

# Propiedades Ópticas de Semiconductores bajo altas presiones hidrostáticas

**Lucas Romano Muniz**



Director de Tesis: Prof. Alejandro R. Goñi



Codirector: Prof. Maria Isabel Alonso Carmona



Tutor: Prof. Javier Rodriguez Viejo



Tesis Doctoral

Departamento de Física

Universidad Autónoma de Barcelona – UAB

Institut de Ciència de Materials de Barcelona – ICMAB - CSIC

Julio, 2012



---

*A minha esposa e filha,*

*Os motivos por eu ter chegado até aqui...*

**"Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, desde a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá." - Ayrton Senna -**



---

---

# Resumen

En este trabajo de investigación se han estudiado los efectos de la aplicación de altas presiones hidrostáticas en las propiedades ópticas de distintos tipos de estructuras semiconductoras. Los cambios observados bajo presión, principalmente en la estructura electrónica, permiten la comprensión de los mecanismos microscópicos que rigen las propiedades opto-electrónicas de semiconductores a presión ambiente. Las estructuras semiconductoras investigadas fueron: nanocristales de silicio incorporados en matrices de  $\text{SiO}_x$ , una superred de  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As}/\text{AlAs}$  con tensión interna crecida en la dirección [311], y sustratos de  $\text{ZnO}$  (*bulk*) crecidos con diferentes orientaciones cristalográficas. Los materiales han sido caracterizados a través de medidas de fotoluminiscencia (PL), donde se han realizado diferentes tipos de experimentos; y espectroscopia Raman, ambos estudiados bajo presión.

El tema principal de este trabajo concierne al estudio del origen de la emisión de luz de nanocristales de Si en el rango visible. A través de un sencillo método de crecimiento, se ha logrado la separación de fase para una matriz amorfa de  $\text{SiO}_x$  a temperaturas bien inferiores a las referidas en la literatura. La presencia de nanocristales ha sido confirmada por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las transiciones ópticas observadas cuando sometidas a altas presiones presentan dependencias distintas en función del tamaño del nanocristal. La explicación para estas distintas dependencias puede ser dada a través de la estructura de bandas del Si *bulk*, donde los caracteres enlazante (*bonding*) y antienlazante (*antibonding*) de cada banda involucrada poseen un papel fundamental para el coeficiente de presión. El modelo adoptado para explicar los resultados experimentales ha sido confirmado a través de la realización de cálculos *ab initio* simulando nanocristales de Si bajo presión. La correspondencia entre experimento y teoría aporta un gran contenido en el tema de los nanocristales de Si, tan debatido en la comunidad científica.

La superred de  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As}/\text{AlAs}$ , al estar crecida en la dirección [311] presenta un gran campo piezoeléctrico en su interior. Las transiciones ópticas observadas debido a dicho campo piezoeléctrico habían sido medidas y asignadas anteriormente pero de forma incorrecta. El estudio de estas emisiones bajo presión ha permitido detectar y corregir resultados que ya habían sido publicados en la literatura. Aparte del coeficiente de presión de dichas transiciones y su efecto Stark, medidos también bajo presión, este estudio también nos ha permitido esquematizar el alineamiento de bandas entre los pozos cuánticos de  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As}$  y de las barreras de AlAs.

La dinámica de la red cristalina de sustratos de  $\text{ZnO}$  y su carga efectiva transversal fueron estudiados mediante la aplicación de presión en muestras especialmente crecidas para que se pudieran observar los fonones ópticos con excelente precisión. Gracias a la alta calidad de los espectros se han logrado calcular los parámetros de Grüneisen para cada uno de los fonones activos Raman y también la dependencia en presión correcta de la carga efectiva transversal de  $\text{ZnO}$ . Así se han podido corregir trabajos ya publicados en la literatura que presentaban una dependencia positiva en función de la presión, un resultado erróneo debido a que los fonones longitudinales aparecían con una señal muy débil.

---

---

# Abstract

In this research work we have studied the effects of applying high hydrostatic pressure on the optical properties of different types of semiconducting structures. The changes under pressure, observed mainly in the electronic structure, allow the understanding of the microscopic mechanisms governing optoelectronic properties of semiconductors at ambient pressure. The investigated semiconductor structures were silicon nanocrystals embedded in matrices of  $\text{SiO}_x$ , a superlattice of  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As}/\text{AlAs}$  grown with permanent built-in piezoelectric fields in the [311] direction and ZnO substrates (bulk) grown in different crystallographic orientations. The materials have been characterized through measurements of photoluminescence (PL), using different experimental configurations, and Raman spectroscopy, and the two techniques were studied under high pressure.

The main focus of this work concerns the study of the origin of light emission from Si nanocrystals in the visible range. Through a simple growth method a phase separation of the nanocrystals and the amorphous  $\text{SiO}_x$  matrix has been achieved at temperatures well below those reported in the literature. The presence of the nanocrystals has been confirmed by transmission electron microscopy TEM measurements. The optical transitions observed when subjected to high pressures experiments have different dependences respect the size of the nanocrystal. The explanation for these different dependences can be given through the band structure of bulk Si, where the characters bonding (bonding) and antibonding (antibonding) of each band involved have a key role in the pressure coefficient. The model adopted to explain the experimental results has been confirmed by *ab initio* calculations of the electronic structure of Si nanocrystals under pressure. The correspondence of experiment and theory provide new insights for the issue of light emission from Si nanocrystals, largely debated in the scientific community.

The superlattice of  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As}/\text{AlAs}$  was grown in the direction [311] and it has a large built-in piezoelectric field. The optical transitions which can be observed due to the piezoelectric field had been already measured but incorrectly assigned. The study of such transitions under pressure allowed to correct those results already published in the literature. The value of the observed pressure coefficient and the Stark-shift effect under pressure allowed us to outline the band alignments between the quantum wells and barriers of  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As}/\text{AlAs}$ .

The dynamics of the crystal lattice of ZnO substrates and the transverse effective charge were studied by applying pressure in specially grown samples where it was possible to observe the optical phonons with excellent precision. Because of the high quality of the obtained spectra, the Grüneisen parameters for each one of the optical phonons have been calculated as well as the correct pressure dependence of the transverse effective charge of ZnO. It has been possible to correct this dependence in contrast to a previous publication in the literature which shows an erroneous positive dependence as function of pressure. It became apparent that this erroneous result was due to the poor precision of the longitudinal phonons measurement in that case,, contrary to what has been shown in this thesis.

---

# Índice

<b>Introducción</b>	<b>01</b>
Estructura de la Tesis	02
Referencias	04
<b>Capítulo 1: Conceptos Teóricos</b>	<b>05</b>
1.1 Estructura de Bandas	05
1.2 Interacción electrón–fonón	11
1.3 Interacción entre luz y materia	13
1.4 Confinamiento cuántico de electrones	16
1.5 Efecto Stark Shift	18
Referencias	20
<b>Capítulo 2: Técnicas Experimentales</b>	<b>21</b>
2.1 Técnicas de altas presiones hidrostáticas	21
2.1.1 Diamond Anvil Cell – DAC	21
2.1.2 Calibración de la presión	23
2.1.3 Técnicas de presión para mediciones hechas a bajas temperaturas	25
2.2 Técnicas Espectroscópicas	26
2.2.1 Fotoluminiscencia – PL	26
2.2.2 Espectroscopia Raman	27
Referencias	29
<b>Capítulo 3: Nanocristales de Si en matrices de SiO<sub>x</sub></b>	<b>30</b>
3.1 Introducción	30
3.2 Confección de las muestras y composición de las matrices de SiO <sub>x</sub>	32
3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión – TEM	38
3.4 Mediciones de Fotoluminiscencia (PL)	40
3.5 Un poco de historia: nc-Si vs Defectos	46
3.6 Iluminación en vacío	48
3.7 PL bajo altas presiones	50
3.7.1 Medios de presión	50
3.7.2 Cálculos Teóricos	59
3.8 Mediciones a bajas temperaturas	64
3.9 Resumen	70
Referencias	71

---

<b>Capítulo 4: Estudio de una superred piezoeléctrica de Ga<sub>0.85</sub>In<sub>0.15</sub>As/AlAs bajo presión</b>	<b>73</b>
4.1 Diseño de la muestra	74
4.2 Interacción electrón–fonón: la Interacción Piezoeléctrica	75
4.3 Cálculos de los Campos Eléctricos	78
4.4 Mediciones de PL a presión ambiente	81
4.5 Presión hidrostática	83
4.6 Alineamiento de bandas de Ga <sub>0.85</sub> In <sub>0.15</sub> As/AlAs SL [311]	86
4.7 Efecto Stark bajo presión	89
4.8 Resumen	92
Referencias	93
<b>Capítulo 5: Reducción de la carga efectiva transversal en los fonones de ZnO bajo presión</b>	<b>95</b>
5.1 Propiedades elásticas de materiales tipo wurtzitas	96
5.2 Presión hidrostática	97
5.3 Raman y dispersión de fonones de ZnO	101
5.4 Dispersión Raman de ZnO sin presión externa	104
5.5 Dispersión Raman bajo presión	106
5.5.1 Parámetros de Grüneisen	106
5.5.2 Carga Efectiva Transversal de Born	110
5.5.3 Asimetría del modo E <sub>2</sub> (high)	114
5.6 Resumen	116
Referencias	117
<b>Capítulo 6: Conclusiones finales</b>	<b>119</b>
<b>Lista de Publicaciones</b>	<b>122</b>
<b>Conferencias</b>	<b>123</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>124</b>

---







# Introducción

La motivación principal de esta tesis doctoral ha sido el estudio de problemas específicos presentes en la física de semiconductores inorgánicos (*bulk* y nanoestructuras) mediante la utilización de experimentos bajo altas presiones hidrostáticas. Esta técnica, a pesar de su relativa complejidad experimental, proporciona información directa de la estructura electrónica y/o fonónica, por ejemplo, el carácter directo o indirecto del *gap*, el parámetro de Grüneisen, el carácter enlazante (*bonding*) o anti-enlazante (*antibonding*) de los estados electrónicos, etc., que no puede ser fácilmente obtenida a través de otras técnicas experimentales. Se estudiaron tres sistemas distintos bajo presión hidrostática que pueden dividirse en tres grupos respecto a las propiedades físicas investigadas: **i) propiedades ópticas:** nanocristales de Si embebidos en matrices de  $\text{SiO}_x$ , **ii) estructura vibracional o fonónica:** sustratos de ZnO (*bulk*) con distintas orientaciones cristalinas, y **iii) estructura electrónica:** en una superred piezoeléctrica de  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As}/\text{AlAs}$  crecida con tensión interna en la dirección cristalográfica [311].

La motivación principal en el estudio de la emisión óptica de nanocristales de Si (**i**) resulta casi evidente dado el gran uso de este material en la industria electrónica debido a sus excelentes propiedades eléctricas y su bajo coste. Sin embargo, no resulta sorprendente que no sea un “buen” material desde el punto de vista de su emisión óptica ya que posee un *gap* indirecto, es decir los procesos de recombinación radiativos ocurren vía la emisión/absorción de fonones. No obstante, en el caso de nanocristales de Si la rotura de simetría de traslación (originada por su baja dimensionalidad) rompe las reglas de selección del vector de onda, posibilitando la emisión de luz en la aproximación dipolar. El origen de esta emisión óptica tanto en nanocristales de Si como en silicio poroso, típicamente centrada en el rango del visible, ha sido y sigue siendo un tema de gran debate dentro de la comunidad científica [1-3]. Típicamente, la mayoría de los trabajos publicados en este campo [4,5] utiliza técnicas experimentales tales como fotoluminiscencia (PL), Raman, transporte eléctrico, absorción, etc., las cuales no dan información directa respecto del carácter directo o indirecto de la transición visible. En esta dirección, el tema principal de la presente tesis doctoral trata del estudio de la emisión óptica en el rango visible de nanocristales de Si en matrices de  $\text{SiO}_x$  bajo la influencia de altas presiones. En particular, se han estudiado distintas emisiones ópticas de los nanocristales de Si bajo altas presiones, donde se ha encontrado que cada transición presenta una dependencia distinta con la presión, originada en distintos grados de confinamiento cuántico. Es sólo mediante la aplicación de presión hidrostática que se ha logrado develar el origen de la emisión visible de los nanocristales. Finalmente, para entender en detalle el efecto de la presión sobre la estructura electrónica de los nanocristales se realizaron cálculos teóricos dentro del marco del método de cálculo **DFT** (*density-functional-theory*), los cuales confirmaron la validez de los resultados experimentales.

El estudio de las propiedades vibracionales de sustratos de ZnO (**ii**) fue motivado por resultados controversiales previamente publicados y cuestionables relativos a la dependencia con presión de la carga transversal efectiva. Por ejemplo, Decremps *et al.* [6] y un importante *review* de ZnO [7] reportan un aumento carga transversal efectiva con el aumento de la presión. En particular, estos resultados se contraponen con los resultados publicados por Goñi *et al.* [8] en AlN, GaN y SiC, de donde se desprende

claramente que la dependencia en presión de la carga efectiva debería ser negativa. En consecuencia, se re-investigó la dependencia con presión de los fonones ópticos en ZnO obteniendo así como la variación con presión de la carga efectiva. Como resultado principal se obtuvo una disminución de la carga transversal efectiva con presión, de acuerdo con nuestras predicciones iniciales.

Finalmente, se estudió el origen de ciertas transiciones electrónicas en una superred de  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As}/\text{AlAs}$  (iii). Estas transiciones son de gran importancia en este tipo de sistemas ya que se cree responsables de una eficiente generación de fonones acústicos coherentes en presencia de campos eléctricos internos [9]. El origen de estas transiciones se asignó siguiendo los trabajos de Rozas *et al.* [10,11] a transiciones electrónicas tipo  $e_1 \rightarrow hh_2$ , es decir entre el electrón confinado en el estado fundamental de energía ( $e_1$ ) y el segundo estado excitado de los huecos pesados ( $hh_2$ ) en los pozos cuánticos de GaInAs. Sin embargo, al estudiarlas bajo la aplicación de altas presiones se vió que esta interpretación no era correcta. Por el contrario, se logró identificar unívocamente su origen como transiciones ópticas doblemente indirectas (en el espacio recíproco y real).

## Estructura de la Tesis

En el **Capítulo 1** se describe como las principales propiedades ópticas de los materiales de volumen (*bulk*) se ven modificadas por su nanoestructuración, principalmente la estructura de bandas que en pozos cuánticos se transforma en estados discretos de energía. Los aspectos teóricos y sus terminologías serán de gran uso para el entendimiento de los capítulos posteriores donde los resultados se hacen presentes. Una breve descripción de la dispersión Raman y del Efecto Stark finalizan los aspectos teóricos a ser considerados.

El **Capítulo 2** se dedicará a la descripción de las técnicas experimentales utilizadas. El uso de la técnica de altas presiones en experimentos de PL y Raman serán explicadas, donde modificaciones de carácter experimental se hacen necesarias para poder realizar tales experimentos. Por ejemplo, el uso de un criostato especialmente diseñado para la celda de presión, la cual permite alcanzar presiones de hasta aproximadamente 20 GPa y realizar mediciones a temperaturas muy bajas,  $2 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ .

En el **Capítulo 3** se iniciará la descripción de los resultados obtenidos en esta Tesis. Este capítulo muestra los resultados de las mediciones de PL bajo presión en nanocristales de Si en matrices de  $\text{SiO}_x$ . Aparte de los experimentos bajo presión, resultados obtenidos a presión ambiente de mediciones de reflectividad en el infrarojo (IR), microscopía electrónica de transmisión (TEM), e iluminación con láser en vacío serán presentados. En este capítulo también se incluyen cálculos teóricos *ab-initio*, los cuales dieron soporte a los hallazgos experimentales encontrados.

El **Capítulo 4** estará centrado en la investigación de la superred de  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As}/\text{AlAs}$  donde la asignación de las transiciones ópticas permitidas por la presencia de un campo piezoeléctrico fue corregida respecto de su asignación anterior. Aparte de esta corrección, este capítulo también esquematiza el alineamiento de bandas para la superred en cuestión delineado gracias a los experimentos de PL en

función de la presión, la temperatura y la potencia de excitación láser, como así también explica la dependencia del Efecto Stark bajo presión.

En el **Capítulo 5** se mostrará la dinámica de red de sustratos de ZnO bajo presión. Mediciones de Raman en muestras crecidas en diferentes orientaciones cristalográficas han permitido estudiar con gran precisión los fonones ópticos de este material. La dependencia de la carga transversal efectiva con presión hidrostática es el resultado principal de este capítulo. Sin embargo, los parámetros de Grüneisen para cada fonón óptico observado también fueron obtenidos.

Finalmente, en el **Capítulo 6** se darán las conclusiones finales del trabajo.

- [1] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [2] L. Pavesi, *Will silicon be the photonic material of the third millenium?* J. Phys.: Condens. Matter **15**, R1169-R1196 (2003).
- [3] A. Sa'ar, J. of Nanophotonics, **3**, 032501 (2009).
- [4] A. G. Nassiopoulou, *Silicon nanocrystals in SiO<sub>2</sub> thin layers*, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, H. S. Nalwa Ed., Vol. **9**, pp. 793-813, American Scientific, CA (2004).
- [5] S. Godefroo, M. Hayne, M. Jivanescu, A. Stesmans, M. Zacharias, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo & V. V. Moshchalkov, Nature Nanotechnology **3** (3), 174 (2008).
- [6] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A. M. Saitta, J. C. Chervin, and A. Polian, Phys. Rev. B **65**, 092101 (2002).
- [7] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).
- [8] A. R. Goñi, H. Siegle, K. Syassen, C. Thomsen, and J. M. Wagner, Phys. Rev. B **64**, 035205 (2001).
- [9] L. de Caro and L. Tapfer, Phys. Rev. B **51**, 4374 (1995).
- [10] G. Rozas, M. F. Pascual Winter, A. Fainstein, B. Jusserand, P. O. Vaccaro, and S. Saravanan, Phys. Rev. B **77**, 165314 (2008).
- [11] G. Rozas, M. F. Pascual Winter, A. Fainstein, B. Jusserand, P. O. Vaccaro, S. Saravanan, and N. Saito, Phys. Rev. B **72**, 035331 (2005).

# Capítulo 1

## Conceptos Teóricos

En este capítulo se describen brevemente los conceptos de la Física de Semiconductores relevantes para el estudio de los tres tipos de estructuras semiconductoras (bulk, nanocristales y una superred) presentes en esta Tesis. No es propósito del autor hacer una descripción detallada de los conceptos, ecuaciones y modelos presentes en la literatura, pero sí, presentar las ideas principales para comprender los conceptos físicos y los resultados obtenidos en los capítulos posteriores.

Como básicamente esta Tesis es un estudio de las propiedades electrónicas de distintas estructuras bajo presión (nanocristales de Si y una superred de  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As}/\text{AlAs}$ ) conceptos teóricos referentes a la Estructura de Bandas y el Confinamiento Cuántico serán revisados para una mejor comprensión de los resultados presentados. También hemos estudiado la Dinámica de la red de sustratos de  $\text{ZnO}$  *bulk* mediante mediciones de Dispersión Raman, por ello se explica la interacción entre luz y materia a través del acoplamiento electrón–fonón que permite entender el efecto Raman.

Asímismo, se exponen los conceptos principales del corrimiento del Efecto Stark con confinamiento cuántico porque es necesario para la comprensión del estudio realizado en la superred de  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As}/\text{AlAs}$ .

### 1.1 Estructura de Bandas

La propiedad que distingue los semiconductores de los otros materiales, como metales y aislantes, es respecto al comportamiento de sus electrones, en particular debido al tamaño de su *gaps* de energía en su espectro electrónico. Las propiedades electrónicas de un sólido, con aproximadamente  $10^{23}$  átomos/cm<sup>3</sup>, son muy complicadas para hacer predicciones. Una manera de resolver las ecuaciones de onda de los electrones es hacer uso de propiedades de simetría traslacional, rotacional y de inversión presentes en los cristales. El uso de la Teoría de Grupo es una herramienta que facilita bastante este estudio y permite hacer simplificaciones para un problema tan complicado. Para nuestro propósito hemos utilizado aproximaciones en el Hamiltoniano presente en la Ec.1.1 para resolver el problema electrónico de los estados. Las aproximaciones serán mostradas a lo largo de las ecuaciones. El problema inicialmente se plantea visualizando el Hamiltoniano de un material cristalino perfecto [1], la ecuación 1.1 describe sus términos:

$$\mathcal{H} = \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}}_{\text{electrones}} + \underbrace{\sum_j \frac{P_j^2}{2M_j}}_{\text{núcleos}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j,j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|}}_{\text{interacción nuclear}} - \underbrace{\sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_j - \vec{R}_j|}}_{\text{interacción nucleo-electrón}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{interacción electrón-electrón}} \quad (1.1)$$

donde  $\vec{r}_i$  es la posición del  $i$ -ésimo electrón,  $\vec{R}_j$  es la posición del  $j$ -ésimo núcleo,  $Z$  es el número atómico nuclear,  $p_i$  y  $P_j$  son los operadores momento lineal del electrón y del núcleo, respectivamente,  $e$  es la carga electrónica, y los símbolos  $\sum_{i,j}$  representan las sumas para los pares que no son idénticos. Para resolver la Ec. 1.1 hay que hacer simplificaciones, pues el problema analítico es muy complicado.

- Aproximación de los electrones de valencia:

En esta aproximación, se separan los electrones en dos categorías: **electrones de valencia** y **electrones nucleares**. Los electrones nucleares son aquellos que están en orbitales completamente llenos, por ejemplo para el caso de Si: la estructura electrónica puede ser escrita como:  $[1s^2] [2s^2 2p^6] 3s^2 3p^2$ , y los paréntesis cuadrados [...] denotan los electrones que están ubicados alrededor del núcleo y forman lo que se llama núcleo iónico. Los orbitales  $3s^2 3p^2$  no están completamente llenos, y son los electrones de valencia. El problema se simplifica considerando solamente estos electrones de valencia y como resultado de esa aproximación para el Hamiltoniano en (1.1), los índices  $j$  y  $j'$  denotan los núcleos iónicos y los índices  $i$  denotan los electrones de valencia.

