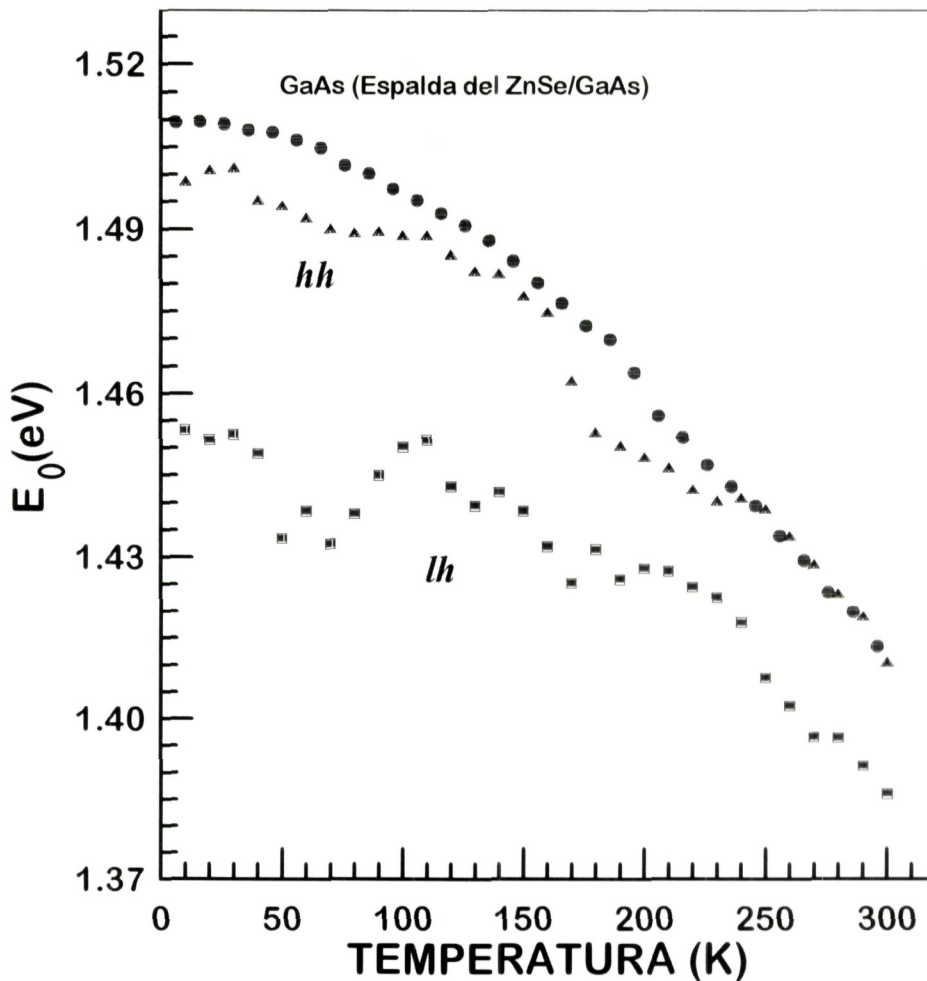


Fig. 3.8. Comparación de E_0 para el GaAs y para las bandas hh y lh

En la Fig. 3.8 se observa la variación con respecto a la temperatura de las posiciones energéticas de E_0 obtenidas a partir de los ajustes de los espectros del GaAs de la interfase, correspondiente a las bandas de hh y la de hl y su comparación con la obtenida en la señal de GaAs por la espalda del substrato. En ella se tiene que la banda lh posee un E_0 menor en comparación con el correspondiente al de la banda de hh , indicando con ésto que en la estructura de bandas del material, la banda de hl sube y la de lh baja con respecto a la BV. Como ya hemos discutido esto es característico de un esfuerzo biaxial de tipo tensil sufrido por el GaAs.

Tomando en cuenta que, en espectros de la interfase para temperaturas por debajo de los 250 K no hay certeza respecto a la existencia de las 2 oscilaciones debidas a transiciones entre $lh \leftrightarrow BC$, $hh \leftrightarrow BC$, solo los resultados en el intervalo de 250 K a 300 K, expuestos en esta gráfica, deben ser tomados en cuenta presentándose el resto de los datos como una evidencia de la realización de los ajustes en todo el intervalo bajo estudio, mismos que no fueron satisfactorios para bajas temperaturas como se muestran al final del capítulo.

Partiendo de esta aclaración, en los cálculos subsecuentes que dependen de la diferencia energética entre ambas bandas tendrán este mismo intervalo de validez. Con ayuda de las ecs. (1-2a, 1-2b), se encuentra la deformación fraccional, ε , de la red. Con ΔE como la diferencia energética entre las transiciones $hh \leftrightarrow BC$ y $lh \leftrightarrow BC$ determinada a partir de los ajustes de tercera derivada para los espectros de la interfase. Para el GaAs $b = -2 \text{ eV}$ en tanto que los valores correspondientes para las constantes elásticas C_{11} y C_{12} del GaAs se reportan en la tabla 3-3. De esta forma obtenemos la deformación fraccional, ε , presente en la interfase y su variación con la temperatura. Para esto fué necesario hallar previamente las constantes elásticas requeridas en el intervalo bajo estudio, ajustando los dos valores reportados (correspondientes a 300 y 10 K) mediante una línea recta.

Esta deformación fraccional se compara con la calculada a partir de las constantes de red de cada material en bulto, a_{bulto} , con ayuda de la ecuación (1-3a) en donde ε_{zz} está dada por la expresión [OHK88]:

$$\varepsilon_{zz} = (a_{\perp} - a_{\text{GaAs}}) / a_{\text{GaAs}} \quad (3-2)$$

El resultado de esta comparación a diferentes temperaturas se presenta en la Fig. 3.11. Se observa de la figura que solo desde aproximadamente 200 K la deformación fraccional ε medida sería explicable asumiendo que el GaAs se ha elongado en el plano paralelo a la interfase debido a la presencia del ZnSe crecido encima más aún si tomamos en cuenta la aclaración previa. Pero es totalmente inexplicable en este contexto las deformaciones observadas a temperaturas menores aún considerando las contracciones diferentes entre los dos materiales. Esto, y el hecho de que en el ZnSe en contacto con la interfase de GaAs se encuentra comprimido nos hace pensar que el origen físico de la deformación fraccional del GaAs se debe más probablemente a la interdifusión de Zn hacia el GaAs y de Ga hacia el ZnSe como ha sido reportado en la literatura. [KAS91].