- Aproximación Born–Oppenheimer o Adiabática:

En la aproximación Adiabática se considera que como los iones son mucho más pesados que los electrones, ellos se mueven muy lentamente y los electrones pueden responder al movimiento iónico casi instantáneamente, de forma que, para los electrones, los iones están estacionarios en sus posiciones. Típicamente, la escala de energía asociada al movimiento iónico es de orden de decenas de meV, sin embargo, las energías necesarias para excitar los electrones andan por el orden de 1 eV. Convirtiendo esos valores en frecuencias, se obtienen  $10^{13}$  y  $10^{15}$  Hz para el movimiento iónico y electrónico, respectivamente. Es decir, las frecuencias electrónicas son dos órdenes de magnitud mayores que las vibraciones iónicas, y por ello los electrones ven los iones aproximadamente estacionarios.

Con la aproximación de Born–Oppenheimer el Hamiltoniano en (1.1) puede ser reescrito como una suma de tres términos:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{iónico}}(\vec{R}_j) + \mathcal{H}_e(\vec{r}_i, \vec{R}_0) + \mathcal{H}_{e\text{-ion}}(\vec{r}_i, \delta\vec{R}_j) \quad (1.2)$$

donde  $\mathcal{H}_{\text{ion}}(\vec{R}_j)$  es el Hamiltoniano describiendo el movimiento iónico bajo influencia de los potenciales iónicos y de los potenciales electrónicos adiabáticos, el término  $\mathcal{H}_e(\vec{r}_i, \vec{R}_0)$  es el Hamiltoniano electrónico considerando los iones congelados en sus posiciones de equilibrio  $\vec{R}_0$ . El último término  $\mathcal{H}_{e\text{-ion}}(\vec{r}_i, \delta\vec{R}_j)$  describe el cambio en las energías electrónicas resultante del desplazamiento  $\delta\vec{R}_j$  de los iones respecto a sus posiciones de equilibrio. Este Hamiltoniano describe la interacción electrón–fonón y será descrito en la Sección 1.2. En esta sección consideramos solamente la parte electrónica del Hamiltoniano  $\mathcal{H}_e$ , dado por



$$\mathcal{H}_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{j0}|} \quad (1.3)$$

donde el primer término es la energía cinética de los electrones, el segundo es la repulsión Coulombiana entre los electrones, y el último, la atracción Coulombiana entre los núcleos en sus posiciones de equilibrio y los electrones. El Hamiltoniano descrito en (1.3) aún es muy complicado para resolverlo puesto que presenta cerca de  $10^{23}$  electrones/cm<sup>3</sup>, así haremos uso de una aproximación más drástica, conocida como Campo Promedio.

- Aproximación por Campo promedio:

En esta aproximación se toma el Hamiltoniano electrónico dado en (1.3) y se reemplazan los términos Coulombianos por un potencial promedio  $V(\vec{r})$  que afecta a todos los electrones de la misma manera. Así la Ecuación de Schrödinger describiendo el movimiento de cada electrón será idéntica y dada por

$$\mathcal{H}_{1e} \Phi_n(\vec{r}) = \left( \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \Phi_n(\vec{r}) = E_n \Phi_n(\vec{r}) \quad (1.4)$$

donde  $\mathcal{H}_{1e}$ ,  $\Phi_n(\vec{r})$  y  $E_n$  son, respectivamente, el Hamiltoniano de 1-electrón, y la función de onda y energía de un electrón en un autoestado nombrado por  $n$ . La solución para este Hamiltoniano son funciones de ondas planas y, el espectro de energía es descrito por una relación de dispersión parabólica como  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . La presencia del potencial  $V(\vec{r})$  permite la apertura de *gaps* de energía en su espectro, importante parámetro presente los materiales semiconductores. Hay muchas maneras para obtener el potencial  $V(\vec{r})$ , por ejemplo, utilizando métodos de *Primeros Principios* o *Métodos Semi-empíricos*. Utilizando propiedades de simetría del cristal, podemos simplificar mucho nuestro cálculo, pues una transformación geométrica no cambia los autoestados electrónicos del cristal.

Utilizando propiedades de simetría traslacional, podemos escribir como potencial promedio, un potencial periódico  $\Phi_k(x)$  (1-D), descrito como  $\Phi_k(x) = e^{ikx} u_k(x)$ , y donde la función  $u_k(x)$  es periódica ( $u_k(x) = u_k(x + nR)$ ) con la misma periodicidad de red cristalina. Así, la función  $\Phi_k(x)$  queda modulada por la amplitud de la función periódica y esa función es conocida por Función de Bloch. Las funciones de onda de Bloch son indexadas por los vectores de onda  $\vec{k}$ . La región del espacio  $\vec{k}$  (espacio recíproco) definida por en el rango  $[-\pi/R, \pi/R]$  es conocida por 1ª Zona de Brillouin (ZB), donde las funciones de onda son indexadas por un número entero  $n$  (conocido por índice de banda) y un vector de onda  $\vec{k}$  restringido a 1ª ZB.

Cuando pasamos a escribir las ecuaciones en tres dimensiones, las relaciones de dispersión comienzan a ser escritas a lo largo de direcciones lineares específicas dentro del espacio  $k$ . Esas curvas representan puntos de altas simetrías dentro de la Zona de Brillouin. El centro de la ZB es conocido por

punto  $\Gamma$ , y las tres direcciones de alta simetrías son [100], [110] y [111]. Para el caso de una estructura con red cristalina fcc (red con alto grado de simetría), esas direcciones son conocidas como:

$$\begin{aligned} [100]: \Gamma &\xrightarrow{\Delta} X \\ [110]: \Gamma &\xrightarrow{\Lambda} L \\ [111]: \Gamma &\xrightarrow{\Sigma} K \end{aligned} \quad (1.5)$$

El cálculo de la estructura de bandas por ser muy complicado requiere uso de ordenadores, donde métodos numéricos son aplicados al modelo físico descrito en las Ecuaciones (1.3 y 1.4). Describiremos dos métodos computacionales que normalmente son utilizados para obtener el espectro electrónico, o Dispersión Electrónica, que representan un sistema cristalino.

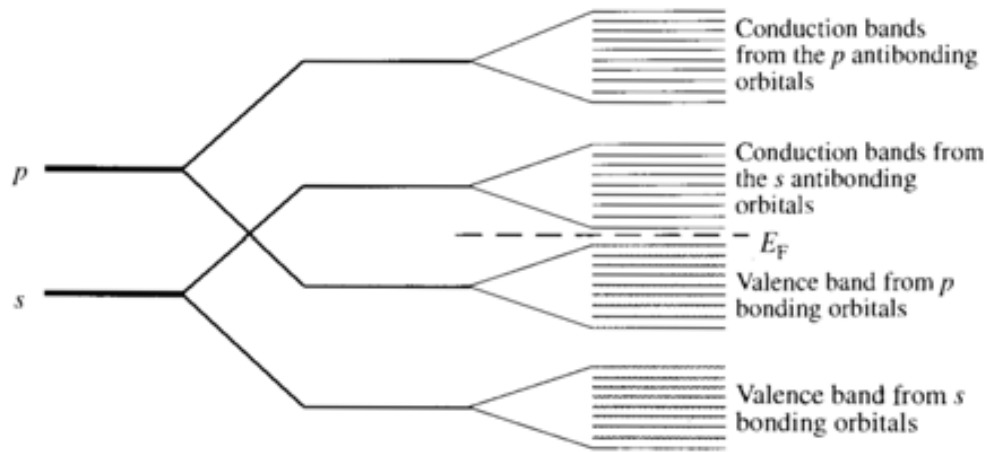
*Método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$* : es importante para el estudio del espectro óptico pues reduce la ZB entera hacia el centro de la zona, punto  $\Gamma$ . Como las soluciones de (1.4) para un potencial periódico son conocidas, una vez que  $E_{n0}$  y  $\Phi_{n0}$  son determinadas, podemos tratar los términos  $\frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p}$  y  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  como perturbaciones utilizando la Teoría de Perturbación Degenerada. Así podemos calcular las masas efectivas y la dispersión de las bandas, la banda de valencia que posee una dispersión menor y por eso una masa más pesada, es generalmente denominada banda de huecos pesados (*hh, heavy-hole*), mientras que la banda con mayor dispersión (masa más ligera) es conocida como banda de huecos ligeros (*lh, light-hole*).

*Método Tight-Binding*: este método aproxima las funciones de onda electrónicas de un sólido por combinaciones lineales de funciones de onda atómicas, considerando que los electrones están firmemente enlazados al núcleo. Los semiconductores con enlaces covalentes presentan dos tipos de estados electrónicos. Los electrones en la banda de conducción están deslocalizados y por eso pueden ser aproximados por electrones casi libres, en contrapartida, los de valencia están concentrados principalmente en los enlaces químicos, y por eso ellos presentan un carácter más atómico, similares a los orbitales enlazantes encontrados en las moléculas.

Los electrones de valencia en semiconductores enlazados tetraédricamente están localizados en los orbitales *s* y *p*. La interacción de dos orbitales atómicos produce dos nuevos orbitales, uno de ellos es **simétrico**, respecto al intercambio de átomos y es conocido por **orbital enlazantes**, mientras el otro es **antisimétrico**, conocido por **orbital antienlazantes**. El concepto de orbitales *enlazantes* y *antienlazantes* introducidos para moléculas pueden ser extendido para los cristales si asumimos que los orbitales de cada átomo en el cristal se solapan solamente con sus vecinos más cercanos. El resultado del solapamiento entre los orbitales *enlazantes* y *antienlazantes* es un ensanchamiento hacia la formación de **bandas**. Las bandas ocupadas por electrones son llamadas de **bandas de valencia**, mientras las bandas vacías son conocidas por **bandas de conducción**. El método *Tight-Binding* es muy útil para calcular la dispersión electrónica de las bandas de valencia, pero no funciona muy bien para las bandas de conducción, donde

los electrones están muy deslocalizados. La Figura 1.1 muestra como es la evolución hacia la formación de bandas en los cristales, tomando orbitales atómicos como parámetros iniciales.

El nivel de Fermi está presente en la Fig. 1.1 y representa la separación entre las bandas de valencia (llenas con 8 electrones) de las bandas de conducción, que están vacías.



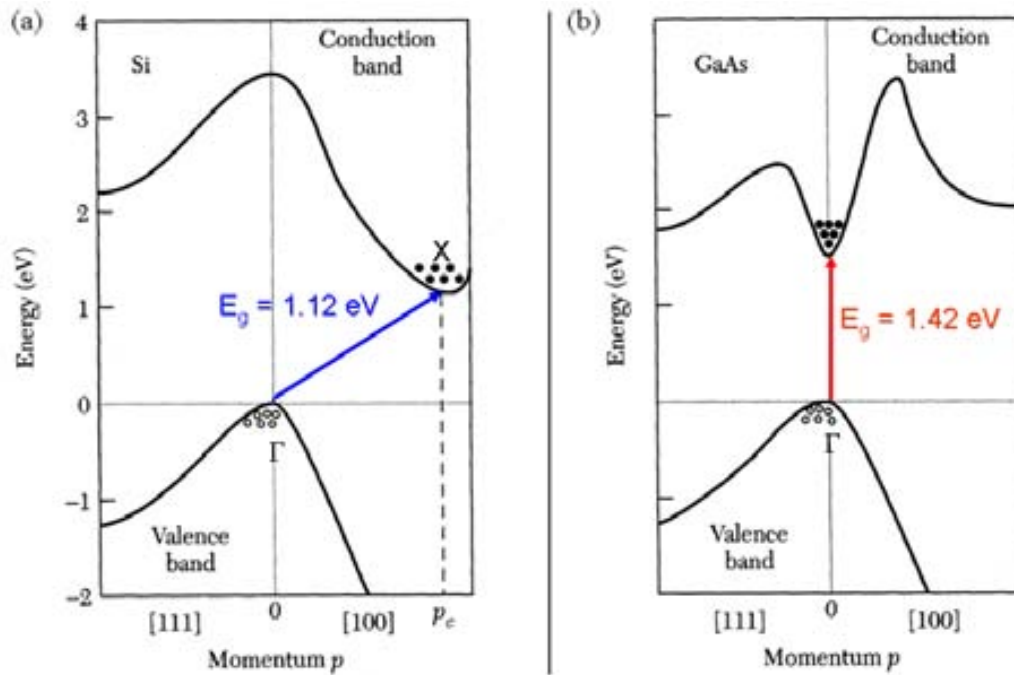
**Figura 1.1:** Evolución de los orbitales atómicos  $s$  y  $p$  hacia bandas de valencia y de conducción en semiconductores.  $E_F$  es la energía de Fermi. La figura fue tomada de la referencia [1].

Considerando el tamaño de los elementos semiconductores de la Tabla Periódica, tomando la columna IV, por ejemplo, la constante de red crece del Si hacia  $\alpha$ -Sn. Ese crecimiento implica una disminución en los parámetros de solapamiento entre los orbitales atómicos descritos anteriormente y, como resultado, el ordenamiento de los orbitales  $s$  y  $p$  cambia entre el elemento Si y Ge. El mínimo de la banda de conducción en el centro de la ZB es tipo- $p$  para Si, mientras que la misma banda correspondiente al Ge es tipo- $s$ . Estas implicaciones son importantes para el estudio de la estructura eléctrica de semiconductores bajo presión hidrostática, como describiremos posteriormente.

La Figura 1.2 muestra la Estructura Electrónica de Bandas para dos materiales diferentes, el Si que pertenece a la columna IV y el GaAs, compuesto de materiales de las columnas III-V [2]. Esa figura presenta la estructura de bandas para dos direcciones de la ZB. En primer lugar podemos notar que hay un *gap* de energía,  $E_g$ , entre el fondo de la banda de conducción y el tope de la banda de valencia. Otro punto importante es que cerca del mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia, las curvas  $E - p(k)$  son esencialmente parabólicas. En la parte (a), el máximo de la banda de valencia ocurre en  $k = 0$  (punto  $\Gamma$ ), pero el mínimo de la banda de conducción está en el punto X, a lo largo de la dirección [100]. Por tanto, para el silicio, cuando hay una transición electrónica entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, no solamente requiere un cambio en energía ( $E \geq E_g$ ), también debe existir un cambio en el momento lineal ( $\geq p_c$ ).

Para el GaAs (b), el máximo en la banda de valencia y el mínimo en la banda de conducción ocurren en el mismo punto ( $k = 0$ ), punto  $\Gamma$ , así una transición electrónica entre la banda de valencia y la banda de conducción puede ocurrir sin cambiar su momento lineal.

GaAs es llamado por eso **semiconductor directo** por no requerir un cambio de momento en una transición electrónica, en cambio, Si es un semiconductor indirecto por necesitar un cambio en el momento lineal. La diferencia entre estructuras de bandas directas e indirectas es fundamental para las propiedades ópticas y sus posibles aplicaciones como en los dispositivos LED's (*light-emitting diodes*) y los láseres de semiconductores.



**Figura 1.2:** Estructura electrónica de bandas para Si (a) y GaAs (b). Los círculos abiertos (°) representan los huecos presentes en la banda de valencia y los cerrados (•) los electrones en la banda de conducción. Esta figura fue tomada de la referencia [2].

La determinación de la estructura de bandas es fundamental para el estudio de los efectos de altas presiones hidrostáticas sobre las propiedades ópticas fundamentales, como los *gaps* entre las bandas de valencia y de conducción. Siguiendo un poco la evolución de los orbitales  $s$  y  $p$  para bandas de energía, como descrito en la Fig. 1.1, la separación de energía entre los estados de *enlazantes* (B) y *antienlazantes* (AB) es función de la energía covalente (que es función del solapamiento de los orbitales atómicos) y de la energía polar (caso de que la red cristalina tenga dos átomos diferentes).

Cuando el sólido no está sujeto a una presión externa, su posición de equilibrio ( $d_0$ ) presenta la separación normal de energía entre las bandas (conocido por *gap* de energía,  $E_g$ ). La aplicación de presión lleva a una disminución entre las distancias interatómicas ( $d < d_0$ ), los estados *enlazantes* cambian muy poco su energía (pues ellos están dispuestos en mínimo de energía), pero los estados *antienlazantes* se mueven apreciablemente cuando sujetos a presión. Por eso esperamos que la separación B-AB aumente bajo presión. La principal contribución para esa dependencia en presión proviene de la energía covalente, porque ella depende del solapamiento entre los orbitales de los vecinos más cercanos.

La energía polar, sin embargo, es independiente de presión porque ella viene de la diferencia de energía entre los niveles atómicos [3]. Dentro de ese cuadro, podemos concluir que el *gap* directo de energía en el punto  $\Gamma$  aumenta bajo la reducción de las distancias interatómicas, o sea, con el aumento de la presión hidrostática.

El tope de la banda de valencia está formado por estados *enlazantes* tipo-*p*. El *gap* de energía  $E_g$ , es la separación de energía entre esos estados y los de la banda de conducción, formados por estados antienlazantes tipo-*s*. El efecto de la presión hidrostática en la teoría del método *Tight-binding* viene exactamente de considerar el solapamiento de los orbitales debido sus distancias interatómicas, y como los semiconductores presentan distancias interatómicas diferentes, los orbitales *s* y *p* se comportan de maneras distintas bajo presión hidrostática para los tres *gaps* de menores energías en los materiales cúbicos ( $E_0, E_{\Gamma-L}$  y  $E_{\Gamma-X}$ ). Los tres *gaps* de energías son calculados tomando como referencia el tope de la banda de valencia en  $\Gamma$ , que es completamente insensible a presión, siendo de carácter *enlazantes*, tipo-*p*.

El *gap*  $E_0$  posee un coeficiente de presión bastante elevado,  $\sim 100$  meV/GPa, esa gran dependencia es debida al mínimo de la correspondiente banda de conducción en  $\Gamma$  por ser un estado puramente tipo-*s*. Los valles *L* presentan casi 50 % de los estados con carácter antienlazantes tipo-*p*, por lo tanto, ellos cambian su energía con una tasa que es aproximadamente la mitad del correspondiente *gap*  $E_0$ ,  $\sim 50$  meV/GPa. Finalmente, el coeficiente de presión del *gap* indirecto  $\Gamma \rightarrow X$  es negativo en signo y cerca de  $\sim \frac{1}{10}$  del valor de  $E_0$ . Este valor es consecuencia, en parte, del hecho que aunque los estados *X* son estados de la banda de conducción, ellos poseen un carácter *enlazantes*.

Los valores obtenidos para los coeficientes de presión en los estudios de Fotoluminiscencia (PL) y Micro-Raman son los resultados más importantes presentados en esta Tesis, veremos en los capítulos posteriores que sus significados aclararán dudas y/o cambiarán totalmente interpretaciones hechas anteriormente a los experimentos de presiones.

## 1.2 Interacción electrón-fonón

El Capítulo 5 presentará un estudio de los fonones ópticos de ZnO bajo presión. Para la comprensión de las medidas de Micro-Raman, tendremos que reanudar el problema propuesto en la Ec. (1.1) y considerar los primeros términos del Hamiltoniano, que describen el movimiento nuclear. Como la Ec. (1.1) acopla el problema nuclear con el electrónico, utilizaremos la Aproximación Adiabática (descrita anteriormente) como posible solución. Consideraremos solamente los electrones de valencia puesto que los electrones nucleares están rígidamente enlazados a los núcleos, llamados iones. La Ecuación (1.6) describe el Hamiltoniano de los iones:

$$\mathcal{H}_{iones}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) = \underbrace{\sum_j \frac{P_j^2}{2M_j}}_{\text{energía cinética nuclear}} + \underbrace{\sum_{j,j'} \frac{1}{2} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|}}_{\text{interacción nuclear}} - \underbrace{\sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}}_{\text{interacción electrón-núcleo}} \quad (1.6)$$

Debido a que el problema del movimiento iónico está acoplado al de los electrones de valencia, la Ec. (1.6) es muy difícil de resolver analíticamente. Actualmente, el problema electrónico puede ser resuelto con la ayuda de computación, así podemos reescribir el Hamiltoniano tratando la parte electrónica como una perturbación. Como los iones están mantenidos en sus posiciones estacionarias ( $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n$ ) podemos expandir  $\mathcal{H}_{iones}$  en función de sus desplazamientos  $\delta\vec{R}_j$  alrededor de sus posiciones de equilibrio  $\vec{R}_{j0}$ .

$$\mathcal{H}_{iones} = \underbrace{\mathcal{H}_0(\vec{R}_{10}, \dots, \vec{R}_{n0})}_{\substack{\text{núcleos} \\ \text{posiciones} \\ \text{equilibrio}}} + \underbrace{\mathcal{H}'(\delta\vec{R}_{10}, \dots, \delta\vec{R}_{n0})}_{\substack{\text{desplazamiento} \\ \text{iónico}}} \quad (1.7)$$

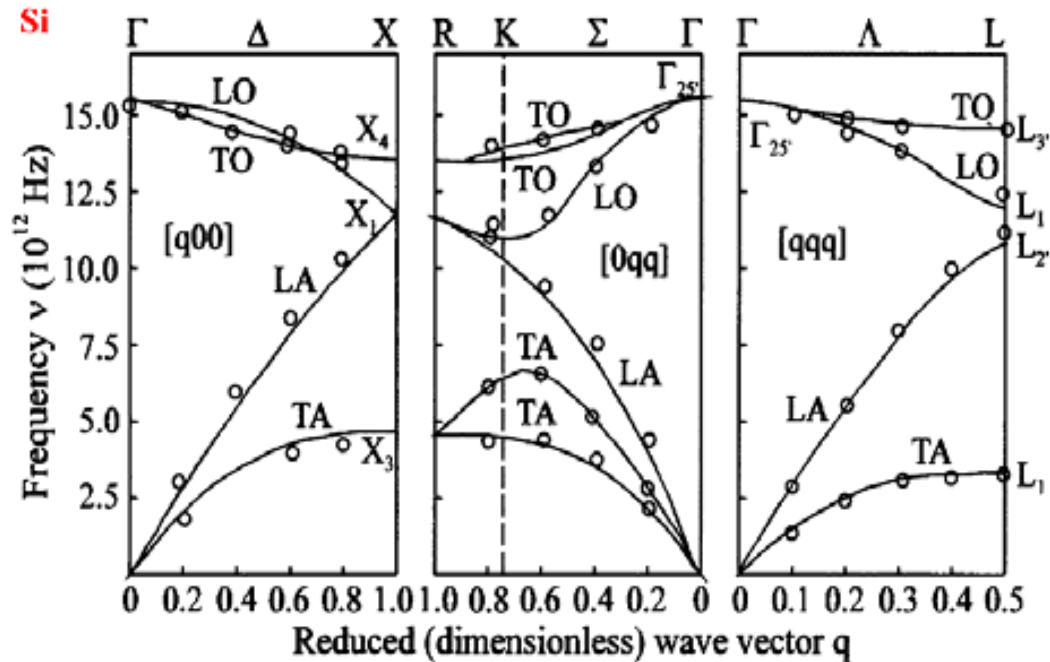
como los términos de primer orden en  $\delta\vec{R}_j$  son nulos porque los iones están en sus posiciones de equilibrio  $\vec{R}_{10}, \dots, \vec{R}_{n0}$  tenemos que conservar los términos de segundo orden para la perturbación. Conservando solamente los términos cuadráticos en  $\mathcal{H}'$ , los movimientos nucleares serán descritos por una colección de osciladores armónicos y, por eso, esta aproximación es conocida por *Aproximación Harmónica*. Dentro de la aproximación armónica  $\mathcal{H}'$  puede ser escrito como

$$\mathcal{H}'(\vec{u}_{kl}) = \frac{1}{2} M_k \left( \frac{du_{uk}}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{k',l'} \vec{u}_{kl} \cdot \underbrace{\phi(kl, k'l')}_{\substack{\text{constantes} \\ \text{fuerza} \\ \text{iónicas}}} \cdot \vec{u}_{kl} \quad (1.8)$$

la ecuación anterior puede ser tratada clásicamente como osciladores armónicos y sus soluciones representan los modos normales de vibración del cristal. Tomando los modos normales como un espectro discreto de energías, cada *quantum* de energía que representa la vibración de la red cristalina es llamado **fonón**. Diferentemente de los electrones que están libres para moverse por todo cristal, los fonones están sujetos a las posiciones de los núcleos, que son discretas en la Aproximación Clásica. Como el término  $\phi(kl, k'l')$  posee simetría traslacional, se espera que los desplazamientos atómicos pueden ser expresados en términos de ondas planas similares a las funciones de Bloch.

En semiconductores tipo diamante (silicio) y zinc-blenda (GaAs) hay dos átomos por celda unidad primitiva dando lugar a 6 ramas de fonones, donde 3 ramas son acústicas (de menores energías) y 3 son ópticas (de mayores energías). A lo largo de las direcciones de alta simetría ([100], [111], [110]), que están descritas en la Ec. (1.5), los fonones pueden ser clasificados como **transversales** y **longitudinales**, según sus desplazamientos sean perpendiculares o paralelos a la dirección del vector de onda  $\vec{q}$ . Los fonones transversales acústicos (TA) representan ondas sonoras de cizallamiento, mientras que los fonones longitudinales acústicos (LA) corresponden a ondas de compresión. Eso explica lo porque es más fácil cortar un sólido en vez de comprimirlo, la rama TA posee una energía más baja que la rama LA.

La Figura 1.3 ilustra como ejemplo de las conclusiones descritas anteriormente la curva de dispersión de fonones para el silicio. La figura muestra las ramas acústicas y ópticas. Las ramas ópticas (TO, LO) son degeneradas en el centro de la ZB debido a que el silicio tiene enlaces químicos apolares.



**Figura 1.3:** Relación de dispersión de fonones para el Si. Como Si posee una estructura tipo diamante hay dos átomos por celda unidad, luego tendremos 6 ramas de fonones (tres acústicos y tres ópticos). En centro de zona los fonones LO y TO son degenerados debido a sus enlaces químicos con carácter apolar.

### 1.3 Interacción entre luz y materia

Cuando la luz llega a un material, los procesos más importantes en términos de sección eficaz son la reflexión y la transmisión (que conservan la energía y cambian el momento de la onda electromagnética según las leyes de reflexión y refracción), y la absorción de la luz (excitación electrónica dipolar). Sin embargo, pueden ocurrir toda una serie de procesos de sección eficaz mucho menor, en los cuales se produce una dispersión de la luz por inhomogeneidades en el material, sin conservación aparente del momento lineal de la luz. Esta dispersión puede ser tanto elástica (*dispersión Rayleigh*) como inelástica. Dentro de este segundo grupo se encuentra la dispersión producida por fluctuaciones dependientes del tiempo de las propiedades del material, denominada *dispersión Raman* en su forma general, aunque es de uso común el término *dispersión de Brillouin* para el caso en el que las fluctuaciones son fonones acústicos de baja energía. Brillouin [4] y Mandelstam [5] fueron los primeros en proponer el efecto, Raman [6] fue el primero en observarlo experimentalmente para vibraciones moleculares. El estudio de la energía y polarización de la luz dispersada de este modo permite obtener información sobre las fluctuaciones que la producen y su efecto sobre las propiedades electrónicas del

material, especialmente en caso de semiconductores [1]. En esta sección describiremos el efecto Raman a partir de un tratamiento macroscópico.

Si una onda electromagnética de frecuencia  $\omega_i$  y vector de onda  $\vec{k}_i$ , caracterizada por un campo eléctrico de amplitud  $E_0$  y polarización  $\hat{e}_i$

$$E_i(\vec{r}, t) = E_0 \hat{e}_i \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (1.9)$$

incide sobre un material, producirá en general una polarización

$$\mathcal{P}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi E_i(\vec{r}, t) \quad (1.10)$$

donde la susceptibilidad eléctrica lineal  $\chi$  es en general un tensor simétrico de rango dos. Ante una perturbación dependiente del tiempo de las propiedades del material esta susceptibilidad se verá afectada, y por lo tanto también lo será la polarización generada. En particular, para un modo vibracional caracterizado por una coordenada generalizada  $\xi$  (que define una polarización  $\hat{e}_f$ ), un vector de onda  $\vec{q}$  y una frecuencia  $\omega_0$

$$\xi(\vec{r}, t) = \xi_0 \hat{e}_f \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \quad (1.11)$$

podemos expandir en serie de potencias de  $\xi$  la susceptibilidad, suponiendo que los cambios que produce en ella la presencia del fonón son pequeños (amplitudes de desplazamiento pequeñas respecto del parámetro de red,  $\xi_0 / a \ll 1$ ). A primer orden

$$\chi(\vec{r}, t) = \chi_0 + \frac{\partial \chi}{\partial \xi} \xi(\vec{r}, t) = \chi_0 + \chi' \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \quad (1.12)$$

con  $\chi_0$  la susceptibilidad del material sin perturbaciones y

$$\chi' = \frac{\partial \chi}{\partial \xi} \xi_0 \quad (1.13)$$

la *susceptibilidad Raman* de primer orden, un tensor simétrico de rango dos que presenta la perturbación producida por el fonón [1]. Introduciendo esta expresión dependiente del tiempo en (1.12), obtenemos ahora una polarización separable en dos términos

$$\mathcal{P}(\vec{r}, t) = \mathcal{P}_0(\vec{r}, t) + \mathcal{P}'(\vec{r}, t) \quad (1.14)$$

con

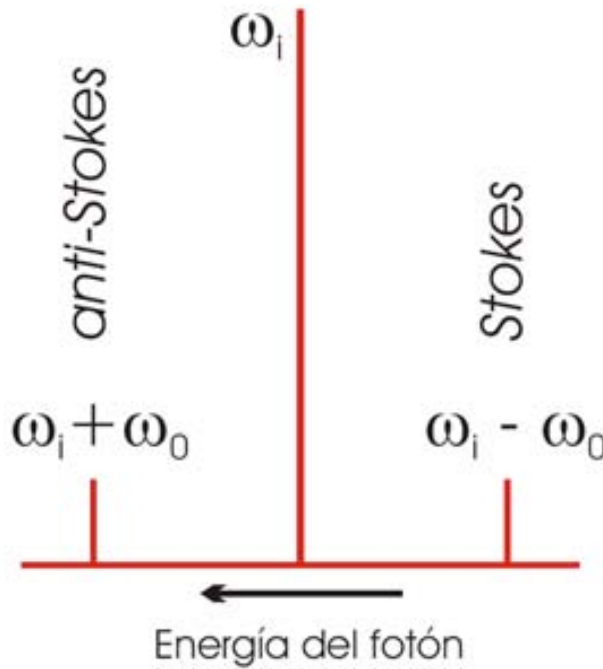
$$\begin{cases} \mathcal{P}_0(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 E_0 \chi_0 \hat{e}_i \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \\ \mathcal{P}'(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 E_0 \chi' \hat{e}_i \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \end{cases} \quad (1.15)$$



el primer término de esta polarización tiene la misma frecuencia que la radiación incidente y representa por tanto la dispersión Rayleigh. Por otro lado, el término  $\mathcal{P}'$  se puede descomponer a su vez en dos contribuciones de frecuencia y vector de onda definidos por

$$\mathcal{P}'(\vec{r}, t) = \frac{E_0}{2} \chi' \hat{e}_i \{ \cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \omega_0)] + \cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \omega_0)] \} \quad (1.16)$$

Estas dos componentes se denominan respectivamente *Stokes*, de vector de onda  $\vec{k}_s = \vec{k}_i - \vec{q}$  y frecuencia  $\omega_s = \omega_i - \omega_0$ , y *anti-Stokes*, con  $\vec{k}_{as} = \vec{k}_i + \vec{q}$  y  $\omega_{as} = \omega_i + \omega_0$ . Es decir que la modulación  $\mathcal{P}_s$  y  $\mathcal{P}_{as}$ , que oscilan con una frecuencia mayor y menor a  $\omega_i$ , son precisamente la contribución Raman a la dispersión inelástica [1]. Como esta polarización da lugar a una onda electromagnética dispersada con la misma dependencia temporal, la energía de la luz dispersada por un material en proceso Raman diferirá de la incidente en la cantidad  $\pm \hbar \omega_0$ , tradicionalmente notada como *corrimiento Raman Stokes* y anti-Stokes. Este efecto se visualiza mejor en la Figura 1.4.



**Figura 1.4:** Generación de los procesos Raman respecto a la energía del láser ( $\hbar \omega_i$ ). La convención usual es considerar positivo el corrimiento Stokes.

La sección eficaz en silicio es muy pequeña ( $\sim 10^{-6}$  de la dispersión elástica [1]) y, dado que las energías de las vibraciones son menores que el 1% de la energía del láser, esto fija fuertes condicionamientos en el equipo necesario para poder resolver la luz dispersada inelásticamente de esta forma. En particular, las propiedades de filtrado y resolución espectral serán descritas en Sección 2.2, donde veremos que se vuelven imprescindibles para mediciones de los fonones Raman con buena resolución espectral.

Podemos notar de la Ec. (1.16) que tanto frecuencia como vector de onda son conservados en el proceso Raman, luego el vector de onda para la dispersión de un fonón Raman debe ser dos veces el vector de onda de la luz incidente. Considerando la luz visible que nosotros hemos utilizado, tenemos que  $2k_i \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a cerca de 1/100 del tamaño de la zona de Brillouin para un semiconductor en general. Por lo tanto, la dispersión Raman de un fonón es sensible solamente a fonones cerca del centro de la ZB. Para obtener proceso de dispersión Raman de dos fonones, por ejemplo, necesitamos expandir la Ec. (1.12) a potencias más altas. En nuestro trabajo, las mediciones de Raman fueron realizadas en sustratos de ZnO, material de estructura tipo wurtzita. Las reglas de selección y los tensores Raman en particular están descritos directamente en la Sección 5.3.

Para obtener la intensidad de la luz dispersada por el proceso Raman, hay que calcular la radiación de la polarización generado por  $\mathcal{P}'$  (Ec. 1.13) en una cierta dirección de polarización  $\hat{e}_s$  y a una dada energía  $\omega$  es proporcional a  $|\hat{e}_s \cdot \chi \cdot \hat{e}_i|^2$ . Sin embargo podemos escribir esta relación en términos del tensor Raman como

$$I_s \propto |\hat{e}_i \cdot \mathfrak{R} \cdot \hat{e}_s|^2 \quad (1.17)$$

donde  $I_s$  es la intensidad de la luz dispersada,  $\hat{e}_i$  y  $\hat{e}_s$  son las direcciones de la polarización de la luz incidente y dispersada, respectivamente. Por último,  $\mathfrak{R}$  es el tensor Raman, un parámetro que es proporcional a  $\chi$  y también dependiente de la simetría cristalina, y que determina las transiciones que son permitidas o prohibidas, es decir, las Reglas de Selección Raman.

## 1.4 Confinamiento cuántico de electrones

En los tiempos actuales la gran investigación en nuevas técnicas experimentales de crecimiento de estructuras nanocristalinas hace con que cada vez más las propiedades opto-electónicas van desviándose de los materiales tipo *bulk*. Disminuyendo las dimensiones de las nanoestructuras empieza a entrar en el mundo de la Mecánica Cuántica, donde por ejemplo el fenómeno del Confinamiento Cuántico juega un importante papel. La cuantización lleva a estados energéticos discretos, donde los electrones y los huecos están confinados en una o más direcciones para una cierta estructura. Mismo para una nanoestructura tan pequeña como un punto cuántico (*quantum dots*), a pesar de la constante de red cristalina ser aún menor que ella, las funciones de onda envolventes se cuantizadas.

Uno de las nanoestructuras más estudiadas son los **pozos cuánticos**, donde los electrones están confinados en una dirección espacial. El movimiento traslacional en el plano perpendicular a la dirección de confinamiento no está restringido. Un pozo cuántico, por ejemplo, de un compuesto semiconductor III-V como GaAs puede ser obtenido por una deposición epitaxial (MBE, del inglés *molecular beam epitaxy*)

de varias capas de GaAs y entre cada capa poner un material con un *gap* de banda mayor, por ejemplo,  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ .

Si el movimiento electrónico está confinado en dos dimensiones, la estructura es llamada de nano hilo (*quantum wire*), y si existe confinamiento en las tres dimensiones espaciales, se llama de *quantum dots* (puntos cuánticos). Las propiedades ópticas y sus estructuras electrónicas en sistemas nanoestructurados serán analizadas en los Capítulos 3 (para el caso de nanocristales de Si) y 4 (una superred de GaInAs/AlAs).

Uno de los modelos más utilizados y más sencillos para demostrar el confinamiento cuántico es el caso de una partícula con masa efectiva  $m^*$  en un sistema unidimensional con un potencial con barreras infinitas en la dirección  $z$ . Prácticamente todos los libros de texto de mecánica cuántica considera ese problema como introductorio para la observación de cómo el confinamiento cuántico lleva a resultados diferentes al caso de la mecánica clásica [7,8].

Resolviendo la Ecuación de Schrödinger para ese sistema se obtiene la discretización de los estados energéticos, o sea, a los autovalores que son posibles soluciones. Los autovectores y autovalores vienen dados por:

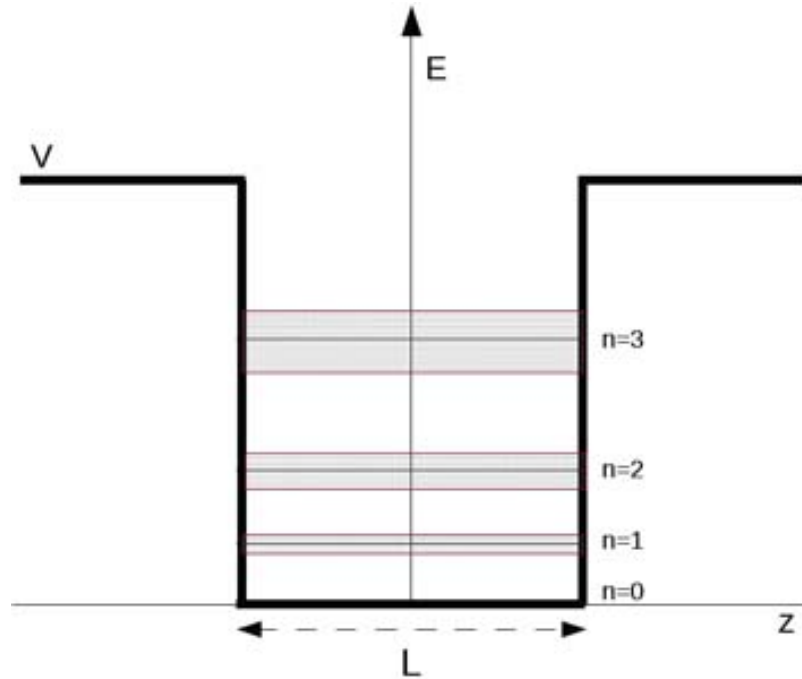
$$\begin{aligned} k_{zn} &= \frac{2\pi}{\lambda_n} = n\pi / L, \\ E_n &= \frac{\hbar^2 k_{zn}^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \end{aligned} \quad (1.18)$$

donde  $n = 1, 2, 3, \dots$  son índices de cada nivel de energía  $E_n$  y  $L$  es el espesor del pozo de potencial (ver Figura 1.5). Pensando en un caso más real para un pozo cuántico, en general el espesor  $L$  está sujeto a fluctuaciones debido a imperfecciones y/o defectos siempre presentes en las técnicas de crecimiento, permitiendo un cierto ensanchamiento no homogéneo de los niveles energéticos confinados (ver Fig. 1.5).

La dispersión en la energía de cada nivel ( $\delta E_n$ ) en función de las fluctuaciones en el espesor del pozo de potencial ( $\delta L$ ) puede ser calculado de la Ec. (1.18) y es dado por:

$$\delta E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{m^* L^3} \delta L = \frac{2E_n}{L} \delta L \quad (1.19)$$

Este resultado muestra que el ensanchamiento aumenta cuadráticamente con el número cuántico, o sea, con el nivel de energía. Además, si consideramos un valor fijo para el número  $n$  del nivel, este ensanchamiento aumenta inversamente con el espesor del pozo. Este resultado es un efecto puramente cuántico y no debe ser confundido con el ensanchamiento no homogéneo, por ejemplo, de una distribución de puntos cuánticos (o nanocristales) de diferentes tamaños, como hemos observado por la forma del pico de fotoluminiscencia en las muestras presentadas en el Capítulo 3.



**Figura 1.5:** Esquema de un pozo unidimensional con una barrera de potencial  $V$ . Cuatro niveles están mostrados y están asignados por  $n = 0, 1, 2, 3$ . La banda horizontal alrededor de cada nivel corresponde a cambios en la energía de cada nivel debido a fluctuaciones en el espesor ( $L$ ) del pozo cuántico.

## 1.5 Efecto Stark

En esta sección describiremos brevemente algunos conceptos respecto al Efecto Stark, que se considera en el Capítulo 4 donde hemos estudiado una multicapa crecida con tensión interna, donde ese efecto se presenta de manera bastante pronunciada.

El Efecto Stark [9] es el desplazamiento y la separación de las líneas espectrales de átomos y moléculas debido a presencia de un campo eléctrico externo. Este efecto es el análogo eléctrico al efecto Zeeman, donde una línea espectral es separada en varias componentes debido a un campo magnético externo. El efecto Stark puede ser explicado completamente con la Mecánica Cuántica, pero él ha sido descrito con Mecánica Semiclásica con bastante éxito.

En un material semiconductor crecido en forma de heteroestructura, como lo que está presentado en el Cap. 4, es un material crecido de forma intercalada entre dos capas con materiales de *gap* de energías distintas. En ese caso Efecto Stark presenta gran efecto debido al electrón y el hueco estaren presentes en superficies opuestas de cada una de las capas. Esa separación de carga es debido al crecimiento ocurrir fuera de un eje principal de la red cristalina, generando una tensión interna permanente. Como las capas son muy finas, cuando excitamos la multicapa con una fuente de luz láser, el par electrón–hueco (excitón) aún queda confinado dentro de una de las capas.

El Efecto Stark, o en este caso *Efecto Stark Cuántico*, está presente en esa superred debido al efecto de un campo eléctrico permanente sobre el espectro de emisión de los pozos cuánticos presentes. En ausencia de un campo eléctrico, electrones y los huecos dentro del un pozo cuántico sólo pueden ocupar estados dentro de un conjunto discreto de sub-bandas de energía. Por consiguiente, sólo un conjunto discreto de frecuencias de luz puede ser absorbida o emitida [10]. Con un campo eléctrico permanente, hay un corrimiento de electrones hacia menores energías, mientras que los huecos sufren un corrimiento hacia mayores energías, es el conocido Stark-shift. Este efecto reduce la energía del *gap* (o frecuencias) para el proceso de emisión de luz. Además de este corrimiento, el Efecto Stark desplaza los electrones y los huecos para lados contrarios del pozo cuántico, disminuyendo el solapamiento de las funciones de onda que describen cada portador, y por consecuencia, disminuyendo la eficiencia de recombinación (o tasa de emisión para nuestro caso) del sistema. La separación espacial entre electrones y huecos está limitada por la presencia de barreras de potencial alrededor del pozo cuántico. El *Efecto Stark Cuántico* es muy utilizado en moduladores ópticos, particularmente en comunicaciones de fibras ópticas.

## Referencias

- [1] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer, Berlin, 2010.
- [2] S. M. Sze, *Semiconductor devices – Physics and Technology*, 2<sup>nd</sup> edition, 2002.
- [3] T. Suzki and W. Paul, *High Pressure in Semiconductor Physics I*, Semiconductor and Semimetals, vol. 54, 1998.
- [4] L. Brillouin, *Ann. de Physique* **17**, 88 (1922).
- [5] L. I. Mandelstam, *Zh. Russko Fiz. Khim. Obshch.* **58**, 381 (1926).
- [6] C. V. Raman, *Nature* **121**, 619 (1928).
- [7] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *The Classical Theory of Fields*, Butterworth Heinmann.
- [8] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics (Non-Relativistic Theory)*, Butterworth Heinmann.
- [9] J. Stark, *Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien I. Quereffekt* (Observations of the effect of the electric field on spectral lines I. Transverse effect), *Annalen der Physik*, vol. **43**, pp. 965-983 (1914).
- [10] Hartmut Haug, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, World Scientific, 2004.

# Capítulo 2

## Técnicas Experimentales

Se dedicará este capítulo a la descripción de las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización óptica de las estructuras semiconductoras que son objeto de estudio de la Tesis. Las dos técnicas ópticas, fotoluminiscencia (PL) y espectroscopia Raman, han demostrado ser útiles herramientas para la caracterización de nanoestructuras semiconductoras, pues permiten la descripción de las propiedades electrónicas de las mismas. La combinación de técnicas espectroscópicas y altas presiones ha probado ser muy útil para el estudio de las estructuras electrónicas de estructuras semiconductoras.