T (°K)	ZnSe		T (°K)	GaAs	
	C ₁₁	C ₁₂		C ₁₁	C ₁₂ (*)
	(10 ¹¹ dyn/cm ²)			(10 ¹¹ dyn/cm ²)	
12	8.88	5.27	0	11.26	5.71
300	8.59	5.06	300	11.9	5.38

TABLA 3.3. Coeficientes de deformación elástica para ZnSe y el GaAs.

Dado que el GaAs está sometido a un esfuerzo biaxial de tipo tensil, habrá un aumento en su constante de red en el plano de la interfase, que llamamos también constante de red paralela a la interfase y denotada como $a_{||}$, y éste está dado por:

$$a_{||} = (1 + \varepsilon) a_{\text{bulto}} \quad (3-3)$$

En la Fig. 3.9 se hace una comparación de las constantes de red para el GaAs relajado y bajo el efecto de esfuerzos anexando además la gráfica correspondiente a la constante de red

del ZnSe en bulto, para propósito de comparación. En esta figura podemos observar que los valores experimentales de la constante de red del GaAs en el plano de la interfase, $a_{||}$, en nuestro rango de validez, *i.e.* de 250 K a 300 K tienden al valor de las constantes de red para el material en bulto del ZnSe correspondientes. Al comparar el valor de $a_{||}$ con la constante de red del GaAs para el material en bulto a 300 K mantienen una diferencia de 0.017 Å. Además, la constante de red teórica perpendicular a la interfase es menor a la del material en bulto para compensar el aumento en la constante de red en el plano de la interfase. Existe un decremento de 0.0055 Å en esta a_{\perp} a medida que la temperatura desciende de los 300 a los 10 K.

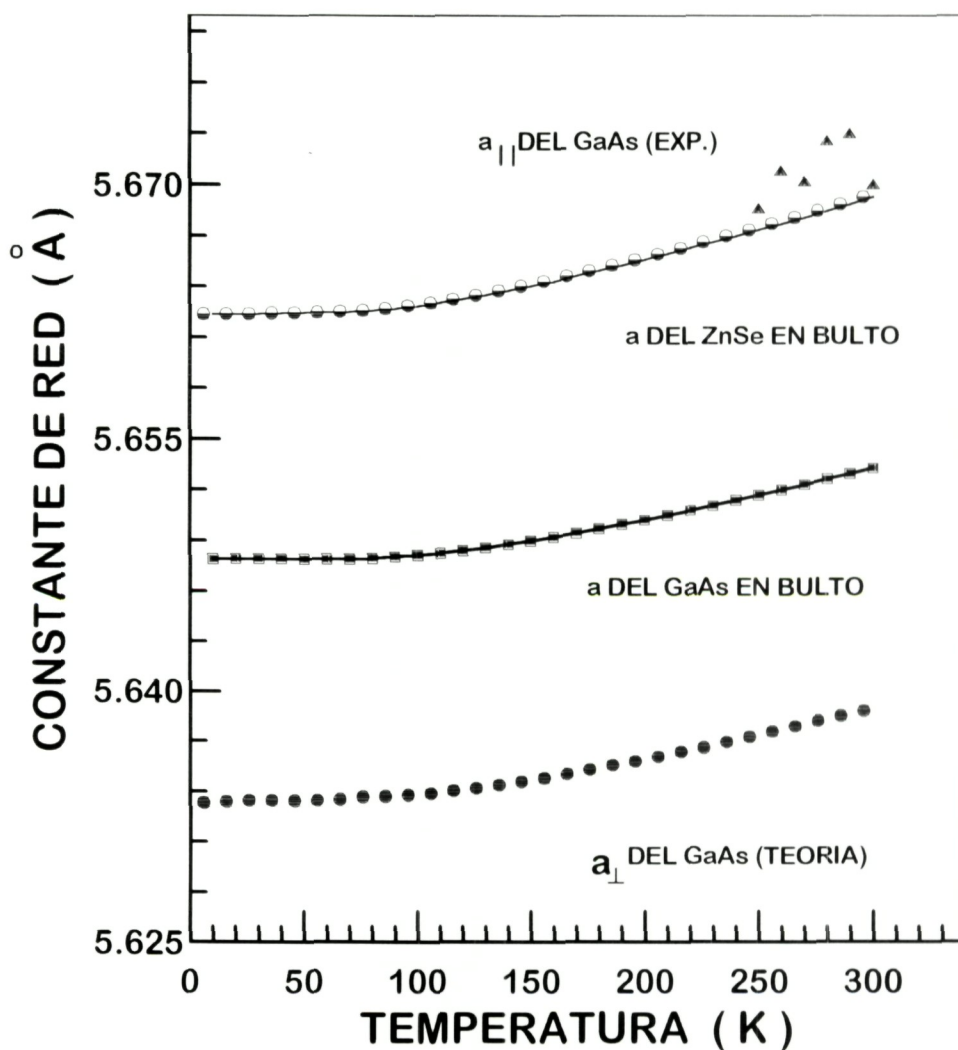


Fig. 3.9. Comparación de las constantes de red para el GaAs

La a_{\perp} para capas de ZnSe crecidas en substratos de GaAs está dada teóricamente por [OHK88] la expresión:

$$a_n = a_{GaAs} + \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} (a_{bulto} - a_{GaAs}) \quad (3-4)$$

donde a_{bulto} corresponde a la constante de red del ZnSe en bulto y las constantes elásticas son las correspondientes al ZnSe. Se procedió entonces a calcular los valores de la a_{\perp} y su variación esperada con la temperatura. Este mismo cálculo se lleva a efecto para el GaAs sustituyendo los valores correspondientes para las constantes elásticas así como intercambiar las constantes de red.

En la Fig. 3.10 se presenta la variación predicha por la teoría con la temperatura de la a_{\perp} a la interfase de la constante de red del ZnSe cuando este se encuentra bajo la influencia de esfuerzos debido al crecimiento epitaxial, teniéndose un decremento en el intervalo de 10 a 300 K de 0.0086 Å.

Al comparar las a_{\perp} para ambos materiales se observan una diferencia de 0.0464 Å a 10 K en tanto que a 300 K la diferencia es de 0.0495 Å. Lo que está ocurriendo es que a medida que nos alejamos más de la temperatura de crecimiento, la a_{\perp} de ambos adquiere valores más pequeños.

El valor teórico hallado por nosotros de la a_{\perp} para el ZnSe a 300 K fué de 5.6883 Å que al compararse con el valor reportado por Ohwaha de 5.688 Å acorde con el que él encuentra experimentalmente, esto es, 5.687 Å [OHK88].

Es notable la influencia de la contracción térmica diferencial en los parámetros de red para capas de ZnSe de espesor mayor a 1 μ , a la temperatura de crecimiento, el parámetro de

red para regiones lejanas a la interfase tendría el valor en bulto. Enfriando por abajo de la temperatura de crecimiento, el cambio de $a_{||}$ estaría fijado en el del parámetro de red del GaAs. Siguiendo a Ohkawa podemos intercambiar a_{GaAs} por el $a_{||}$ obtenido de nuestros experimentos a través del parámetro de deformación fraccional ε derivado de la FR i.e. sustituyendo la ec. (3-3) en la (3-4)[OHK88].

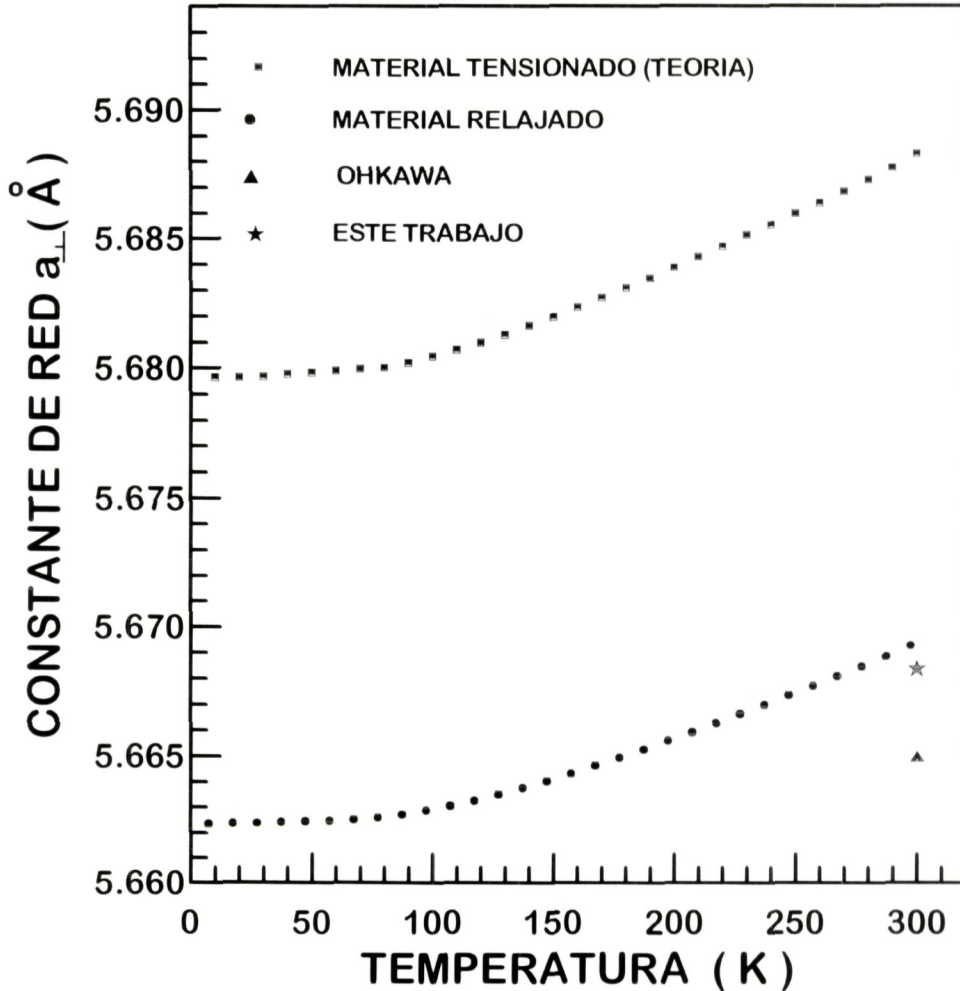


Fig. 3.10. Constante de red perpendicular a la interfase para el ZnSe

Hallamos de nuestro experimento para el ZnSe el valor de $a_{||} = 5.6701 \text{ \AA}$, a temperatura ambiente. Ohkawa reporta para capas “gruesas” del ZnSe/GaAs un valor experimental determinado con rayos X de $a_{||}(300 \text{ K}) = 5.674 \text{ \AA}$ en buena concordancia con nuestro valor para el mismo parámetro. El obtiene una valor teórico en el ZnSe para

$a_1(300\text{K})=5.665 \text{ \AA}$, y un valor experimental de 5.667 \AA . En esta tesis reportamos un valor de $a_1(300 \text{ K})=5.6684 \text{ \AA}$ derivado igualmente de la determinación del parámetro de deformación fraccional ε , de nuevo derivado de la FR; valor en completa concordancia con sus resultados.

Por último, en la Fig 3.11 se presenta la variación de la deformación fraccional del GaAs en la interfase medida a partir de los datos experimentales, con respecto a la temperatura, comparando con la deformación fraccional calculada con datos reportados en la literatura de las constantes de red en bulto del GaAs y del ZnSe y mediante la ec. (3-2).