En primer lugar se describirán los conceptos técnicos de cómo fue realizado las mediciones de presión y después describiremos como esa técnica fue utilizada para las mediciones de PL y Raman.

### 2.1 Técnicas de altas presiones hidrostáticas

La técnica de altas presiones avanzó principalmente entre 1910 y 1950 durante la “era Bridgman” (galardonado con el premio Nobel de 1946), utilizando principalmente celdas de cilindros-pistones, donde se alcanzaron presiones de hasta 100 kbar. Esos experimentos se concentraron principalmente en el estudio de sólidos bajo presión [1-2]. Tras esa era, se comenzaron a confeccionar celdas para experimentos de difracción de rayos-X, estudios de absorción óptica y superconductores.

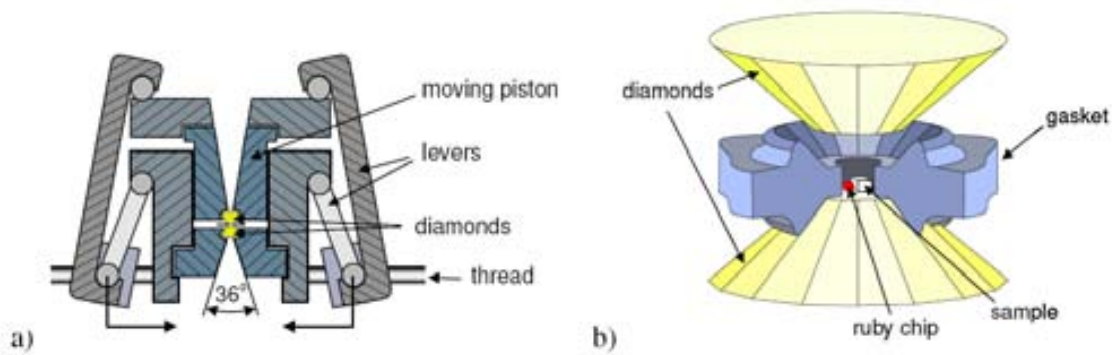
La presión hidrostática es creada tras la deformación de un material de sellado (metal) con un agujero que sirve como cámara de presión donde irá la muestra. Ese agujero está localizado entre dos pistones que ejercen la presión. Bridgman había utilizado carburo de tungsteno que es muy duro, pero es opaco y no sirve para mediciones ópticas. La revolución para las técnicas de altas presiones empezó tras el desarrollo de las “DAC” (del inglés, *diamond anvil cell*), introduciendo *diamantes* para ejercen la presión. Aún sabiendose que el diamante es el material más duro conocido por el hombre y es completamente transparente para los rayos-X y para luz, solamente en la década de 50 comenzaron las investigaciones utilizando esos materiales, principalmente con Lawson y Tang.

#### 2.1.1 DAC – *Diamond anvil cell*

La DAC es un dispositivo construido para realizar mediciones ópticas bajo la aplicación de presión hidrostática. El principio de utilización de una DAC es muy sencillo, como podemos observar en la Figura 2.1, hay un volumen en el centro que es utilizado como cámara para le muestra. Un agujero es

perforado en un *gasket* (material que sella la celda) con una broca de 100–300  $\mu\text{m}$  (dependiendo del tipo de medición a ser realizada). Ese material está sellado en ambos lados (base y tope) por dos diamantes que sirven como yunques (Fig. 2.1b). La muestra está sujeta a presión cuando los dos diamantes comprimen el *gasket* disminuyendo el volumen de la cámara y deformándolo un poco. Dependiendo del rango de presión que será utilizada, diferentes celdas de presión fueron construidas y la mayoría de ellas utilizan diamantes para ejercer la presión (Fig. 2.1a).

La celda de presión utilizada en nuestros experimentos fue diseñada por Syassen y Holzapfel [2] y puede alcanzar presiones de hasta 26 GPa (260 kbars). Esa celda presenta un ángulo de apertura de  $36^\circ$  (Fig. 2.1a), por lo que es un montaje ideal para mediciones ópticas, principalmente de espectroscopia Raman.



**Figura 2.1:** Esquema de una DAC. (a) Del lado izquierdo enseñamos los mecanismos que ejercen presión a los diamantes presentes en centro. Las roscas presentes en la base sirven para conectar el medidor de presión y cuando realizamos mediciones a bajas temperaturas, esas roscas son conectadas a través de barras que están dentro del criostato y permiten cambiar la presión a través de ellas. (b) el lado derecho muestra una ilustración de los diamantes y del *gasket* presionando la muestra que está dentro de la cámara.

Los *gaskets* son hechos de una aleación níquel–cromo también referida como Inconel X-750 [3], esa aleación fue escogida debido a sus propiedades elásticas y su dureza. Los *gaskets*, discos de cerca de 8 mm de diámetros y de 250  $\mu\text{m}$  de espesor fueron primeramente presionados por los diamantes para la creación de facetas y indentación del mismo, llegando a un espesor de 100  $\mu\text{m}$  y diámetro de 400  $\mu\text{m}$ . Finalmente un agujero de 100–300  $\mu\text{m}$  fue perforado en su centro. Este agujero representa la cámara donde colocamos la muestra, con dimensiones que no pueden exceder  $100 \times 100 \times 50 \mu\text{m}^3$ . También colocamos una esfera de rubí para determinación de la presión.

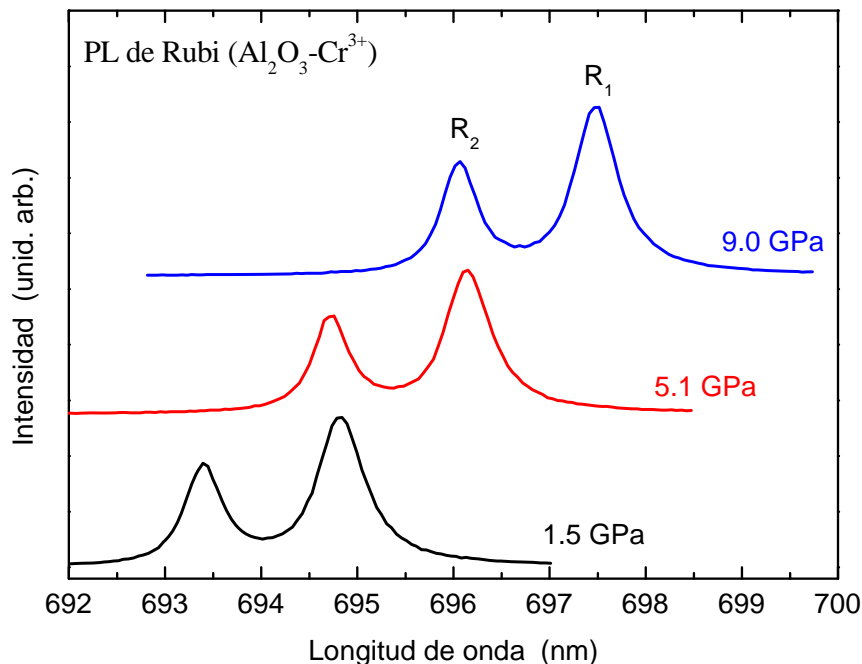
Gases condensados y también de varios líquidos orgánicos han sido utilizados como medio transmisor de presión para asegurar condiciones hidrostáticas de presión dentro de la cámara donde está la muestra. El  $^4\text{He}$  líquido es considerado el mejor medio de presión debido a su comportamiento hidrostático hasta presiones de 60 GPa, pero en general es utilizado solamente en mediciones realizadas a bajas temperaturas debido a su alto coste. Además, el  $^4\text{He}$  presenta superfluidez a temperaturas por debajo de 2.2 K, facilitando bastante el proceso de cargar la celda. Para mediciones realizadas a temperatura



ambiente, una mezcla de 4:1 metanol/etanol fue utilizada. Esa mezcla permite hacer mediciones hasta presiones de  $\sim 13$  GPa, donde empieza a solidificarse y ya no sería un medio hidrostático. La referencia [4] presenta varias técnicas y materiales para mediciones de altas presiones hidrostáticas.

### 2.1.2 Calibración de la presión

La determinación de la presión hidrostática es determinada *in situ* en los experimentos. Eso es posible midiendo la dependencia de la fluorescencia del rubí a través de los cambios observados en sus líneas espectrales. Para ese propósito, una pequeña bolita de rubí fue colocada en el interior de la cámara de presión, al lado de la muestra. Rubí es  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (zafiro) dopado con  $\text{Cr}^{3+}$  y muestra una fluorescencia bastante intensa y conocida en el rango del rojo. La simetría del rubí es romboédrica, así los iones  $\text{Cr}^{3+}$  y sus seis primeros vecinos forman un octaedro distorsionado con simetría  $C_3$  [5,6]. El campo cristalino resultante desdobra los niveles de energía degenerados para los electrones  $3d$  de  $\text{Cr}^{3+}$ , donde permite la emisión de dos fuertes fluorescencias en rango visible, denotadas por  $R_1$  y  $R_2$  y con energías  $E_{R_1} = 14418 \text{ cm}^{-1}$  y  $E_{R_2} = 14447 \text{ cm}^{-1}$ . La fluorescencia de las bolitas de rubí puede ser vista en la Figura 2.2.



**Figura 2.2:** Espectro típico de Rubí bajo la aplicación de tres diferentes presiones. Las líneas  $R_1$  y  $R_2$  proviene de las impurezas de  $\text{Cr}^{3+}$  presentes. La línea  $R_1$  es la que utilizamos para calibrar la presión en nuestros experimentos.

La aplicación de presión externa disminuye las distancias interatómicas y, lleva a una disminución del campo cristalino de rubí, reduciendo de manera conjunta las energías de las líneas  $R_1$  y

R<sub>2</sub>, observadas en la Fig. 2.2. La dependencia de la fluorescencia de rubí bajo presión hidrostática ha sido determinada hasta 80 GPa [7] y muestra la siguiente dependencia

$$P(\lambda) = \frac{A}{B} \left\{ \left[ 1 + \left( \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \right)^2 \right]^B - 1 \right\} \quad (2.1)$$

donde  $A = 1904$  GPa,  $B = 7.665$  GPa,  $\lambda_0$  y  $\lambda$  son las longitudes de onda de la línea R<sub>1</sub> a presión ambiente y a una dada presión, respectivamente. Como las pequeñas bolitas de rubí pueden presentar algún grado de tensión interna, los valores de  $\lambda_0 = 694.25$  nm pueden representar una fuente de error para la determinación de la presión.

Para una determinación más precisa de la presión, su dependencia con temperatura debe ser llevada en cuenta. Los coeficientes de presión  $A$  y  $B$  son independientes de la temperatura, pero las líneas R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> cambian y su dependencia debe ser considerada. A bajas temperaturas, solamente la línea R<sub>1</sub> es visible. La dependencia con la temperatura de la línea R<sub>1</sub> puede ser descrita con el modelo Raman de dos fonones [8], que nos produce como resultado

$$\nu_R(T) - \nu_R(0) = \alpha \left( \frac{T}{\Theta} \right)^4 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (2.2)$$

donde  $\nu(T)$  es la energía de la línea R<sub>1</sub> a una temperatura  $T$  y presión ambiente y  $\nu(0)$  es el análogo a cero kelvin. Los parámetros  $\Theta$  y  $\alpha$  han sido determinados ajustando la Ec. (2.2) para un conjunto de puntos experimentales, dando valores de  $\Theta = 760$  K y  $\alpha = 419$  cm<sup>-1</sup> [9].

Todas las lecturas de presión presentadas en esa Tesis fueron calculadas utilizando las ecuaciones (2.1) y (2.2). Las energías de las líneas de rubí fueron determinadas por ajuste de los picos utilizando una forma de línea Lorentziana. En algunos experimentos, cuando la esfera de rubí se ha movido para el costado del *gasket*, imposibilitando enfocar sobre ella o cuando ella ha desaparecido por meterse por debajo del *gasket* tras una deformación del mismo, se ha utilizado el fonón óptico del sustrato de Si(001), como en el caso de las muestras del Capítulo 3. El hecho de que esas muestras son transparentes permite que el spot del láser penetre hasta la superficie del sustrato y, como ese fonón es muy intenso, podemos utilizarlo como calibrador de presión, cuyo coeficiente es bastante conocido. La calibración de presión para ese fonón fue hecha usando una calibración previa con esfera de rubí y su dependencia es:

$$P(\omega_{Si}) = 41.13 - \sqrt{1691.6 + 16.1 \times (520.7 - \omega_{Si})} \quad (2.3)$$

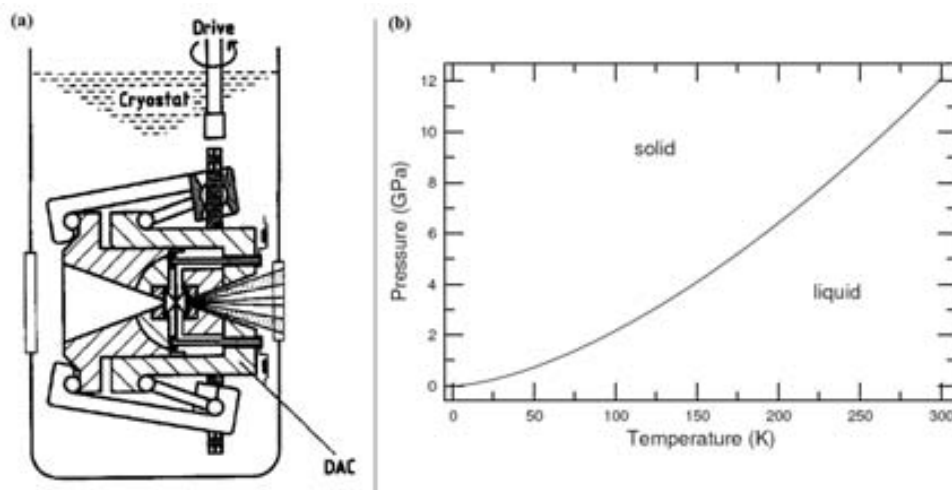
donde  $P$  es la presión en GPa, y  $\omega_{Si}$  es la frecuencia del fonón de Si, dado en cm<sup>-1</sup>.

### 2.1.3 Técnicas de presión para mediciones hechas a bajas temperaturas

Cuando hay necesidad de realizar mediciones a bajas temperaturas utilizando la celda de presión, el método para cargar la celda con el medio de presión y la manera de hacerlo se torna más complicada. La utilización de  $^4\text{He}$  como medio transmisor de presión depende de la utilización de un criostato especial, donde la transferencia de este medio es un proceso que requiere equipos de vacío y la observación óptica del gasket para asegurarse que la celda se encuentra cerrada.

Antes de realizar la transferencia de helio, la celda de presión ya debe estar con la muestra en cuestión y la bolita de rubí. Se dejaba la celda un poco abierta (donde los diamantes no están tocando la superficie del *gasket*) y la introducíamos dentro del criostato especial. Tras la inmersión de la celda en la cámara interior (ver esquema en la Fig. 2.3a), se iniciaba el bombeo del helio líquido a través de una válvula aguja hasta que la cámara donde está la celda esté completamente llena. Cuando la temperatura llega a  $\sim 2.2$  K, el estado superfluido del helio permite que entre en la celda muy fácilmente y, con mucho cuidado vamos cerrando la celda, o sea, acercando los diamantes hasta que toque el *gasket* y esté completamente sellada.

Como el helio líquido cristaliza instantáneamente cuando está sujeto a presión y a una temperatura de 2 K, la temperatura del sistema debe ser aumentada hasta que alcancemos el punto de fusión, observando el diagrama de fase (Fig. 2.3b) donde muestra la curva temperatura vs presión del helio. Cuando se aumenta la temperatura el helio vuelve a relajarse y posibles tensiones no hidrostáticas son eliminadas, permitiéndonos hacer el cambio de presión (este proceso es realizado tanto en la subida cuanto en la bajada de presión). Tras hacer el cambio de presión, cuando se vuelve a bajar la temperatura, nuevamente el helio se torna sólido y asumimos que la presión dentro de la celda es aproximadamente hidrostática. Siempre que se cambia la presión debemos esperar unos minutos para que la celda estabilice su presión y se mantenga constante durante el proceso de medición. Mediciones de PL bajo presión realizadas a bajas temperaturas serán presentadas en el Capítulo 4.



**Figura 2.3:** (a) Esquema de la celda inmersa dentro del criostato tras la transferencia de helio. También podemos observar la varilla que se utiliza para cambiar la presión. (b) Curva de solidificación de He utilizada para saber la temperatura que debemos calentar la celda para que el helio se funda.

## 2.2 Técnicas Espectroscópicas

Las mediciones de caracterización ópticas que serán a presentadas a lo largo de esta Tesis han sido realizadas utilizando el arreglo experimental esquematizado en la Figura 2.4. Aunque este esquema puede ser considerado general, algunas variaciones se hacen presentes dependiendo del tipo de medición deseada.

Como excitación óptica, se han utilizado láseres con las siguientes longitudes de onda: láser de argón con longitudes de onda de 488 y 514.4 nm (2.54 y 2.41 eV), láser de He-Ne con 632.8 nm (1.96 eV) y un diodo láser a 405 nm (3.06 eV). Estas líneas permiten excitar las muestras por encima del *gap* semiconductor, es decir, donde las muestras son opacas. Por lo tanto se ha trabajado siempre en una geometría de retrodispersión o *backscattering*, donde la luz dispersada o emitida por la muestra que analizaremos se colecta en la misma dirección de incidencia. El análisis de la luz emitida o dispersada por las muestras lo realizamos utilizando un espectrómetro Jobin Yvon LabRam HR 800. El espectrómetro posee redes holográficas de 1800 y 600 líneas/mm. La detección propiamente dicha la realiza un sensor extendido tipo CCD (del inglés, *Charge-Coupled Device*) enfriado por nitrógeno líquido a 78 K.

### 2.2.1 Fotoluminiscencia - PL

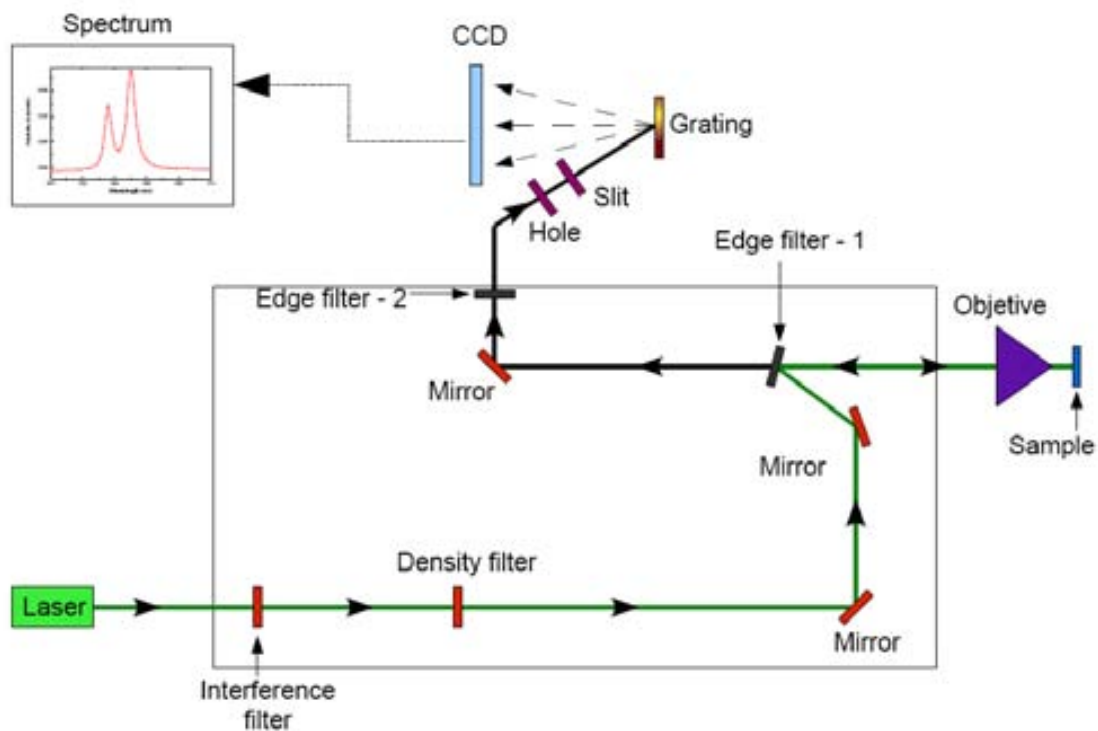
Cuando un material semiconductor es excitado ópticamente, parte de la energía que recibe es absorbida mediante la promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. La falta de electrón en la banda de valencia puede verse como la presencia de una cuasi-partícula denominada hueco, que tiene una carga efectiva positiva y masa efectiva negativa. Es decir, el hueco responde a los campos eléctricos en forma opuesta al electrón, y su relación de dispersión tiene concavidad opuesta a la electrónica.

Si bien este par *electrón-hueco* permanecer ligado por fuerzas coulombianas, formando lo que se denomina excitón, consideraremos por simplicidad la *aproximación de un electrón* para tratarlo independientemente. Después de perder energía a través de varios procesos, entre los cuales lo más importante son la interacción con la red y los demás electrones en la banda de conducción (termalización, con tiempos de decaimiento del orden de *ps*), el electrón relaja hasta el fondo de la banda de conducción. De igual forma, el hueco relaja hacia el tope de la banda de valencia. Finalmente en tiempos típicos de *ns* hasta  $\mu s$  para los materiales estudiados, el electrón y el hueco se recombinan mediante la emisión de un fotón. Es importante notar que el fotón emitido no guarda ninguna correlación con el fotón que excitó originalmente el par electrón-hueco. Su energía está definida exclusivamente por la estructura electrónica de bandas del semiconductor en cuestión (corregida eventualmente por la distribución térmica), como hemos descrito en la Sección 1.1.

Aparte de método estándar para las mediciones de fotoluminiscencia, se han realizado mediciones de PL con un criostato convencional, tanto para mediciones a bajas temperaturas cuanto para mediciones de iluminación con láser en vacío. Estas mediciones serán descritas en el Capítulo 3, donde

capas de  $\text{SiO}_x$  fueron iluminadas con el láser a toda potencia ( $\sim 9$  mW para  $\lambda = 488$  nm) en el mismo punto durante varias horas. Esas mediciones fueron realizadas tanto en vacío como en atmósfera de nitrógeno gaseoso, donde se verá que la presencia del oxígeno molecular posee un papel fundamental para estos tipos de muestras.