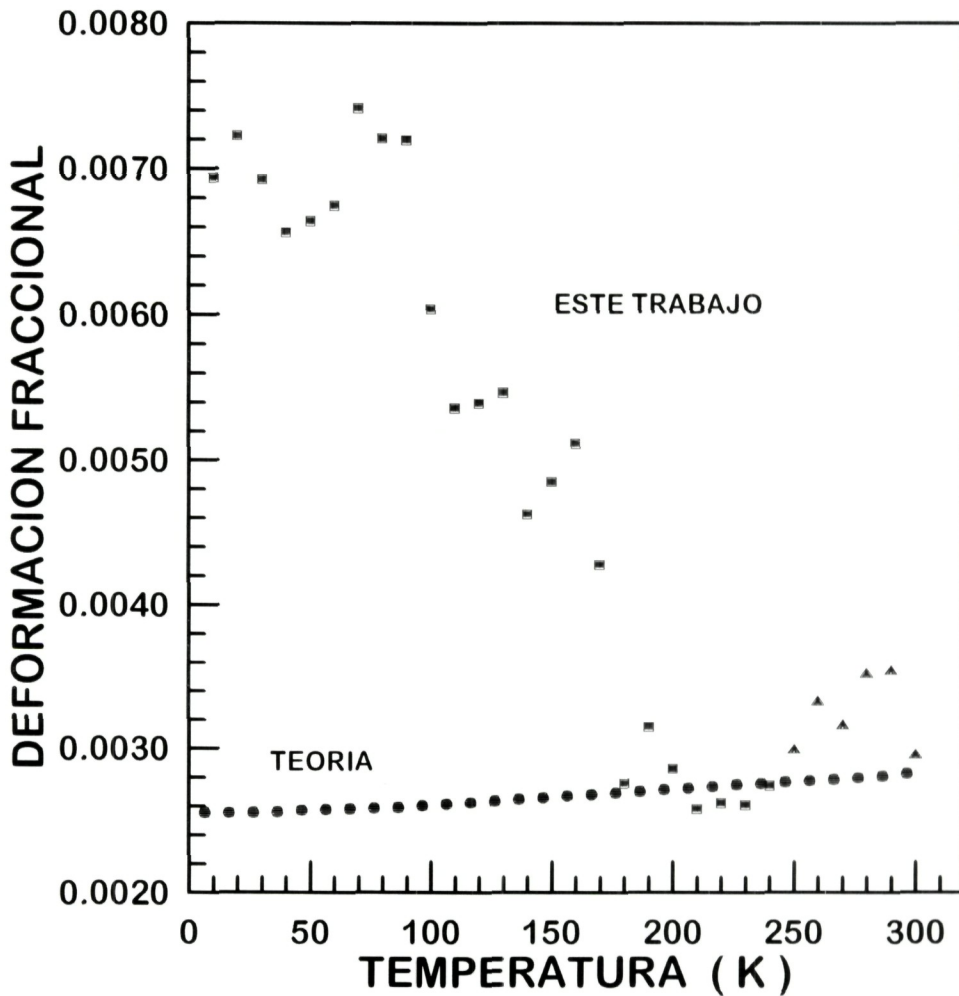


Fig. 3.11. Comparación de la deformación fraccional, teórico y experimental, para el GaAs

En ella se observa un comportamiento similar al de la Fig. 3.9. Se destaca que en el intervalo de 180 a 300 K prácticamente nuestros resultados experimentales concuerdan con el valor predicho por la teoría si tomamos en cuenta el ruido presente en la obtención de las señales. Sin embargo la discordancia de los valores hallados a raíz del experimento difieren en 0.0044 con la teoría para la temperatura de 10 K.

Este esfuerzo es una consecuencia del esfuerzo residual a la temperatura de crecimiento ϵ_r y de los coeficientes de expansión térmica diferentes del ZnSe y el GaAs ($\epsilon_{\Delta T} = 0.04\%$ para ΔT 350^oC a 20^oC), las capas de ZnSe superiores a 1 μ no están tensionadas a temperatura ambiente, como lo demuestra K.Wolf et. al. [WOL95] al realizar, por difracción de Rayos X, un estudio de esfuerzos paralelos a la interfase en función del espesor de la capa a TA.

3.3 Tablas de este Capítulo

A continuación se presentan las tablas 3-4, 3-5, 3-6 conteniendo los parámetros de ajuste obtenidos para cada conjunto de espectros en el orden en el cuál fueron presentadas las gráficas:

T (°K)	E_{0h} (eV)	E_{0hh} (eV)	Γ_h (eV)	Γ_{hh} (eV)
10	1.4533	1.4989	0.0387	0.0199
20	1.4515	1.5010	0.0405	0.0235
30	1.4525	1.5014	0.0520	0.0248
40	1.449	1.4955	0.0420	0.0250
50	1.4335	1.4945	0.0425	0.0225
60	1.4385	1.4923	0.0430	0.0203
70	1.4325	1.4902	0.0495	0.0208
80	1.438	1.4895	0.0550	0.0214
90	1.445	1.4898	0.0640	0.0190
100	1.4503	1.4890	0.0540	0.0223
110	1.4515	1.4890	0.0550	0.0193
120	1.4430	1.4855	0.0555	0.0174
130	1.4395	1.4825	0.0555	0.0170
140	1.4420	1.4820	0.0480	0.0161
150	1.4385	1.4780	0.0480	0.0175
160	1.4320	1.4750	0.0350	0.0175
170	1.4253	1.4626	0.0410	0.0280
180	1.4315	1.4530	0.0371	0.0250
190	1.4260	1.4505	0.0385	0.0227
200	1.4280	1.4485	0.0330	0.0193
210	1.4275	1.4465	0.0300	0.0193
220	1.4246	1.4425	0.0308	0.0195
230	1.4227	1.4405	0.0280	0.0227
240	1.4180	1.4410	0.0229	0.0193
250	1.4076	1.4390	0.0195	0.0160
260	1.4024	1.4340	0.0220	0.0170
270	1.3966	1.4288	0.0240	0.0170
280	1.3965	1.4235	0.0170	0.0140
290	1.3913	1.4192	0.0156	0.0125
300	1.3861	1.4106	0.0172	0.0137

Tabla 3-4 Parámetros de ajuste para el GaAs en la interfase del ZnSe/GaAs

T(K)	E_0 (eV)	Γ (eV)
10	1.5096	0.0068
20	1.5097	0.0066
30	1.5093	0.0066
40	1.5082	0.0073
50	1.5078	0.0070
60	1.5064	0.0073
70	1.5050	0.0076
80	1.5018	0.0088
90	1.5003	0.0090
100	1.4975	0.0095
110	1.4954	0.0100
120	1.4930	0.0110
130	1.4908	0.0100
140	1.4880	0.0110
150	1.4843	0.0110
160	1.4803	0.0130
170	1.4766	0.0130
180	1.4725	0.0130
190	1.4700	0.0140
200	1.4640	0.0110
210	1.4560	0.0124
220	1.4520	0.0114
230	1.4470	0.0114
240	1.4430	0.0115
250	1.4395	0.0115
260	1.4340	0.0125
270	1.4295	0.0125
280	1.4236	0.0128
290	1.4200	0.0140
300	1.4135	0.0130

Tabla 3-5 Parámetros de ajuste para el GaAs de la espalada del ZnSe/GaAs

Los siguientes datos de ajustes corresponden a la superficie de la muestra, donde, como recordaremos, aparecen 3 transiciones (que denotamos en la Fig. 3.5 como 1, 2, 3).