Las mediciones realizadas a temperatura ambiente con la celda de presión fueron hechas en la geometría de MICRO, donde un objetivo de magnificación 20x fue utilizado para enfocar el haz del láser. Todas las mediciones en las muestras de nanocristales de Si (Cap. 3) y sustratos de ZnO (Cap. 5) han sido realizadas con esas especificaciones. Para las mediciones presentes en Cap. 4, la superred de GaInAs/AIAs fue medida a temperaturas hasta 6 K, así como la celda fue insertada dentro del criostato (especial para la transferencia de helio) las mediciones de fotoluminiscencia fueron hechas con la geometría de MACRO, pues el haz del láser fue enfocado sobre la muestra con una lente convergente normal. El camino óptico para ambas geometrías está descrito en la Figura 2.4, lo único que difiere es la introducción del objetivo antes de la muestra.



**Figura 2.4:** Diagrama esquemático del espectrómetro LabRam 800. Hay dos filtros holográficos tipo *edge* que son usados para filtrar el haz del láser, especiales para mediciones de Raman.

### 2.2.2 Espectroscopia Raman

Como hemos descrito en la Sección 1.3, el efecto Raman fue nombrado así por uno de sus descubridores, el científico indio C. R. Raman que descubrió ese efecto a través de la luz solar. Raman fue galardonado con premio Nobel de Física en 1930 por esa descubierta, utilizando solamente la luz

solar, donde tras el uso de un filtro fotográfico de banda estrecha para crear una fuente monocromática de luz, y un “filtro cruzado” (como un polarizador) para bloquearla, él encontró que luz con frecuencias distintas a las del filtro fotográfico estaban pasando a través del “filtro cruzado”. En años posteriores las lámparas de arco de mercurio se transformaron en las principales fuentes de luz y primeramente utilizaban una detección fotográfica para que después diesen paso a la detección con espectrómetro y utilizando láseres como fuentes de luz para observación del Efecto Raman.

Para ese trabajo, los espectros Raman enseñados en el Capítulo 5 fueron colectados utilizando un espectrómetro comercial que fue optimizado para ese propósito. Una de las más importantes complicaciones presentes en esa técnica es que la energía de las excitaciones Raman (fonones) son de orden de decenas de  $meV$ , lo que significa que para poder observarlas, se necesita un equipo que tiene que filtrar el haz del láser incidente, pero con un ancho de banda bastante estrecho. Este proceso puede ser alcanzado de dos maneras distintas: i) filtrando el láser incidente a través de sucesivas redes de difracción, ii) utilizando filtros holográficos de bandas tipo *notch* o *edge*.

Como podemos observar en la Figura 2.4, el proceso de filtrado del láser es alcanzado utilizando dos filtros tipo *edge*, indicados en la figura. Con esa configuración es posible realizar mediciones tan cerca como  $80\text{ cm}^{-1}$  del láser. Otra herramienta muy importante presente en ese espectrómetro es el microscopio confocal, permitiendo la realización de experimentos de micro-Raman. La geometría confocal es ajustada por la apertura del *pinhole* (HOLE en la Fig. 2.4), y permite una mejor resolución espacial en la dirección focal.

Una importante diferencia está presente cuando se utiliza un espectrómetro de filtrado con redes, pues hay pérdida de intensidad debido a sucesivas redes de difracción. Para nuestro caso, el espectrómetro holográfico presenta solamente una red, disminuyendo así, la pérdida de luz durante el proceso de filtración. Esa característica hace que el LabRam HR 800 tenga gran uso para experimentos de espectroscopia Raman para sistemas con poca señal.

## Referencias

- [1] A. W. Lawson and T.-Y. Tang, *A Diamond Bomb for Obtaining Powder Pictures at High Pressures*, Rev. Sci. Instruments **21**, 815 (1975).
- [2] K. Syassen and W. B. Holzapfel, In K. D. Timmerhaus and M. S. Barber (editors), *Physics of Solids Under High Pressure*, volume **1**, p. 223 (1979).
- [3] P. H. Miller and J. H. Taylor, *Pressure coefficient of resistance in intrinsic semiconductors*, Phys. Rev. **76**, 179 (1949).
- [4] A. Jayaraman, *Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations*, Rev. Mod. Phys. **55**, 65 (1983).
- [5] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett and S. Block, *Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence*, Science **176**, 284 (1972).
- [6] S. Sugano and Y. Tanabe, *Absorption Spectra of Cr<sup>3+</sup> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of the Physical Society of Japan **13(8)**, 880 (1958).
- [7] H. K. Mao, J. Xu and P. M. Bell, *Calibration of the ruby pressure gauge quasi-hydrostatic conditions*, J. Geophys. Res **91**, 4673 (1986).
- [8] D. E. McCumber and M. D. Sturge, *Linewidth and Temperature Shift of the R Lines in Ruby*, Journal of Applied Physics **34(6)**, 1682 (1963).
- [9] J. Yen and M. Nicol, *Temperature dependence of the ruby luminescence method for measuring high pressures*, Journal of Applied Physics **72(12)**, 5535 (1992).

# Capítulo 3

## Nanocristales de Si en matrices de SiO<sub>x</sub>

El silicio bulk cristalino es el principal material presente en tecnologías de la industria microelectrónica, fotovoltaica, etc. Cuando se reduce sus dimensiones hasta la escala de nanómetros ese material gana nuevas propiedades y funcionalidades. Nanocristales de Si (nc-Si) son considerados piezas claves para el camino de nuevas y excitantes aplicaciones en las industrias microelectrónica, fotónica, fotovoltaica y de nanobiotecnología. Como ese material es completamente compatible con tecnologías ya existentes, el uso de nanocristales de Si se torna bastante fácil y atractivo en comparación con otros tipos de nanopartículas. Así, ese tema genera gran interés científico y tecnológico, tanto para estudiar sus propiedades físicas y químicas, cuanto para investigar métodos de producción, caracterización y aplicaciones.

Eso capítulo trata del estudio de nanocristales de Si incrustados en matrices de SiO<sub>x</sub> (no estequiométricas), donde el origen de su emisión en el rango visible del espectro fue investigado a través de mediciones de PL bajo la aplicación de presión hidrostática. Cálculos teóricos fueron realizados en colaboración con el Grupo de Estructura Electrónica del ICMAB, más específicamente con el Prof. Riccardo Rurali, donde los resultados encontrados corroboraron las mediciones experimentales. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión – TEM fueron obtenidas a través de una colaboración con el Prof. Jordi Arbiol, también del Institut de Ciència de Materials de Barcelona.

### 3.1 Introducción

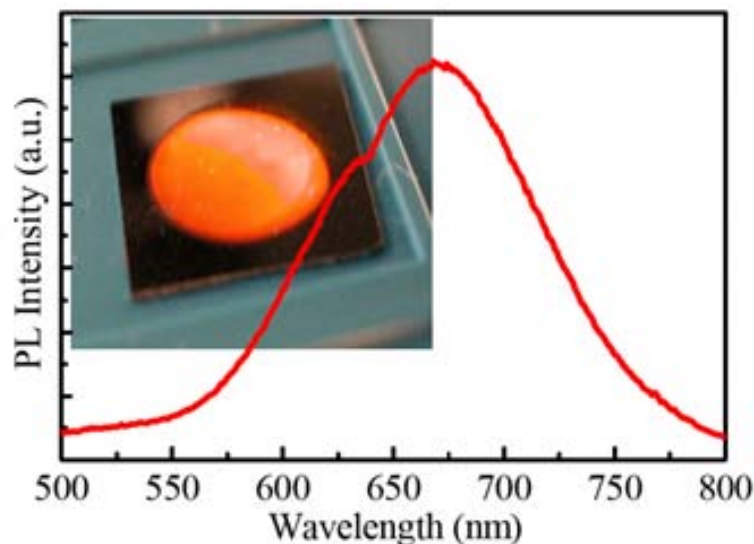
Silicio, el segundo elemento más abundante en el planeta Tierra (después del oxígeno), posee además propiedades electrónicas y mecánicas de calidad superior, se ha tornado el principal material para la industria microelectrónica, y lo seguirá siendo en el futuro. El silicio es un semiconductor cuya conductividad eléctrica puede ser controlada en un rango bien ancho, o dinámicamente o permanentemente. Su estado oxidado (SiO<sub>2</sub>) es uno de los mejores y más estables aislantes eléctricos y sus propiedades químicas y mecánicas lo hacen ideal para el procesamiento de materiales avanzados. Por todas esas razones, el silicio es básicamente el único material presente en los circuitos electrónicos integrados, siendo el ladrillo base para la construcción de dispositivos electrónicos, transistores y diodos para microprocesadores, células solares, comunicaciones inalámbricas y más [1]. Sin embargo, el silicio no es una buena opción para aplicaciones fotónicas, donde elementos ópticamente activos son requeridos. La razón es que el silicio es un semiconductor de *gap* indirecto, y como descrito en Sección 1.1 la energía



del mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no caen en el mismo vector de onda  $\vec{k}$ .

No obstante, debemos recordar que la tasa de recombinación radioativa en semiconductores de *gap* directo es un proceso muy rápido (generalmente del orden de pocos nanosegundos para semiconductores con  $E_g \sim 1.2$  eV), lo que limita el tiempo de vida de los portadores (principalmente los portadores minoritarios). En silicio, el tiempo de vida radioactivo (de orden de milisegundos en silicio puro [1]) es lento, lo que permite a los portadores minoritarios difundirse sobre distancias macroscópicamente grandes (pocas centenas de micrómetros y más), una propiedad bastante favorable para aplicaciones electrónicas.

Esa situación cambia substancialmente cuando tratamos con nanoestructuras de silicio. Generalmente, nanoestructuras semiconductoras [2,3] son objetos semiconductores hechos artificialmente cuyas dimensiones han sido reducidas hasta escalas nanométricas. Los nanocristales (o *quantum dots* [4]) son clasificados como sistemas de dimensión-cero (0D), pues esa clasificación toma por base el número de dimensiones no confinadas a lo largo de una cierta dirección, donde los portadores (electrones y huecos) están libres para moverse. Para la escala nanométrica el fenómeno de confinamiento es muy importante, por ejemplo, podemos anticipar que la ley de conservación de momento se relaja tras la disminución del tamaño del objeto. Para el caso de nanoestructuras de silicio, un nanocristal 0D con radio  $R$ , si aplicamos el Principio de Incertidumbre de Heisenberg, podemos estimar cuanto es la relajación del vector de onda:  $\Delta k \sim 1/R$ . Como la relajación de la ley de conservación de momento aumenta con la disminución del tamaño de la nanoestructura, nosotros podemos esperar que la tasa de recombinación radioativa aumentaría considerablemente una vez que rompemos las reglas de selección para el vector de onda. Así, podemos plantear una pregunta: ¿Podemos generar elementos ópticamente activos para nanoestructuras de silicio? [5,6].



**Figura 3.1:** Espectro de PL de silicio poroso con un máximo de PL en la longitud de onda 675 nm. La fotografía demuestra la emisión con color rojo de la capa de PS cuando iluminada con una lámpara de UV. Esa figura fue extraída de la referencia [7].

La respuesta a la cuestión planteada fue respondida en 1990 cuando Canham [7] publicó una eficiente emisión de luz roja proveniente de capas de silicio poroso (PS, del inglés *porous silicon*) bajo iluminación de luz UV. PS es una red nanométrica de Si con poros aleatorios y es preparada por corrosión electroquímica de sustratos de silicio. La Figura 3.1 muestra un espectro típico de la PL y una fotografía de la luz roja que la capa de PS está emitiendo. Como la eficiencia de la PL es comparable a la obtenida de semiconductores con *gap* directos, Canham en su pionero trabajo sugirió que efectos de confinamiento cuánticos deben ser responsables por esa eficiente emisión en el rango visible. Otros dos resultados complementarios respaldaron esa conclusión. En segundo lugar, una PL con considerable corrimiento hacia el azul (~1.8 eV) fue otro trabajo que respalda los efectos de confinamiento cuántico en nanoestructuras semiconductoras [2]. Tras el descubrimiento de Canham, hubo una investigación bastante intensa y conducida por muchos grupos diferentes, todos destinados a verificar ese modelo de confinamiento cuántico.

Sorprendentemente, mientras muchos grupos de investigación respaldaron el modelo de confinamiento cuántico con informaciones adicionales (nuevas muestras y resultados) [7], un número considerable de trabajos reportaba resultados y propiedades de la PL que no podían ser explicados por el modelo de confinamiento cuántico [8]. Eso rompecabezas generó un debate muy intenso entre investigadores, donde modelos alternativos y teorías que no se basaban en el confinamiento surgían a cada nuevo trabajo. Uno de los modelos más apreciados sugería que fenómenos de superficie eran los responsables por la intensa PL [9,10]. En ese modelo, las transiciones radioactivas acontecían en la superficie de las nanoestructuras o debido a los enlaces superficiales, defectos, imperfecciones o mismo en especies moleculares.

El silicio poroso, mismo pionero en ese trabajo no es un material estable tanto desde el punto de vista mecánico cuanto químico y, con el tiempo cambia sus propiedades ópticas [9]. Así muchas discrepancias entre los modelos de confinamiento cuántico y estados de superficie no podían ser resueltas investigando silicio poroso. Como en las últimas dos décadas han surgido nuevas técnicas para fabricación de nanoestructuras de silicio, con mejor capacidad para controlar su tamaño, forma y matriz; ellas han permitido un avance de las investigaciones en las propiedades ópticas e electrónicas de nanoestructuras de silicio en función de su tamaño y dimensionalidad [11].

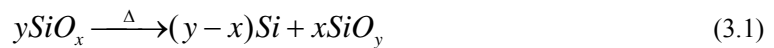
El propósito de nuestro estudio es avanzar en el desarrollo de modelos que verifican el origen de la PL producida por nanocristales de silicio en matrices s, en nuestro caso SiO<sub>x</sub>. Las mediciones de presión fueron fundamentales para saber que parte del espectro proviene de los cristalitos y que parte tiene origen los defectos siempre presentes en óxidos de silicio.

### 3.2 Confección de las muestras y composición de las matrices SiO<sub>x</sub>

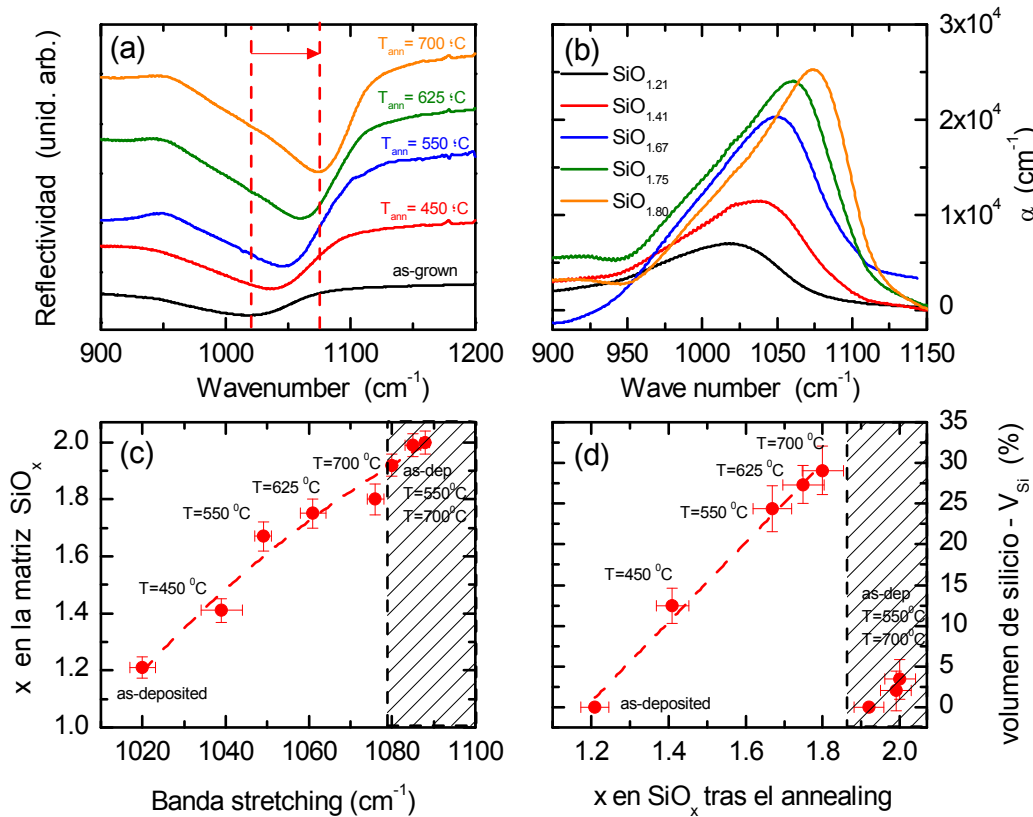
Las capas de óxido fueron depositadas por electron-beam a partir de blancos de SiO y SiO<sub>2</sub> bajo atmósfera de oxígeno con respectivamente las siguientes presiones parciales;  $4.0 \times 10^{-5}$  mbar y  $20 \times 10^{-5}$

mbar. La diferencia en la presión de oxígeno genera capas de subóxido de silicio (SiO<sub>x</sub>) con exceso de silicio en su interior. Tras la deposición de la capa, las muestras fueran sometidas a procesos de tratamiento térmicos –  $T_{ann}$ . (del inglés, *annealings*) a temperaturas crecientes de 450, 550, 625 y 700 °C bajo una atmosfera de Ar y con duración de 1 hora. El espesor de las capas es de 200 nm.

El proceso de crecimiento de nanocristales de Si ocurre debido a separación de fase entre la matriz de SiO<sub>x</sub>, generando Si puro incrustado en una matriz SiO<sub>y</sub>, diferente de la anterior con  $y > x$ , o sea, el tratamiento térmico genera matrices más estequiométricas (con más estabilidad debido, a que  $x \rightarrow 2$ ), pero aún dependientes de la temperatura usada. Abajo ponemos la ecuación de separación de fase para las matrices de subóxidos que hemos estudiado.



Para saber la composición de las matrices de subóxidos, hicimos mediciones de reflectividad en infrarrojo (IR). Localizando los grupos funcionales Si–O–Si, en particular la vibración *stretching* asimétrica del átomo de oxígeno, donde este posee una fuerte banda de absorción localizada cerca de  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  [12-14]. De hecho, por la fuerte electronegatividad del átomo de oxígeno, esta frecuencia de absorción es una función creciente de la cantidad de oxígeno “x” de la matriz de SiO<sub>x</sub> tras el *annealing*.



**Figura 3.2:** (a) Reflectividad en IR, banda stretching de Si–O. (b) Coeficiente de absorción calculado a partir de la reflectividad. (c) Composición de las muestras, desde as-grown y recocidas térmicamente. El lado izquierdo muestra las muestras crecidas a partir de una “x” baja y el lado derecho (caja con rayas), las muestras crecidas a partir de una

“x” alta. **(d)** A partir de la Ec. (3.1), hemos podido estimar el volumen de Si generado por la separación de fase tras el *annealing*.

La figura 3.2, presenta la composición de las muestras tras mediciones de reflectividad en IR. En la figura 3.1(a), podemos observar la banda de vibración stretching de Si–O para muestras crecidas a partir de un óxido con baja estequiometría. Con el aumento de la temperatura de *annealing*, las vacancias de oxígeno pueden ser ocupadas por la difusión intersticial de átomos de oxígeno para formar el enlace Si–O–Si, lo que puede ser observado en la figura 3.2(b), donde crece la absorción asociada a ese tipo de enlace. En las figuras 3.2(c) y 3.2(d) muestra la evolución de las matrices *as-grown* tras el *annealing*, donde podemos ver cómo cambia su composición y cuánto de silicio es formado tras la separación de fase. Para obtener la composición final de la matriz (Fig.3.2(c)) primero debemos calcular el coeficiente de absorción (Fig. 3.2(b)). La ecuación para su cálculo es dado por

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left( \frac{1-R}{1-R_0} \right) \quad (3.2)$$

donde  $d$  es el espesor de la capa (200 nm) y  $R$  y  $R_0$  son los valores medidos de reflectividad a un cierto ángulo ( $\theta < 90^\circ$ ) y perpendicular a la capa, respectivamente. Tras calcular la absorción para esta banda, podemos obtener la composición  $x$  de la capa de SiO<sub>x</sub> (*as-deposited* y tras *annealing*), calculando la cantidad de átomos de oxígeno presentes en la matriz. La expresión utilizada para este cálculo lleva en cuenta el área integrada de la absorción debida a los dipolos Si–O vibrando bajo el modo stretching y la constante de calibración para el Si.

$$C_{(0)} = A_{Si} \int_{\omega_{st}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (3.3)$$

donde la constante de calibración  $A_{Si} = 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  y  $C_{(0)}$  es la concentración de átomos de oxígeno dentro de la matriz amorfa. Luego, podemos saber las composiciones estequiométricas de las matrices *as-deposited* y tras el tratamiento térmico. Los resultados son los que están expuestos en la Fig 3.2(c).

Por último, para calcular el volumen relativo de Si formado tras la separación de fase, se utiliza los valores de  $x$  y  $y$  obtenidos en la Fig. 3.2(c) y, juntamente con las densidades de las matrices SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>y</sub> y Si, podemos expresar este cálculo a través de la ecuación abajo.

$$V_{Si}(\%) = 100 \times \left[ 1 - \frac{x}{y} \frac{M_{SiO_y} \rho_{SiO_x}}{M_{SiO_x} \rho_{SiO_y}} \right] \quad (3.4)$$

La manera en que se crece la matriz inicial es fundamental para entender los que se puede generar tras el *annealing*. Para las muestras crecidas con  $x$  alta, el volumen de Si generado es muy bajo, y la baja separación de fase como puede ser vista en secciones posteriores por el tipo de fotoluminiscencia presentada, donde básicamente vemos bandas de defectos tipo  $\equiv \text{SiO}^\bullet$  de la matriz recocida. En cambio las

muestras crecidas con una  $x$  baja presentan una separación de fase considerable (Fig. 3.2(c)), generando diferentes bandas de PL provenientes de la formación de nanocristales de Si, que presentan cambios tanto en sus posiciones cuanto en las intensidades de emisión.