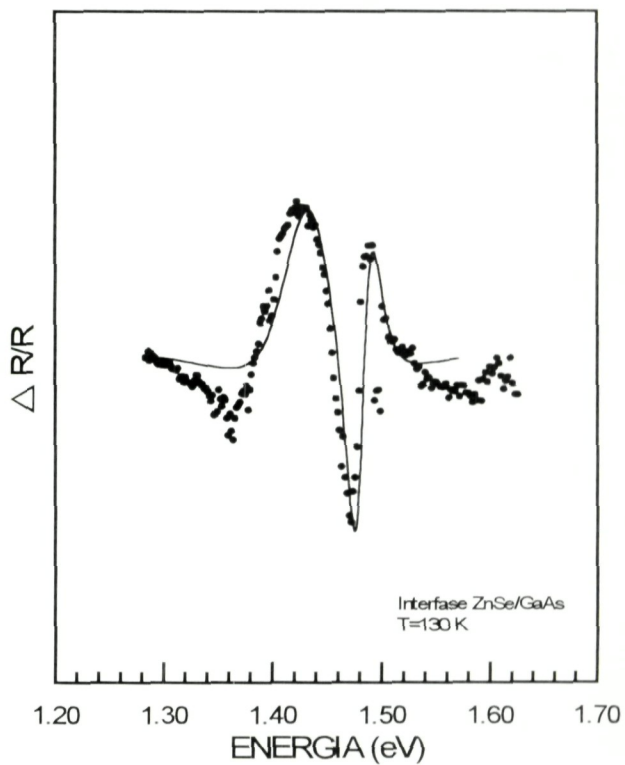
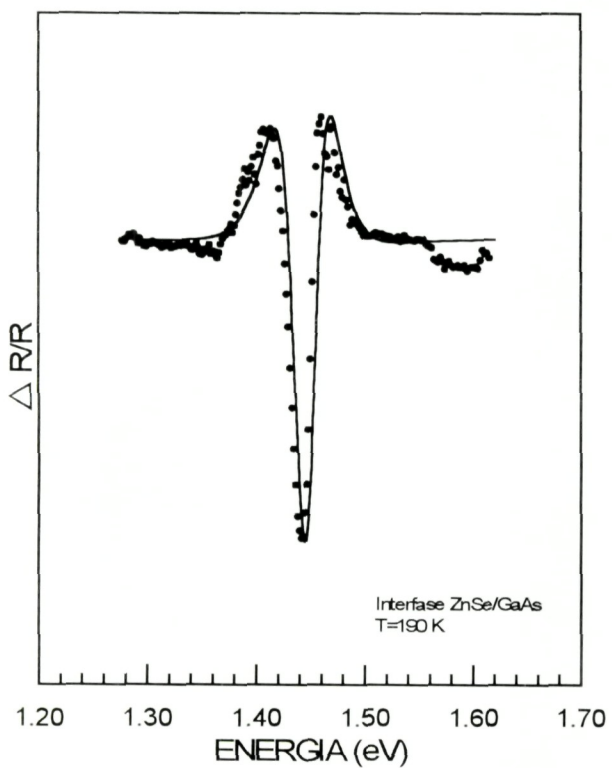
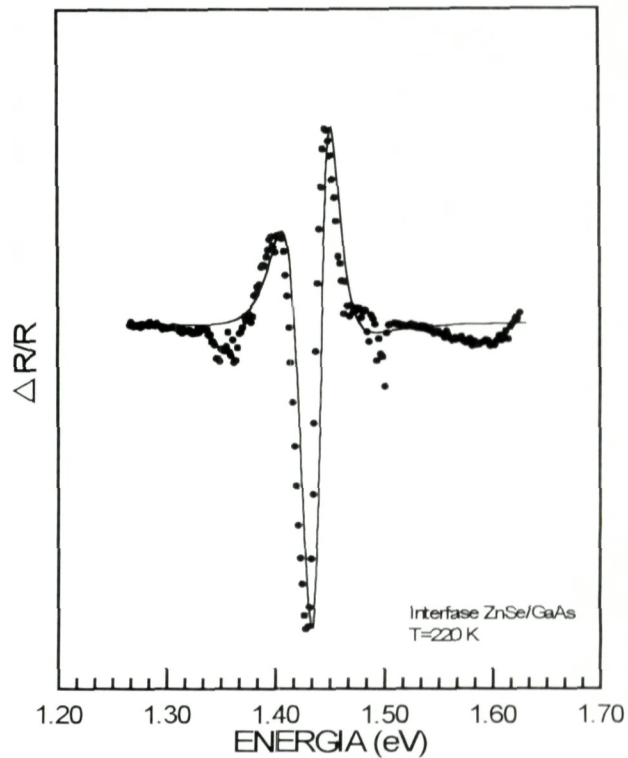
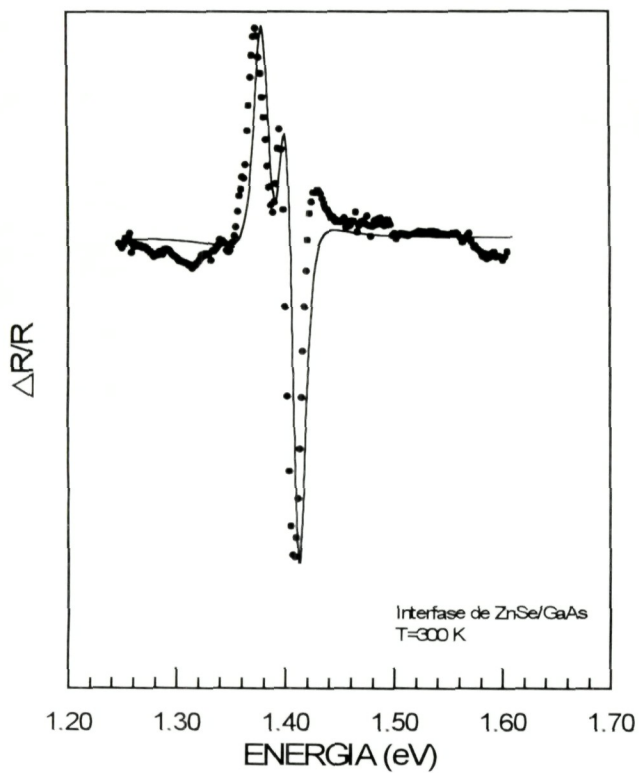
T (°K)	E ₀₁ (eV)	E ₀₃ (eV)	E ₀₂ (eV)	Γ ₁ (eV)	Γ ₂ (eV)	Γ ₃ (eV)
100	2.6180	2.7845	2.7622	0.0340	0.0120	0.0059
110	2.6150	2.782	2.7560	0.0300	0.0120	0.0068
120	2.6140	2.7785	2.7390	0.0340	0.0185	0.0067
130	2.6170	2.7747	2.7320	0.0360	0.0175	0.0068
140	2.6170	2.7703	2.7398	0.0320	0.0140	0.0068
150	2.6150	2.7660	2.7370	0.0320	0.0140	0.0068
160	2.6080	2.7620	2.7305	0.0320	0.0145	0.0068
170	2.6120	2.7573	2.7283	0.0320	0.0160	0.0068
180	2.6060	2.7541	2.7230	0.0320	0.0170	0.0069
190	2.6080	2.7528	2.714	0.0320	0.0145	0.0095
200	2.6075	2.7485	2.7110	0.0320	0.0150	0.0113
210	2.5980	2.7452	2.701	0.0320	0.0120	0.0110
220	2.5980	2.7180	2.6915	0.0240	0.0115	0.0220
230	2.5970	2.7160	2.6880	0.0240	0.0115	0.0220
240	-----	2.7120	2.6842	0.0240	0.00120	0.0220
250	-----	2.7070	2.6800	0.0240	0.0120	0.0195
260	-----	2.704	2.6770	0.0240	0.0120	0.0195
270	2.592	2.6980	2.6720	0.0240	0.0140	0.0200
280	2.5890	2.6900	2.6670	0.0240	0.0145	0.0190
290	2.5910	2.6880	2.6640	0.0245	0.0145	0.0180
300	2.5900	2.6850	2.6580	0.0240	0.0145	0.0165

Tabla 3-6 Parámetros de ajuste de la superficie del ZnSe/GaAs(100)

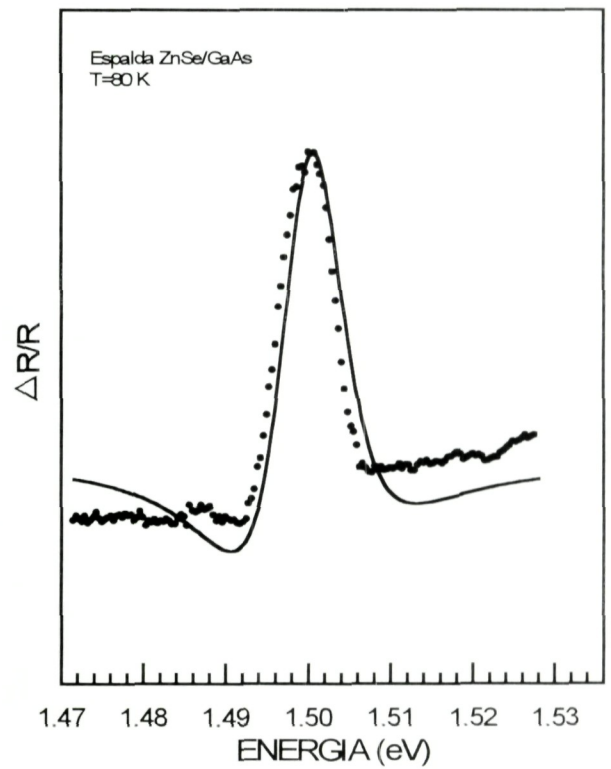
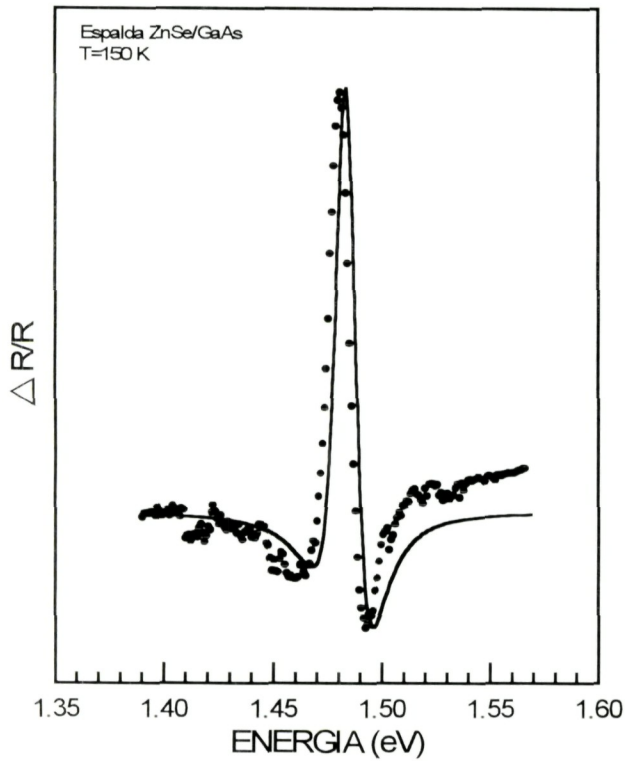
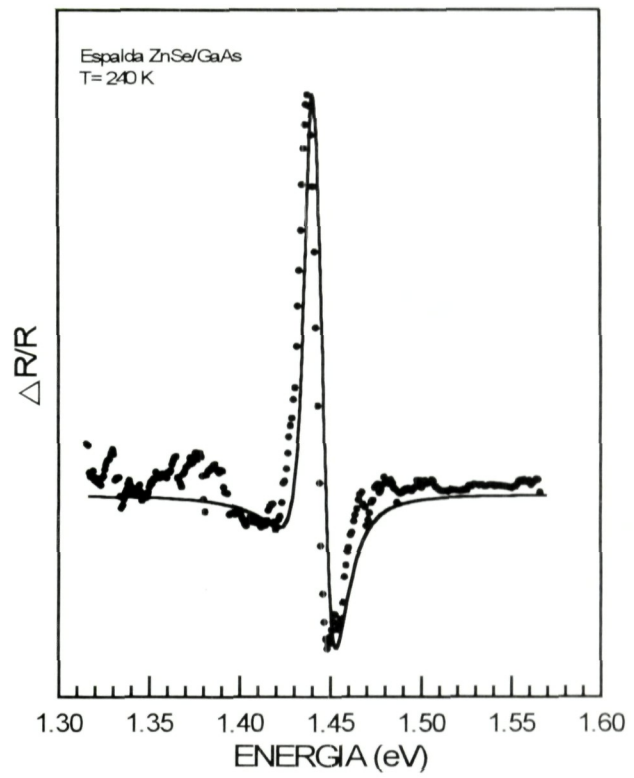
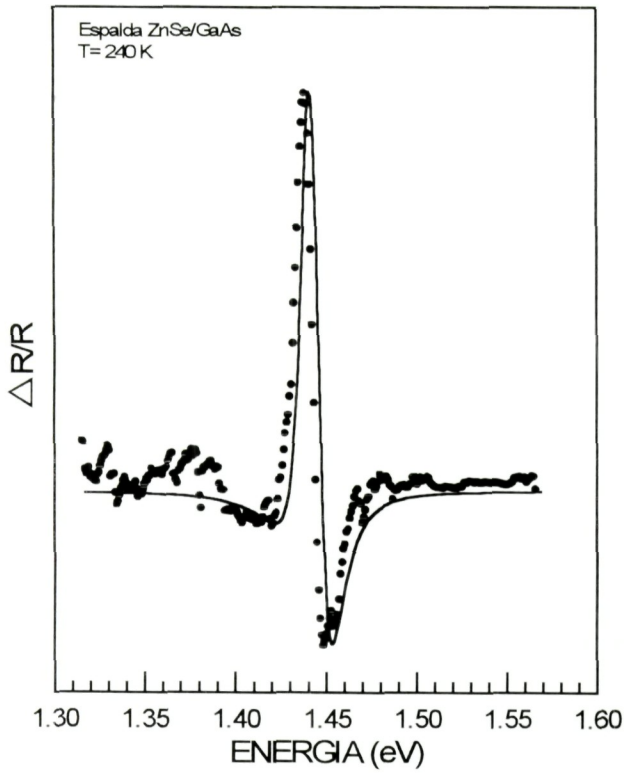
Finalmente, para propósitos de ampliar la información de las condiciones físicas a que se encuentran los átomos del GaAs en la interfase presentamos un cálculo de la presión a la que debería estar sujeto este material para obtenerse un cambio fraccional de su constante de red paralela como el observado a temperatura ambiente de 0.00296. Para esto hacemos uso del módulo de Young del GaAs a 300 K $Y=8.5 \times 10^{11}$ dinas/cm². [BUR73]. De la expresión:

$$Y=(L/A)(\partial F/\partial L)_T \cong (L/A)(\Delta F/\Delta L) = (1/\epsilon)(\Delta F/A) = (1/\epsilon)\Delta P \quad (3-5)$$

De aquí obtenemos que $\Delta P=2,483.7$ atmósferas de tensión nos producirían una elongación similar.



Espectros de FR y ajustes respectivos para la interfase del ZnSe/GaAs



Espetros de FR y ajustes respectivos para el GaAs de la espalda del ZnSe/GaAs

CONCLUSIONES

1. Se encontró que en películas de ZnSe/GaAs el GaAs en la interfase también sufre los efectos de un esfuerzo como se evidencia a partir de espectros de FR medidos en la interfase entre ambos materiales. Esto contrasta con el hecho encontrado en la literatura hasta ahora reportado de que solo el ZnSe se encuentra sometido a esfuerzos (debido al desacople en constantes de red entre la película y el sustrato).
2. Esto se dedujo de la observación de 2 transiciones atribuibles a las bandas de hh , lh a la banda de conducción del GaAs. El ordenamiento de las transiciones derivadas de experimentos con polarización, es *i*) la de más baja energía es la lh -BC y *ii*) la de más alta energía es la de hh -BC. Esto indica que el esfuerzo al que se encuentra sometido el GaAs es de tipo tensil. Tal esfuerzo se presume es debido a la interdifusión del Zn en el GaAs.
3. Se calcularon las constantes de red del GaAs para el material en bulto y como sustrato de una de las películas de ZnSe/GaAs (aquella de espesor 1.05μ y temperatura de crecimiento de $300 \text{ }^\circ\text{C}$) en el rango de temperatura de 10 a 300 K para el material en bulto y en el intervalo de 250 a 300 K para el GaAs de la interfase, éstas últimas experimentalmente, derivadas de las deformaciones fraccionales obtenidas de la separación energética entre las dos transiciones en FR..
4. Se cuantificó el parámetro de deformación del GaAs en la interfase en el rango de temperatura de 250 a 300 K.
5. Con el empleo de luz polarizada fué posible determinar el tipo de esfuerzo presente en el material aprovechando el hecho que las transiciones hh -BC y lh -BC responden de forma

diferente ante polarizaciones *s* o *p*, y con ello interpretar en el caso de los espectros de la superficie de la película analizada el porque de la existencia de 3 oscilaciones. Se verificó que para capas con espesores por debajo del espesor crítico la película de ZnSe se encuentra sometida a un esfuerzo de tipo compresivo. Para capas “gruesas” de más de 1 μ , el ZnSe sufre un esfuerzo adicional de tipo tensil para la zona por arriba del espesor crítico que se sabe es de 0.15 μ en el sistema ZnSe/GaAs; además del esfuerzo de tipo compresivo observable que esta presente en la zona de ZnSe anexa a la interfase.

6. Como propuesta de trabajo futuro se tiene la siguiente: sería importante medir con Rayos X de alta resolución las constantes de red de las muestras estudiadas en el presente trabajo, buscando distinguir los valores de la red entre: la zona de la superficie del ZnSe, la zona del ZnSe en la interfase y la del GaAs en la interfase, para tenerse una corroboración directa de los cambios de constantes de red derivados de nuestros estudios de FR.