A través de las Fig. 3.2(c) y 3.2(d), donde los valores de “ $x$ ” y el volumen de silicio formado fueron obtenidos, podemos estimar algunos parámetros importantes como el número de nanocristales presentes en la matriz en función de la temperatura de *annealing*. Primeramente vamos a calcular la densidad de nanocristales de Si presentes en un volumen arbitrario  $V$ . El número de átomos de Si presentes en  $V$  tras la separación de fase es

$$\rho_{\text{átom}}^{\text{Si}} = \frac{N_{\text{átomos}}^{\text{Si}}}{V_{\text{arb.}}} = \frac{(y-x)\rho_{\text{Si}}}{m_{\text{Si}}} \quad (3.5)$$

donde la relación densidad/masa es de  $5 \times 10^{22}$  átomos/cm<sup>3</sup>. Para estimar la densidad dentro del volumen de cada nanocristal, iremos considerar nanocristales esféricos, así, la densidad de nanocristales de Si en un volumen  $V - N_{\text{nc}}^{\text{Si}}$  puede ser calculada a través de las relaciones

$$\begin{aligned} N_{\text{nc}}^{\text{Si}} &= \frac{N_{\text{átomos}}^{\text{Si}}}{n_{\text{átomos}}^{\text{nc}}}, \\ n_{\text{átomos}}^{\text{nc}} &= \frac{V_{\text{nc}} \rho_{\text{Si}}}{m_{\text{Si}}}, \\ V_{\text{nc}} &\approx \frac{4\pi R^3}{3} = \frac{\pi D^3}{6} \end{aligned} \quad (3.6)$$

La Tabla 3.1 presenta los cálculos para las muestras crecidas con baja “ $x$ ” en función de tamaños distintos de nanocristales de Si y de la temperatura de *annealing* realizada en cada muestra presentada en la Figura 3.2.

Tabla 3.1 – Densidad de nanocristales de Si presentes en un volumen arbitrario en función del tamaño del nanocristal y la temperatura de *annealing*.

T <sub>ann</sub> (°C)	y-x	$\rho_{\text{átom}}^{\text{Si}}$ (cm <sup>-3</sup> )	Densidad de nanocristales – cm <sup>-3</sup>					
			1,5 nm	2,0 nm	2,5 nm	3,0 nm	3,5 nm	4,0 nm
450	0,20	1,0x10 <sup>22</sup>	1,1x10 <sup>20</sup>	4,8x10 <sup>19</sup>	2,5x10 <sup>19</sup>	1,4x10 <sup>19</sup>	9,0x10 <sup>18</sup>	6,0x10 <sup>18</sup>
550	0,46	2,3x10 <sup>22</sup>	2,6x10 <sup>20</sup>	1,1x10 <sup>20</sup>	5,7x10 <sup>19</sup>	3,3x10 <sup>19</sup>	2,1x10 <sup>19</sup>	1,4x10 <sup>19</sup>
625	0,54	2,7x10 <sup>22</sup>	3,1x10 <sup>20</sup>	1,3x10 <sup>20</sup>	6,7x10 <sup>19</sup>	3,8x10 <sup>19</sup>	2,4x10 <sup>19</sup>	1,6x10 <sup>19</sup>
700	0,60	3,0x10 <sup>22</sup>	3,4x10 <sup>20</sup>	1,5x10 <sup>20</sup>	7,4x10 <sup>19</sup>	4,3x10 <sup>19</sup>	2,7x10 <sup>19</sup>	1,8x10 <sup>19</sup>

De la Tabla 3.1 podemos observar que las diferencias entre las muestras tratadas a 550 y 700 °C son pequeñas, o sea, que la densidad de nanocristales de Si presentes no crece mucho, lo que está creciendo es el tamaño de los nanocristales. En ese modelo se supone que los nanocristales no están tocándose, un caso que llevaría a coalescencia de ellos. Para poder estimar el número de nanocristales de Si presentes en un volumen más real, por ejemplo, podemos tomar como buena referencia el volumen de excitación -  $V_{\text{exc}}$  representado a través del haz del láser que incide sobre las muestras durante las

mediciones de PL. Tomando el spot como un círculo (17,5 μm de diámetro en nuestro equipo) y sabiendo que las muestras son transparentes respecto a la longitud de onda utilizada (λ = 405 nm), se ha utilizado el espesor de las capas (~200 nm) para estimar su volumen.

$$\begin{aligned} \phi_{spot} &= \pi D^2 / 4 = 2,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2, \\ V_{exc} &= \phi_{spot} \times d = 4,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Como ahora se conoce un volumen que es representativo, se puede calcular el número de nanocristales de Si presentes en el volumen de excitación láser. La Tabla 3.2 muestra los valores obtenidos en función de la temperatura de *annealing* y del tamaño del nanocristal. El número de átomos de Si ( $n_{átomos}^{Si}$ ) presentes en un nanocristal fue calculado por la relación entre el volumen de un nanocristal ( $V_{nc}$ , considerado esférico) y el volumen de un átomo de Si.

Tabla 3.2 – Número de nanocristales de Si presentes en el volumen de excitación. Hemos puesto seis posibles tamaños para los nanocristales de Si crecidas por la separación de fase.

Diámetro - d (nm)	Volumen - V <sub>nc</sub> (nm <sup>3</sup> )	n° átomos Si/cristal $n_{átomos}^{nc}$	n° de nanocristales de Si - $N_{nc}^{Si}$			
			Muestra T <sub>ann</sub> = 450 °C	Muestra T <sub>ann</sub> = 550 °C	Muestra T <sub>ann</sub> = 625 °C	Muestra T <sub>ann</sub> = 700 °C
1.5	1,77	88	5,3x10 <sup>9</sup>	1,2x10 <sup>10</sup>	1,5x10 <sup>10</sup>	1,6x10 <sup>10</sup>
2.0	4,19	208	2,3x10 <sup>9</sup>	5,3x10 <sup>9</sup>	6,2x10 <sup>9</sup>	7,2x10 <sup>9</sup>
2.5	8,18	406	1,2x10 <sup>9</sup>	2,7x10 <sup>9</sup>	3,2x10 <sup>9</sup>	3,6x10 <sup>9</sup>
3.0	14,14	702	6,7x10 <sup>8</sup>	1,6x10 <sup>9</sup>	1,8x10 <sup>9</sup>	2,1x10 <sup>9</sup>
3.5	22,45	1115	4,3x10 <sup>8</sup>	1,0x10 <sup>9</sup>	1,2x10 <sup>9</sup>	1,3x10 <sup>9</sup>
4.0	33,51	1664	2,9x10 <sup>8</sup>	6,7x10 <sup>8</sup>	7,7x10 <sup>8</sup>	8,6x10 <sup>8</sup>

Dentro del volumen de excitación podemos calcular las distancias máximas entre los átomos. Haremos eso, suponiendo que los nanocristales están dispuestos en una red cristalina tipo “hcp”. Como esta estructura cristalina sigue el apilamiento más sencillo, es una manera fácil y directa de estimar posibles distancias entre nanoestructuras. La Figura 3.3 muestra algunos aspectos geométricos utilizados para describir y cuantificar las distancias estimadas.

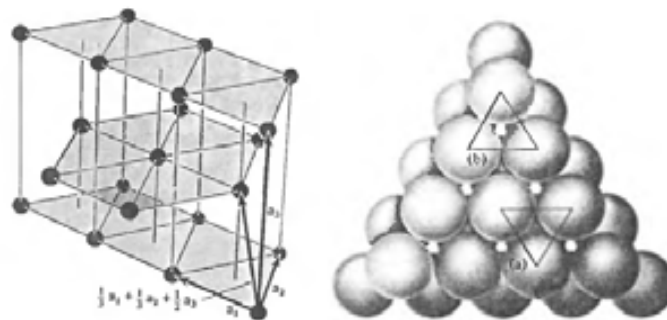


Figura 3.3: Estructura hexagonal presenta en la celda hcp con los vectores primitivos. Al lado podemos visualizar como es el empaquetamiento de bolas (átomos o cristales) que pueden seguir esa estructura cristalina. Los dibujos fueron sacados del libro Ashcroft and Mermim, Solid State Physics [43].

Primeramente, calculamos el volumen de la *hcp* en condiciones óptimas, o sea, cuando los nanocristales se están tocando. Para este cálculo, el diámetro del nanocrystal es el lado del volumen unitario presente. Tras el cálculo, se ha estimado el número de celdas unidades *hcp*'s presentes dentro del volumen de excitación utilizado anteriormente y se lo compara al volumen de la celda *hcp* optimizada. Con este nuevo volumen se calcula las distancias entre los nanocristales, que sumada a sus radios se conoce también cual es el tamaño máximo permitido. Las ecuaciones utilizadas para esa estructura permiten estimar el volumen de la *hcp*.

$$hcp\_optima: \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63$$

$$V_{hcp} = \sqrt{2}a^3 \quad (3.8)$$

$$hcp\_optima: a = d \Rightarrow V_{hcp}^{opt} = \sqrt{2}d^3$$

Los resultados obtenidos para esa estimativa están dispuestos en la Tabla 3.3 en función del tamaño y de la temperatura de *annealing* realizada en cada una de las muestras.

Tabla 3.3 – Estimativa de las distancias máximas permitidas entre los nanocristales de Si presentes en las matrices de SiO<sub>x</sub> suponiendo que ellos están apilados formando una estructura tipo *hcp*.

Diámetro - d (nm)	Volumen - V <sub>nc</sub> (cm <sup>3</sup> )	<i>hcp</i> óptima V <sub>hcp</sub> (cm <sup>3</sup> )	Distancia entre nanocristales – d-d (nm)			
			T <sub>ann</sub> = 450 °C	T <sub>ann</sub> = 550 °C	T <sub>ann</sub> = 625 °C	T <sub>ann</sub> = 700 °C
1.5	1,8 x10 <sup>-21</sup>	4,8x10 <sup>-21</sup>	4,2	4,1	3,9	3,8
2.0	4,2x10 <sup>-21</sup>	1,1x10 <sup>-20</sup>	4,2	3,9	3,9	3,4
2.5	8,2x10 <sup>-21</sup>	2,2x10 <sup>-20</sup>	4,1	3,9	3,8	3,5
3.0	1,4x10 <sup>-20</sup>	3,8x10 <sup>-20</sup>	4,0	3,8	3,7	3,6
3.5	2,3x10 <sup>-20</sup>	6,1x10 <sup>-20</sup>	4,0	3,8	3,7	3,7
4.0	3,4x10 <sup>-20</sup>	9,1x10 <sup>-20</sup>	3,9	3,8	3,7	3,7

La simplicidad del modelo nos lleva a resultados sorprendentes, una vez que podemos observar que los nanocristales no pueden crecer más que 3.5 nm, pues el fenómeno de coalescencia (donde los cristales empiezan a interpenetrarse) empieza a partir de este diámetro. Esas estimativas están sorprendentemente de acuerdo con los resultados de reflectividad en IR, muestrados en la Fig. 3.2, donde vemos que no hay tanta diferencia entre las muestras tratadas a 550 y 700 °C, una vez que la matriz obtenida tras esos *annealings* no es tan distinta (diferencia de 23% para la “x” de la matriz) y el volumen de silicio formado tampoco (~5%). Aparte de los resultados relatados anteriormente, veremos en la próxima sección que ellos también corroboran las mediciones de TEM realizadas en esas muestras, donde el diámetro promedio obtenido, su dispersión y las distancias entre cristales podrán ser visualizados y comparados a las mediciones y estimativas mostradas hasta este momento.

### 3.3 Microscopia electrónica de transmisión – TEM

Las mediciones de microscopia electrónica de transmisión fueron realizadas por el Prof. Jordi Arbiol del ICMAB en colaboración con nuestro grupo. Un hecho interesante es que esas mediciones solamente fueron realizadas recientemente. Las imágenes de TEM fueron tomadas filtrando las energías de los plasmones presentes en nuestro material, Si y SiO<sub>x</sub>. Para mejorar el contraste de los nanocristales de Si, ellos utilizaron EELS (del inglés, *electron energy-loss spectroscopy*) para filtrar el espectro, donde el plasmón de Si está localizado en 17 eV, bastante separado del plasmón de SiO<sub>2</sub>, 22 eV [34,35]. Para todas las mediciones de TEM el ancho de la rendija fue mantenido a 2 eV. Las observaciones fueron caracterizadas por un microscopio de field-emission 200 kV Jeol 2010F equipado con un filtro de imagen Gatan (GIF 2000) que agrega las mediciones de EELS y de imagen filtrada. Las muestras fueron preparadas para mediciones transversales (*cross-sections*).

La Figura 3.4 muestra los resultados del TEM con imágenes filtradas para mejorar en contraste de los nanocristales de Si. Ha sido elegido esas dos muestras porque fueron las muestras caracterizadas en las mediciones de PL bajo presión, que serán presentadas posteriormente.

Esa técnica de microscopia electrónica nos ha permitido confirmar la presencia de los nanocristales de Si embebidos en las matrices de SiO<sub>x</sub>. La Figura 3.4(a) corresponde a la muestra tratada a 550 °C y la 3.4(b) corresponde a la tratada a 700 °C. Las imágenes de la izquierda muestran los resultados de TEM obtenidos a 17 eV, o sea, correspondiendo al plasmón de Si. El contraste de los nanocristales muestra su dispersión por la muestra. Las imágenes presentes en la mitad corresponden a la matriz de óxido, desde que fueron tomadas a una energía de 22 eV. Podemos observar que el sustrato de Si aparece con un contraste más oscuro, respecto a la matriz de SiO<sub>x</sub>. Tanto en la parte (a) como en la (b) las imágenes presentes en el lado derecho fueron construidas a través de las imágenes anteriores, donde hemos asignado el color rojo para representar los nanocristales de Si y el color verde para representar la matriz de óxido de silicio.

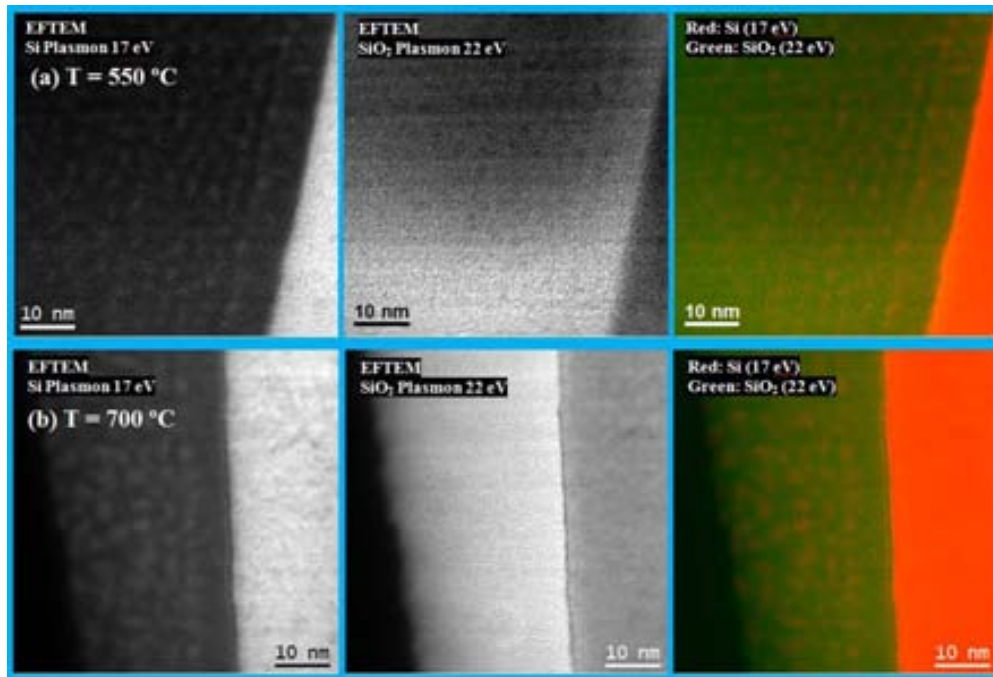
De la Fig 3.4 se deduce que las muestras tratadas a 550 y 700 °C no presentan una diferencia muy acentuada. Podemos notar que la densidad de nanocristales es mayor para la muestra tratada a 700 °C, como se había calculado anteriormente y presentado en las Tablas 3.1 y 3.2. Los resultados de TEM corroboran con los cálculos realizados a través de las mediciones de IR. Los nanocristales de Si aparte de crecer en diámetro, se observa el aumento en el ancho de distribución de tamaños y de su densidad dentro de la matriz.

Tomando un cubo de lado 30 nm (escala puesta en las imágenes) por ejemplo en la muestra tratada a 700 °C y estimando que los cristales tengan ~3nm dentro de eso cubo, rápidamente se puede calcular la densidad de nanocristales presentes en este volumen y obtener que ella es de orden de 10<sup>19</sup> nanocristales de Si para el volumen considerado, como se puede observar en la Tabla 3.1.

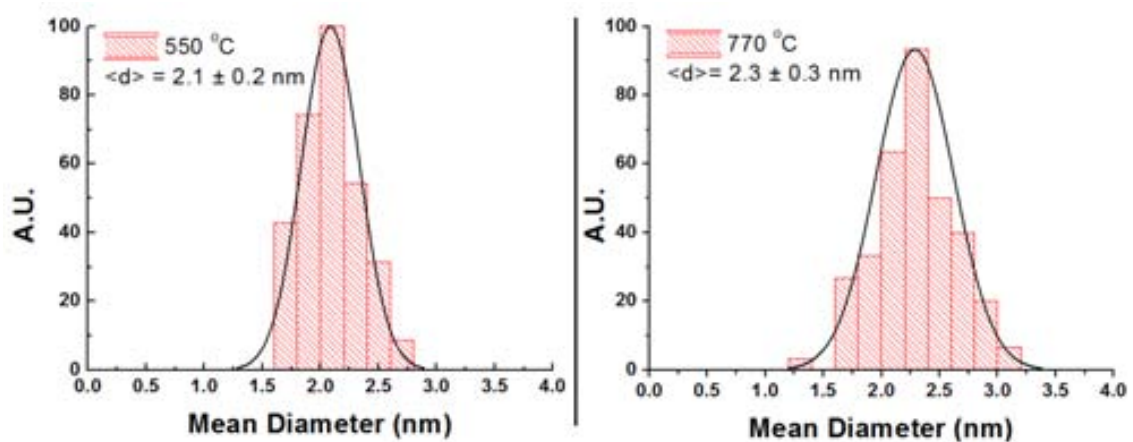
Otra estimación que ha hecho y parece estar bastante de acuerdo con las mediciones de TEM es de la distancia máxima entre nanocristales de Si. Se ha calculado este parámetro suponiendo que los cristalitos se empaquetan como una red *hcp*, donde se conclui que ellos no podían crecer más que 3.5 nm, pues empezarían a interpenetrarse. Las distancias observadas por las imágenes de TEM, principalmente



en la muestra a 700 °C, entre nanocristales distintos están de acuerdo con la estimativa teórica presentada en Tabla 3.3. La falta de nanocristales de Si con 4,0 nm de diámetro puede ser observada a través de los histogramas de distribución de tamaños de cristales. La Figura 3.5 presenta las distribuciones de tamaño de cristales, sus dispersiones y los valores promedios para las muestras tratadas a 550 y 700 °C.

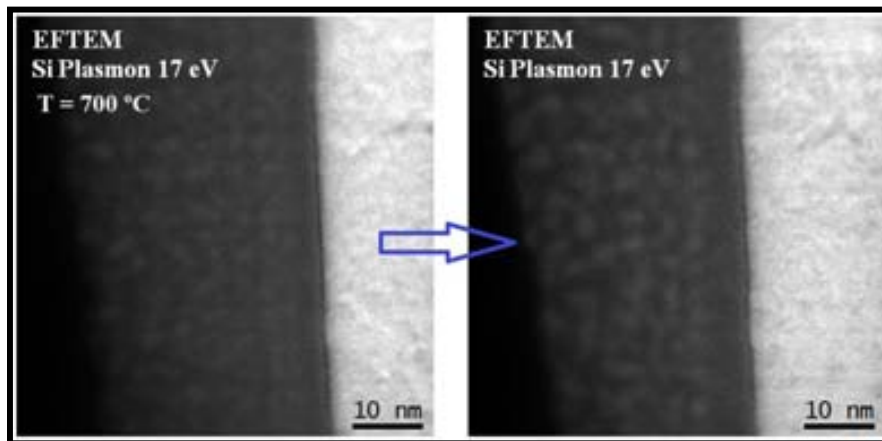


**Figura 3.4:** (a) Muestra tratada a 550 °C. (b) Muestra tratada a 700 °C. Las imágenes de la izquierda fueron tomadas con el haz de electrones a 17 eV, mostrando la presencia de los nanocristales de a través de su contraste respecto a la matriz de  $\text{SiO}_x$ . Cuando tomamos las imágenes a 22 eV (plasmón de  $\text{SiO}_x$ ), podemos observar en las figuras intermedias la matriz de óxido. Utilizando esos dos contrastes de colores podemos construir las imágenes descritas en la derecha, donde podemos claramente observar la presencia de los nanocristales de Si embebido a la matriz de  $\text{SiO}_x$ .



**Figura 3.5:** Distribución de tamaño de los nanocristales de Si presentes en la matriz de  $\text{SiO}_x$  en función de la temperatura de annealing. Podemos notar que las muestras no son muy distintas, la muestra tratada a 700 °C presenta cristales un poco mayores con una distribución un poco más ancha.

Los valores promedios para los nanocristales encontrados corroboran los resultados de IR, donde se ha visto que no cambia mucho la estequiometría de las matrices y por supuesto del volumen de silicio formado entre las muestras tratadas a 550 y 700 °C. La muestra tratada a 550 °C es más uniforme, pero posiblemente ha sufrido mayores efectos de calentamiento debido a la exposición del haz de electrones, un fenómeno observado en las mediciones de TEM, donde se altera el tamaño de los nanocristales tras la exposición por mucho tiempo.



**Figura 3.6:** Muestra tratada a 700 °C sujeta a la exposición del haz de electrones. Las imágenes fueron tomadas en la misma región de la muestra, pero con tiempos diferentes. Podemos notar cómo crecen los nanocristales de Si presentes en la muestra tras la exposición.

Como se puede observar en la Figura 3.6 para la muestra tratada a 700 °C, la exposición de la muestra por solamente 3 minutos ya fue suficiente para observar cambios en los diámetros de los cristallitos. Los histogramas con los tamaños promedios y sus dispersiones presentados en la Fig. 3.5 fueron calculados con un bajo tiempo de exposición al haz de electrones, así disminuimos el efecto de crecimiento de nanocristales por calentamiento.

Tras presentar los resultados de composición de la matriz (IR) e imágenes de los nanocristales de Si embebidos en ella (TEM), la sección siguiente presentará la caracterización óptica de las muestras, pues la emisión de luz a través del fenómeno de fotoluminiscencia describirá el potencial tecnológico del material investigado, donde tres bandas de emisión en el espectro visible pudo ser observada.

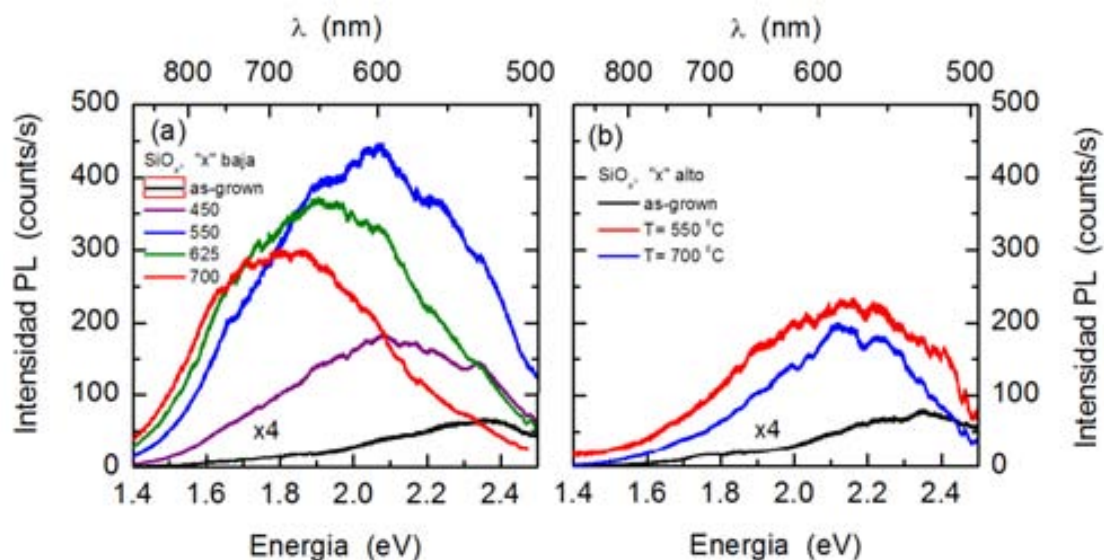
### 3.4 Mediciones de Fotoluminiscencia (PL):

La emisión de fotoluminiscencia para las muestras descritas en la sección anterior revela cuán importante es el tipo de matriz y como es su dependencia en función de la temperatura del tratamiento

térmico. La Figura 3.7 muestra la emisión de las muestras crecidas de ambas maneras. Esas mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente con excitación láser de 405 nm.

Las matrices *as-grown* presentadas en ambas figuras 3.7(a)-3.7(b) son bien parecidas pues presentan una baja señal de PL y la mayor banda de emisión está en 2.3-2.4 eV. Estas débiles bandas provienen de defectos e imperfecciones generadas tras la deposición y no han sido considerados de gran uso debido a inexistencia de bandas provenientes de los nanocristales. Sin embargo, cuando se ha realizado el *annealing*, la estequiometría de las matrices tras la deposición (1.2 y 1.9, sacadas de la Fig. 3.2(c)) permite la observación de nuevas bandas de emisión en posiciones bien distintas (hay un corrimiento hacia el rojo, más conocido como *red-shift*), principalmente para las  $T_{\text{ann.}} > 550^\circ\text{C}$ .

La observación de bandas de PL tan anchas como las presentadas en la Fig. 3.7 nos lleva a pensar en los tipos de contribuciones que deben estar presentes en estos tipos de espectros. Las muestras depositadas con una  $x$  baja y tratadas térmicamente claramente presentan un corrimiento hacia menores energías, lo que indica que los cristales crecen con el aumento de la temperatura de *annealing*. El modelo de confinamiento cuántico explica bastante bien las muestras presentadas en la parte (a) de la Fig. 3.7. Otro aspecto a considerar es la intensidad de PL, una vez que la muestra tratada a  $550^\circ\text{C}$  alcanza su máximo valor y con pico en  $\sim 600\text{ nm}$  ( $\sim 2.1\text{ eV}$ ), y posteriormente baja su intensidad y el pico se corre hacia el rojo (para  $T_{\text{ann.}} > 550^\circ\text{C}$ ), comprobando que se aumenta el tamaño del nanocristal, la relajación de vector de onda se torna más pequeña (menos confinamiento) y por eso la tasa de recombinación radioactiva debe disminuir, como se puede visualizar. Sin embargo, la Fig. 3.7(b) no presenta cambios en sus posiciones tras el proceso de *annealings* y la intensidad de PL no baja mucho. El modelo de confinamiento cuántico no puede ser utilizado para explicar esa emisión, aparte y como se ve en la Fig. 3.7(d), el volumen de nanocristales de silicio formado es muy pequeña ( $< 5\%$ ).



**Figura 3.7:** (a) PL de las muestras crecidas a partir de una matriz  $\text{SiO}_x$  con “ $x$ ” baja. (b) PL de las muestras crecidas a partir de una matriz  $\text{SiO}_x$  con “ $x$ ” alta. La PL de las matrices *as-grown* ha sido multiplicada por un factor 4 para mejor visualización en las graficas.

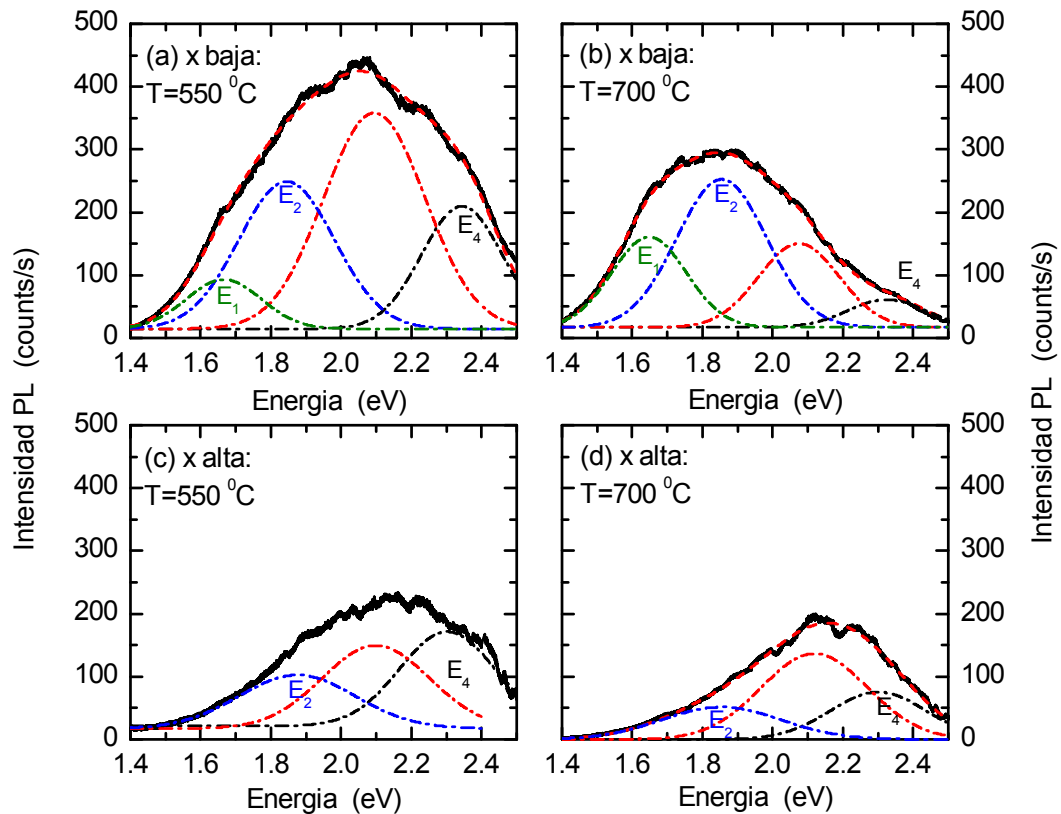
El espectro de emisión de las muestras tratadas térmicamente es muy ancho, más de 1 eV tomado en la mitad de la máxima intensidad medida. Este ancho no se debe solamente a distribución de tamaños de los nanocristales presentes en las muestras de la parte (a), pues como se ha visto en la Sección 3.4, la dispersión de tamaño promedio es de cerca de 0.3 nm. Las capas de óxidos casi estequiométricos ( $x \approx 2$ ) presentes en la parte (b) muestran bandas de defectos, donde las transiciones ocurren dentro de la matriz amorfa.

Para una mejor comprensión de las bandas de emisión presentes en esos tipos de muestras, el mejor camino es hacer la deconvolución del espectro, o sea, a través de un proceso de ajuste (*fitting*) obtener las bandas de PL que están convolucionadas unas con las otras, formando el espectro medido. El proceso de ajuste es arbitrario. Lo que se ha hecho fue elegir el número mínimo de curvas Gausianas (la razón es que un perfil gaussiano es el que describe correctamente la emisión con ensanchamiento inhomogéneo) que ajustan y describen de manera satisfactoria la curva experimental. Los espectros de PL presentados en este capítulo y también en el Cap. 4 han sido todos corregidos por la respuesta óptica de la red de difracción y también del detector (una CCD).

La Figura 3.8 muestra dos muestras de cada tipo de matriz que fueron ajustadas con cuatro curvas Gausianas. La asignación de las curvas ( $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  y  $E_4$ ) es por los números cuánticos principales que describen el confinamiento cuántico, descrito en Sec. 1.4. Esta asignación fue mantenida también para los resultados de PL bajo presión y también a bajas temperaturas.

En la figura 3.8 es nítida la presencia de por lo menos tres bandas de emisión en los dos conjuntos de muestras presentes. Aún cuando los picos tengan la misma asignación, posteriormente se mostrará que las bandas presentes en las partes (c) y (d) representan solamente defectos, mientras que las muestras de las partes (a) y (b) poseen bandas donde se ve confinamiento cuántico (bandas  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$ ) y también presentan dependencias en presión y temperatura. La banda  $E_4$  para las muestras de los nanocristales es una banda que está convolucionada con una intensa banda de defectos, como se puede observar en las partes (c) y (d) de la Fig. 3.8. Como se verá en las secciones posteriores, solamente a través de experimentos como iluminación con láser, presión y temperatura se puede observar cuando esta banda se torna más/menos activada, una vez que depende de cada experimento. Para el propósito principal de este trabajo, las bandas  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$ , son las que se puede decir seguramente que provienen de los nanocristales de Si presentes.

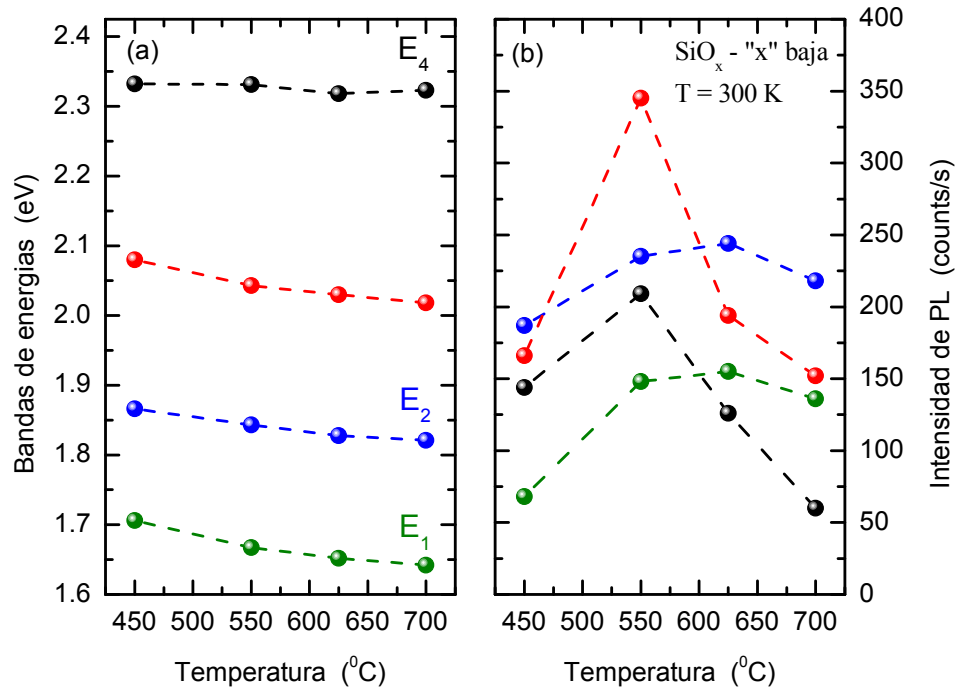
Las muestras presentadas en la parte inferior de la Fig. 3.8, aparte que presentan solamente tres perfiles gaussianos, se puede observar que no hubo corrimiento cuando se aumenta la temperatura de annealing y también la intensidad de cada una de las bandas no cambia para dos muestras distintas, lo contrario a las muestras crecidas a partir de una “ $x$ ” baja. La baja separación de fase vista en parte subrayada de la Fig 3.2(c) y por consiguiente la poca formación de silicio cristalino, Fig 3.2(d) corrobora los resultados de PL presentados. La completa asignación de estas bandas será vista en la Sec. 3.6, donde el experimento de iluminación con láser en vacío determina que ellas provienen de defectos presentes en la matriz amorfa de  $\text{SiO}_x$ . La sección siguiente, donde se hace un breve resumen de trabajos ya publicados en la literatura también mostrará que estas bandas han sido asignadas siempre a típicos defectos presentes en matrices de sílice.



**Figura 3.8:** Las figuras superiores (a) y (b) representan 2 muestras crecidas a partir de un “x” bajo y tratadas a 550 y 700 °C. Las inferiores (c) y (b) representan 2 muestras crecidas a partir de un “x” alto y tratadas a 550 y 700 °C. Los picos designados por  $E_1, \dots, E_4$  representan la deconvolución del espectro tras el mejor ajuste.

Como se observa en la Fig. 3.9(a), a parte de la banda  $E_4$  que es independiente de la temperatura de recocido, las bandas restantes presentan confinamiento cuántico de los nanocristales de Si. La diferencia entre cada banda se verá cuando se aplica presión hidrostática sobre las muestras. Los valores de intensidad, presentados en la parte (b) de la misma figura muestran que el modelo de confinamiento puede ser aplicado, una vez que tasas de recombinación óptica disminuyen cuando hay menos confinamiento, o sea, cuando aumentamos el tamaño del cristalito.

Para saber cual transición proviene de los nanocristales de Si y cual viene de defectos presentes en la matriz, la sección siguiente tratará un poco del gran debate que aún está abierto en la comunidad internacional sobre las posibles asignaciones respecto a la PL de silicio en rango visible. Tanto los procesos de deposición que juegan un papel fundamental respecto al tipo de matriz, las temperaturas y tiempos de *annealings* dictan el ritmo de crecimiento o no de nanoestructuras de silicio incrustadas en esas matrices. El problema principal más debatido es el origen de esas transiciones, la pregunta del por qué y de donde vienen las emisiones observadas llevó a un gran número de trabajo presentados, aunque la discordancia entre los modelos deja este tema en abierto hasta el momento.



**Figura 3.9:** Confinamiento cuántico de las muestras crecidas con “x” baja. **(a)** Corrimiento de la energía en función del tamaño del nanocristal (temperatura de *annealing*) para cada una de las bandas. La banda E<sub>4</sub> no presenta dependencia con la temperatura. **(b)** La intensidad en función de la temperatura para cada banda de emisión.

Un parámetro muy importante para el proceso de ajuste de la PL es el ancho de las transiciones E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> y E<sub>3</sub> – provenientes de los nanocristales de Si. Como se verá en las mediciones de PL bajo presión, el ancho de cada una de las transiciones fue mantenido fijo para el ajuste del espectro. Se ha fijado cada pico de emisión con el ancho obtenido de las mediciones fuera de celda de presión y a temperatura ambiente. Para saber si el procedimiento utilizado en el ajuste para que el ancho tenga significado físico y no solamente un número sacado del proceso de ajuste, describiremos un modelo sencillo donde podemos estimar el ancho de cada una de las transiciones nanocristalinas.

Utilizando un sistema de pozo cuántico infinito para describir la cuantización de los estados electrónicos en el interior de un nanocristal de Si, la energía de PL medida puede ser escrita como

$$E_{PL} = E_g^{Si} + E_Q = E_g^{Si} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu L^2} \quad (3.9)$$

donde  $\mu$  es la masa reducida del excitón (electrón+hueco) y  $L$  es el ancho del pozo cuántico, dado por el diámetro del nanocristal asignado. El ensanchamiento del pico de PL depende de las variaciones en las energías de confinamientos, dadas en función de las fluctuaciones presentes en la distribución de tamaño de los nanocristales. La relación de dispersión de energía esté dado por

$$\Gamma_Q = |\Delta E_{PL}| = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu L^3} \Delta L \quad (3.10)$$

donde podemos reemplazar el termino  $L^{-3}$  presente en el denominador de la Ec.(3.10) por la energía reducida,  $E_{PL} - E_g^{Si}$ , usando la densidad de estados tridimensionales [36]. Así se obtiene la relación final

$$\Gamma_Q = \frac{\sqrt{8\mu}}{\hbar\pi} \Delta L (E_{PL} - E_g^{Si})^{3/2} \quad (3.11)$$

Tomando los valores de dispersión del tamaño de los nanocristales ( $\Delta L$ ) obtenidos en las mediciones de TEM para las dos muestras analizadas – Sección 3.4. La energía reducida puede ser calculada para las 3 transiciones observadas en el espectro de PL ( $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$ ), luego la Ec.(3.11) será dependiente de la masa reducida del nanocristal de Si. Se ha tomado como masas del electrón y del hueco los valores de  $0,36m_0$  y  $0,33m_0$ , respectivamente, donde  $m_0 = 9,1 \times 10^{-31}$  kg es la masa del electrón libre. Por lo tanto  $\mu = 0,17m_0$  es la masa reducida del excitón, y la Tabla 3.4 muestra los cálculos obtenidos para los anchos de las transiciones observadas utilizando el modelo de pozo cuántico infinito.

Tabla 3.4 – Estimativa del ancho de las transiciones de PL provenientes de los nanocristales de Si. Los valores en color rojo son los que nosotros hemos obtenidos del proceso de fitting.

$T_{ann.}$ (°C)	$E_1 - E_{Si}$ (eV)	$\Gamma_1$ (meV)		$E_3 - E_{Si}$ (eV)	$\Gamma_2$ (meV)		$E_3 - E_{Si}$ (eV)	$\Gamma_3$ (meV)	
		~160	190		~250	280		~350	340
550	0.55	~160	190	0.72	~250	280	0.92	~350	340
700	0.52	~150	220	0.70	~240	270	0.90	~340	310

Por la Tabla 3.4 se observa que el ancho de las transiciones aumentan conforme hay más confinamiento cuántico, eso se debe al aumento en la distribución de tamaños de los nanocristales de Si, una vez que la temperatura de *annealing* aumenta la densidad de nanocristales, conforme observado en la Tabla 3.1 y por las medidas de TEM. Lo más importante a notar aquí es que utilizando un sencillo modelo de pozo cuántico infinito, se ve que el ancho sacado del proceso de ajuste para cada una de las transiciones está de acuerdo con el modelo. Dada la simplicidad de ese modelo se puede tener confianza al utilizar estos valores para describir el espectro que se han medido y necesitan ser deconvolucionados. Esos valores también serán utilizados en las mediciones de PL bajo presión y para PL en bajas temperaturas.

### 3.5 Un poco de historia: nc-Si vs Defectos

Vamos hacer una breve descripción de los trabajo presentes en la literatura donde podemos hacer comparaciones directas entre los tipos de muestras más comunes y las de este trabajo. Abajo se muestran algunas graficas donde podemos ver bandas de PL en posiciones bien próximas a las encontradas en los espectros de en la Fig. 3.7.

En los trabajos de L. Khomenkova *et al.* [15], T. Torchynska [16] y otras referencias [17-22] están presentes muchos tipos de muestras de subóxidos de silicio donde la PL fue medida en el rango visible. La mayoría de las técnicas de deposición utilizadas fueron: co-sputtering, CVD, implantación de Si en matrices de SiO<sub>x</sub>, evaporación de SiO, *etching* electroquímico para el Si poroso, *e-beam*, etc. Esa diversidad de técnicas experimentales han producido materiales con diferentes tipos de cinética de separación de fase para la formación de silicio cristalino.

El espectro de PL para esos tipos de materiales presenta varias bandas anchas de emisión en el intervalo del espectro visible. En la Figura 3.10(a) y (b) abajo vemos bandas de PL presentes en filmes finos de SiO<sub>x</sub> con distintas cantidades de Si y depositados por *co-sputtering* a partir de dos blancos distintos, uno con silicio y el otro con cuarzo.

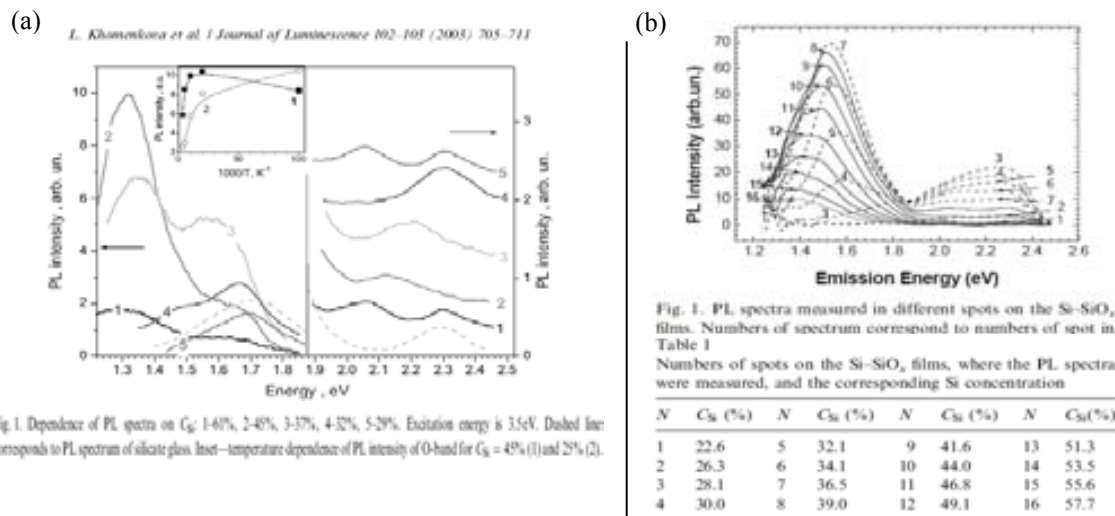


Figura 3.10: Figuras extraídas de las referencias [15-16].