REFERENCIAS

- [ADA85] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **58** (1985) R1.
- [ASA83] H. Asai and K. Oe, *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 2052.
- [ASP70] D.E. Aspnes, *Solid State Commun.* **8**, 267-270, 1970. Previamente Gay and Klauder, *Phys. Rev.* **172**, 811, (1968) sugirieron por vez primera que el mecanismo de FR es llenado de bandas. J.L. Shay, R.E. Nahory and C. N. K. Patel, *Phys. Rev.* **184** (3) 809, en (1969) mostraron que la FR actua principalmente como modificador del campo eléctrico superficial. Al mismo tiempo F. Cerdeira and M. Cardona, *Solid State Commun.* **7**, 879 - 882, (1969) sugirieron que la FR se debe a la reducción del campo superficial por producción de pares.
- [ASP80] D. E. Aspnes, *Modulation Spectroscopy / Electric Field Effects on the Dielectric Function of Semiconductors*, Tomo 2, T. S. Moss. North Holland Publishing Company (1980).
- [BAS75] F. Bassani and G. P. Parravicini, *Electron States and Optical Transitions in Solids*, Chapter 5, R.A. Ballinger, editor Pergamon Press, Oxford (1975).
- [BAS86] G. Bastard and J. A. Brumm, *IEEE J. Quantum Electronics* **QE-22** (1986) 1625.
- [BHA92] R. N. Bhargava, *J. Crystal Growth* **117** (1992) 894.
- [BAT72] Bruno Batz, *Semiconductors and Semimetals*, edited by R.K. Willardson and Albert C. Beer. Vol. 9. Modulation Techniques Charper 4, 1972.
- [BUR73] Yu. A. Burenkov, Yu M. Burdukov, S. Ya Davydov, *Sov. Phys. Solid State* **15** (1973) 1175.
- [CAR69] Manuel Cardona, *Modulations Spectroscopy*, Academic Press (1969).
- [DEA83] P. J. Dean, A. D. Pitts, P. J. Wright, M. Mizuta and B. Cockayne, *Physica* **116B** (1983) 508.
- [FRA58] W. Franz, *Z. Naturforsch* **13**, (1958) 484.
- [FUJ85] S. Fujita, T. Yodo and A. Sasaki, *J. Crystal Growth* **72** (1985) 27.
- [HAN92] K. J. Han, A. Abbate, Y. B. Bhat and P. Das, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 862
- [HAS63] H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **129**, (1963) 1029.
- [HEN63] J.C. Hensel and G. Teher, *Phys. Rev.* **129**, (1963) 1041.
- [HOR77] A. Hordvik, L. Skolnik, *Appl. Opt* **16** (1977) 2919.
- [KIT86] Charles Kittel, *Física del Estado Sólido* (1986).
- [LAN82] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Group III:Crystal and Solid State Physics. Vol. 17 Semiconductors, Subvolume a. Physics of Group IV Elements and III-V compounds. Edited by O. Madelung. Springer - Verlang Berlin. Heidelberg. New York 1982.
- [LAN87] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Group III:Crystal and Solid State Physics. Vol. 22

Semiconductors (Supplements and extensions to Vol. III/17), subvolume a. Intrinsic Properties of Group IV Elements and III-V, II-VI and I-VIII compounds. Edited by O. Madelung. Springer - Verlag Berlin. Heidelberg. New York 1987.

- [MIL82] D.A. B. Miller, D. S. Chemla, D. J. Eilenberger, P. W. Smith, A. C. Gossard and W. T. Tsang. *Appl. Phys. Lett.* **4** (1982) 679.
- [MIT85] H. Mitsuhashi, Y. Mitsuishi, M. Mizuta and H. Kukimoto, *Japan. J. Appl. Phys.* **24** (1985) L578.
- [MOL94] M. O. Möller, V. Beyersdorfer, D. Hommel, T. Behr, H. Heinke, T. Lippmann, G. Landwehr, *J. Crystal Growth* **143** (1994) 162.
- [OHK88] K. Ohkawa, T. Mitsuyu and O. Yamazaki, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 12465.
- [OLE87] D. J. Olego, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 1422.
- [POL68] Fred H. Pollack and Manuel Cardona, *Phys. Rev.* **172** (1968) 816.
- [POT87] J.E. Potts, H. Cheng, S. Mohapatra and T. L. Smith, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 333.
- [RAM91] G. Ramírez-Flores and A. Lastras-Martínez, *Rev Sci. Instrum.* **62** (1991) 2034.
- [SAI90] H. Saito, M. Ohishi, A. Watanabe and K. Ohmori, *J. Crystal Growth* **101** (1990) 727.
- [SER64] B. O. Seraphin, in *Proceeding of the 7th International Conference on the Physics of Semiconductors.* (Paris 1964).
- [SER66] B. O. Seraphin and N. Bottka, *Phys. Rev.* **145** (1966) 2628.
- [SOFDI] *Software for the Materials Research Diffractometer, User Guide.* Philips Electronics N. V. 1993.
- [TIN64] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, Mc Graw-Hill, 1968.
- [TSA93] J. Y. Tsao, *Materials Fundamentals of MBE*, Academic Press Inc (1993).
- [WAN67] E. Y. Wang, W. A. Albers and C. E. Bleil in *Proc. Int. Conf. on II - VI Semiconducting Compounds 1967*, ed. Thomas (Benjamin, New York 1967).
- [WEI88] Su-Huai Wei and Alex Zunger, *J. Crystal Growth* **86** (1988) 1.
- [WOL95] K. Wolf, S. Jilka, A. Rosenauer, G. Schütz, H. Stanzl, T. Reisinger and W. Gebhardt, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** (1995) A120.
- [WOO69] F. Wooten, *Optical Properties of Solids.* Academic Press (1969).
- [YAO81] T. Yao, Y. Makita and S. Maekawa, *Japan. J. Appl. Phys.* **20** (1981) L741.
- [YAO87] T. Yao, Y. Okada, S. Matsui, K. Ishida and I. Fujimoto, *J. Crystal Growth* **81** (1987) 518.



No. DE REG.