A partir de la Figura 3.10 se puede encontrar bandas de PL semejantes a las observadas en nuestros materiales, aunque tenemos muestras depositadas por otro tipo de proceso. Para ambas figuras podemos notar que hay dos bandas en ~2.05 y ~2.3 eV y ellas son independientes de la cantidad de Si presente pues prácticamente no se mueven, solamente cambian en intensidad cuando aumentamos la cantidad de SiO<sub>2</sub>. Sin embargo, cuando tenemos muestras más ricas en Si se puede detectar la presencia de dos bandas más: una en ~1.7 eV y la otra en ~1.4 eV. La banda de menor energía presenta un red-shift cuando aumentamos la cantidad de Si, o sea, cuando se crece el tamaño del nc-Si. La presencia de nc-Si



fue demostrada por mediciones de  $\mu$ -Raman, donde hubo además de un desplazamiento del pico de Si (de  $517$  para  $505 \text{ cm}^{-1}$ ) y un ensanchamiento del mismo cuando bajamos la cantidad de Si.

Para los trabajos representados en la Fig. 3.10, las bandas de PL en  $2.05$  y  $2.3 \text{ eV}$  no cambiaron sus posiciones para las diferentes muestras, y ellos las asignaron a recombinaciones provenientes de defectos en la matriz. Las mismas bandas fueron observadas en muchos tipos de materiales, por ejemplo: fibras ópticas de sílice, filmes de  $\text{SiO}_2$  implantados iónicamente, silicatos vítreos, silicio poroso, etc., donde están presentes los NBOHC (del inglés *non-bridging oxygen hole center*), enlaces químicos del tipo  $\equiv\text{SiO}\bullet$ , donde ( $\equiv$ ) representa los tres enlaces del átomo de silicio y ( $\bullet$ ) que indican un electrón no apareado que puede atrapar un portador.

Analizando un poco la influencia del tratamiento térmico a las bandas de PL presentadas anteriormente, podemos tomar como ejemplo los trabajos de Bineva y Song [17,21] donde la temperatura de annealing genera bandas de PL distintas, tanto en posición cuanto en intensidad. La Figura 3.11(a) es un ejemplo de filmes de  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) con cantidades de oxígeno, “ $x$ ”, entre  $1.15$  y  $1.7$  que fueron producidos por evaporación térmica de SiO. Un claro aumento en la intensidad para temperaturas crecientes ha sido visto solamente para filmes con una cantidad de oxígeno  $x > 1.5$ , mientras que para los filmes con “ $x$ ” bajo la intensidad de PL disminuye con la temperatura. Este fenómeno puede ser comparado con nuestras muestras (Fig. (3.7)), donde la matriz *as-grown* tiene papel fundamental para la separación de fase y formación de bandas a energías distintas. Se puede claramente comparar la Fig. 3.11(a) a las capas crecidas con “ $x$ ” alta ( $x \sim 1.8$ ) y la parte (b) a las muestras con “ $x$ ” pequeña ( $x \sim 1.2$ ). Las bandas presentes en  $\sim 2.0$  y  $\sim 2.3 \text{ eV}$  no cambian apreciablemente para temperaturas crecientes en las muestras con alta cantidad de oxígeno, como en nuestro caso. Solamente para las muestras con poco oxígeno la formación de esa banda depende mucho de la temperatura.

La Fig. 3.11(b) es otro ejemplo de formación de bandas a menores energías tras annealing a altas temperaturas; en este caso se trata de una muestra Si implantado dentro de  $\text{SiO}_2$ . De nuevo las bandas a  $550 \text{ nm}$  ( $2.3 \text{ eV}$ ) y  $630 \text{ nm}$  ( $2.0 \text{ eV}$ ) no cambian sus posiciones tras annealing a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  y nuevamente aparece una banda a  $730 \text{ nm}$  ( $1.7 \text{ eV}$ ) tras annealing a altas temperaturas.

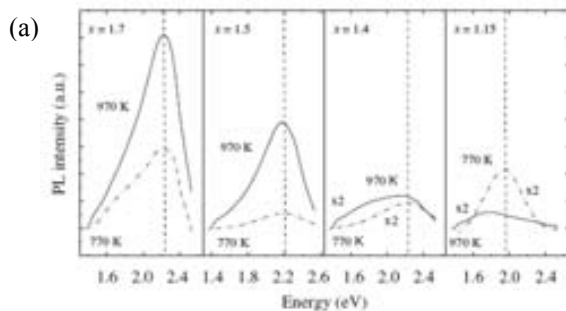


Fig. 3. Room temperature PL spectra of  $\text{SiO}_x$  films with different oxygen content (denoted in the figure) annealed at  $770$  or  $970 \text{ K}$  for  $60 \text{ min}$  in argon. In samples with  $x = 1.5$  and  $1.7$  the PL intensity strongly increases with temperature while the PL maximum keeps its position. In contrast, the films with  $x = 1.15$  and  $1.4$  the PL maximum shows a red shift with temperature while the PL intensity does not show significant thermally induced changes.

Figura 3.11: Figuras extraídas de las referencias [16,21].

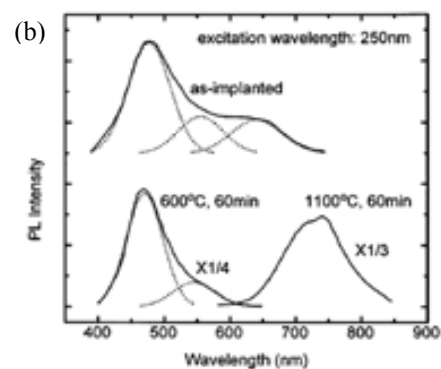


FIG. 1. Typical PL spectra for an as-implanted sample and samples annealed at  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  for  $60 \text{ min}$  and at  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  for  $60 \text{ min}$ . The dashed lines show the decomposed PL bands at about  $470$ ,  $550$ , and  $630 \text{ nm}$ .

Las gráficas presentadas en esa sección representan solamente un pequeño conjunto de trabajos de nanocristales de Si inmersos en matrices de subóxidos o de óxidos de Si. Todos los trabajos muestran PL a temperatura ambiente en el rango visible, sin embargo, muy pocos nos dicen el origen de las transiciones presentes. Nuestro trabajo intenta explicar la diferencia entre las transiciones provenientes de defectos en la matriz y de las provenientes de nanocristales de Si. Los experimentos que iremos mostrando de una forma u otra son complementarios, pues se puede diferenciar el origen de la PL entre matriz y nanocristal.

### 3.6 Iluminación en vacío

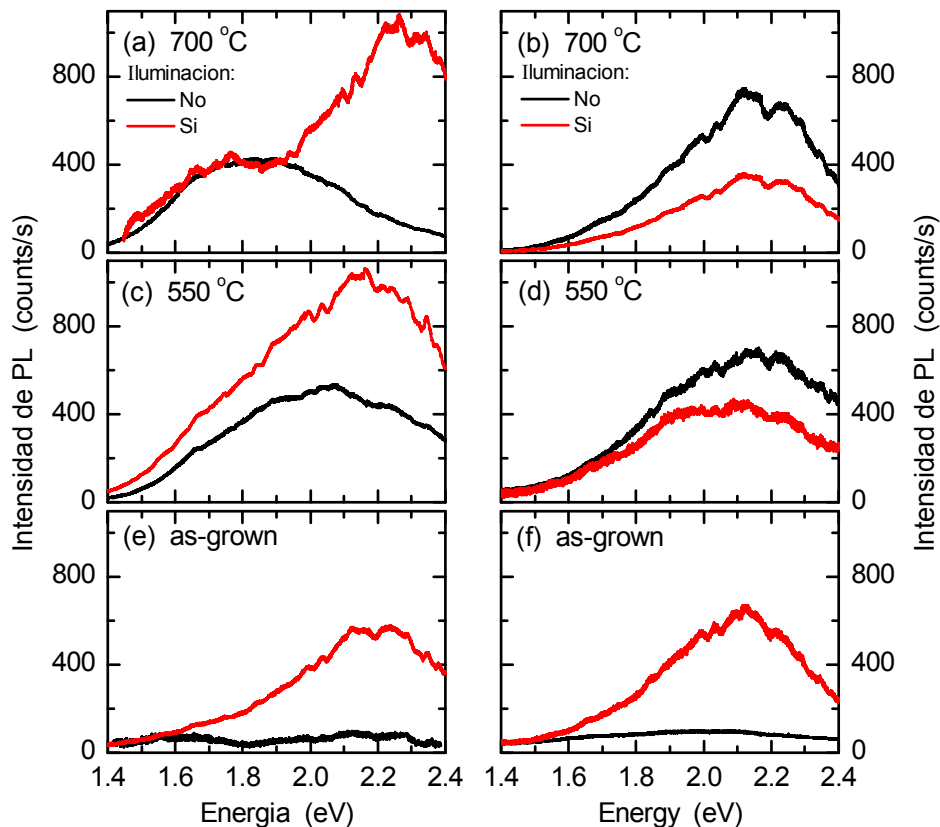
Un experimento bastante sencillo y que nos ayudó muchísimo en como proseguir con este trabajo fue la iluminación con láser en vacío, donde las muestras estaban dentro de un criostato que permite hacer mediciones en la configuración micro, o sea, con un objetivo.

La Figura 3.12 describe el experimento de iluminar las capas de  $\text{SiO}_x$  con el láser durante un largo período de tiempo (más de 3 horas) sobre el mismo punto de la superficie de las muestras. El experimento hecho en vacío describe la importancia del oxígeno tanto dentro de la matriz como a su exposición al aire libre. Las figuras están divididas por tipo de matriz crecida. En la parte (a) están las muestras crecidas con “x” baja y en la (b) las correspondientes con “x” alta. La figura puede parecer un poco difícil de comprenderla porque hay demasiada información, así vamos a analizar los puntos principales del experimento de iluminación. El fenómeno del aumento de intensidad tras algunas horas de iluminación es ocasionado por la expulsión del oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ) y el rompimiento de enlaces Si–O generando los llamados *dangling bonds* o *NBOHC* como hemos dicho anteriormente. Este es un fenómeno reversible, pues cuando dejamos que entre aire en el criostato la intensidad de la PL vuelve a ser como antes de la iluminación. El aire como es formado básicamente por nitrógeno (~78%) y oxígeno (~21%), se ha hecho repeticiones de este experimento en una atmósfera de nitrógeno puro, pues tras iluminar la muestra en vacío y activar la PL después de algunas horas, se ha llenado el criostato con nitrógeno, y se observa que la intensidad de PL se mantiene, llevando a conclusión que es el oxígeno que desactiva la PL alcanzada cuando está presente dentro del criostato.

El tipo de matriz crecida y tratada térmicamente es determinante para ese tipo de experimento. Las figuras inferiores 3.12(e) y 3.12(f) describen las muestras *as-deposited*, donde antes de iluminar no presentaron señal alguna de PL, como podemos ver por las curvas negras. La expulsión de  $\text{O}_2$  y la generación de defectos pueden ser vista tras la iluminación, donde tres bandas de PL pueden ser visualizadas en posiciones muy próximas a las bandas presentes en las muestras con annealing a 550 y 700 °C descritas en Fig. 3.8.

Para las muestras crecidas con “x” baja hay un aumento en la intensidad de las bandas de PL, principalmente de la muestra tratada a 550 °C donde la intensidad de las bandas  $E_3$  y  $E_4$  aumenta dos veces tras la iluminación. Ese experimento fue determinante para la muestra tratada a 700 °C pues

claramente se puede ver que tipos de bandas son sensibles al proceso de iluminación. Aunque las bandas de menores energías  $E_2$  y  $E_3$  aumentan un poco sus intensidades para la muestra a 550 °C, esas bandas casi que no sufren ningún cambio para la muestra tratada a 700 °C. Como hemos dicho en varias ocasiones anteriores, la importancia del proceso de deposición y el tipo de matriz crecida genera bandas de defectos en posiciones bastante cercanas, pero la iluminación con láser separa cuales son sensibles al efecto (defectos Si–O) y cuales son insensibles (nanocristales de Si). Este tipo de experimento no es muy corriente, ya que hay muy pocos trabajos en la literatura que lo utilizan para caracterización óptica. Se puede citar como ejemplo las referencias [23–26] para describir este experimento en otros materiales.



**Figura 3.12:** Las figuras están divididas en los dos tipos de matrices: lado izquierdo crecidas con una “ $x$ ” baja y lado derecho con una “ $x$ ” alta. Las curvas negras representan la PL de las muestras al iniciar el experimento y las curvas rojas, tras iluminarlas por algunas horas a vacío. A través del *fitting* podemos notar cuales de las bandas presentan un aumento o bajada en su intensidad.

El tratamiento térmico ayuda a compactación de la matriz de  $\text{SiO}_x$ , el aumento de la cantidad de oxígeno deja la matriz más estable y con menos poros y defectos. Así cuando se rompe los enlaces Si–O y expulsa los del  $\text{O}_2$  aún presentes dentro de la matriz amorfa, lo que se hace es generar defectos del tipo *NBHOC* en la matriz de sílice. Este fenómeno ocurre al revés cuando se ilumina las muestras crecidas con alta cantidad de oxígeno. Como podemos ver en las Fig. 3.12(b) y 3.12(d) hay una bajada de intensidad para ambas las muestras tratadas térmicamente. Esas muestras presentan una matriz  $\text{SiO}_x$  con  $x \approx 2$  (casi

estequiométricas), luego la estabilidad de las capas puede ser vista cuando se realiza mediciones de PL tras la exposición de las muestras por muchos meses al aire libre. Las bandas de PL presentes en esas muestras básicamente se deben a defectos en la matriz, la baja separación de fase (Fig 3.2) puede ser vista por la falta de bandas a bajas energías. El hecho de que las bandas de defectos bajan sus intensidades a la mitad cuando las iluminamos con láser aún no está claro, posiblemente la expulsión de oxígeno molecular que está siempre presente y un cambio de orden local debe activar procesos de emisión no radioactivos, disminuyendo la señal de PL.

Este experimento nos ha posibilitado descartar las muestras crecidas con “x” alta para un trabajo de caracterización de nanocristales. La información obtenida cuando iluminamos las muestras y vimos cuales son las bandas provenientes de defectos en la matriz fue muy útil para el estudio de presiones y como iremos a presentar en la sección siguiente, para utilizarla en el proceso de ajuste del espectro, principalmente cuando se baja la presión y se activa la PL proveniente de defectos de la matriz.

### 3.7 PL bajo altas presiones

Esta sección trata de los estudios de la PL bajo altas presiones utilizando dos medios transmisores distintos: la mezcla 4:1 metanol/etanol y helio líquido. No se ha hecho mediciones en las muestras crecidas con una matriz con mucho oxígeno porque como se ha visto en la sección anterior, esas muestras presentaban bandas de emisión de defectos dentro de la matriz, o sea, un tema que es distinto al propósito de este estudio. Para las muestras con nanocristales de Si se ha realizado mediciones de la PL bajo presión en las recocidas a 550 y 700 °C, o sea, representantes para cristales pequeños y grandes, respectivamente.

#### 3.7.1 Medios de presión:

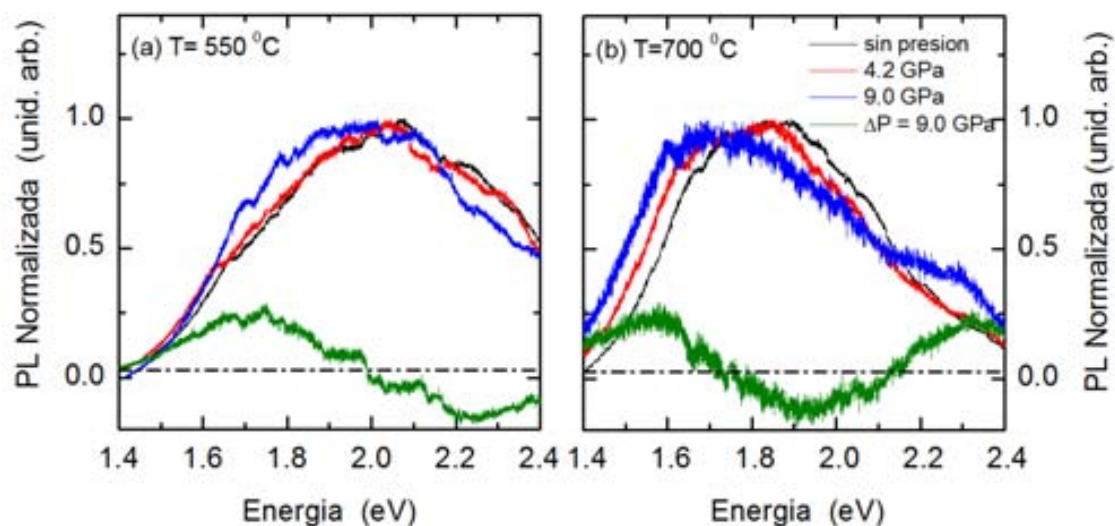
- **4:1 metanol/etanol:**

En esa subsección presentaremos el análisis de las muestras con *annealings* a 550 y 700 °C de mediciones bajo presión con la mezcla metanol/etanol. En las figuras siguientes 3.13, 3.14, 3.15 y 3.17 se presentarán el comportamiento de las bandas de PL descritas anteriormente cuando están sujetas a aplicación de una presión hidrostática.

Las mediciones fueron realizadas siempre en dos ciclos de presión (subida/bajada) y la influencia del medio de presión utilizado puede ser vista a través de la presencia de histéresis o un quiebre en la posición de las bandas bajo presión. Este quiebre en la posición se debe al medio de presión, el cual no puede entrar totalmente en la muestra y por tanto no puede generar presión en los nanocristales presentes dentro de la matriz a bajas presiones.

La porosidad de las muestras también influye en cuanto a la entrada del medio de presión, ya que la muestra tratada a 700 °C es más compacta que la tratada a 550 °C, se espera que el quiebre en la energía sea a una presión más baja en la muestra con *annealing* realizado a una temperatura superior.

Para poder visualizar bien como cambia la PL a altas presiones y antes de comenzar a hacer ajustes para determinar su dependencia, se han normalizado los espectros y se observa cómo cambia su forma y posición bajo la aplicación de presión. Al tener espectros bastante anchos, el criterio utilizado para el proceso de *fitting* juega un papel fundamental para obtener el mejor ajuste y al mismo tiempo optimizarlo. La Figura 3.13 muestra un poco como es la dependencia de la PL bajo presión y, para estar seguros de que no es solamente un cambio en intensidad, se hizo la resta entre espectros que están bajo presión y los comparamos a la medición de referencia, realizada fuera de la celda de presión. El *red-shift* bajo presión es bastante notable, principalmente para la muestra tratada a 700 °C, donde su espectro no cambia mucho, solamente se corre hacia menores energías. La muestra tratada a 550 °C presenta una dependencia más sutil en función de la presión, diferencia que será explicada posteriormente cuando se calcula los coeficientes de presión.

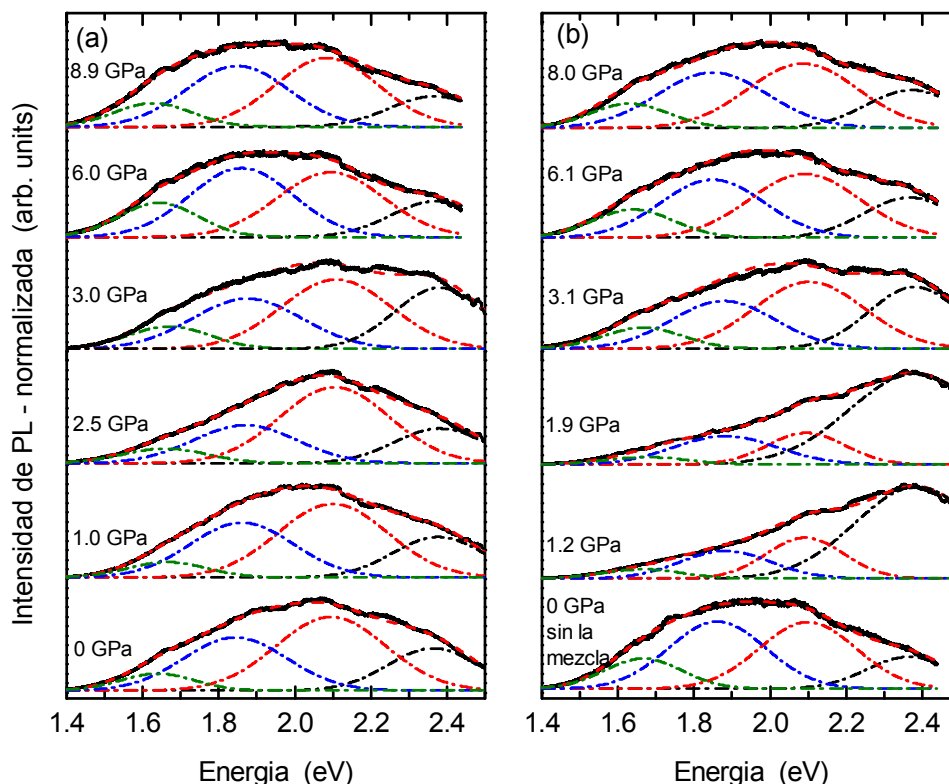


**Figura 3.13:** Comparación entre espectros normalizados bajo presión. Claramente se puede notar el red-shift tras la aplicación de altas presiones, principalmente en la muestra tratada a 700 °C. La curva verde representa la resta entre el espectro sujeto a una presión de 9 GPa y el espectro referencia tomado fuera de la celda (sin presión).

La Figura 3.14 muestra los dos ciclos de subida/bajada de presión para la muestra tratada a 550 °C. Los espectros fueron normalizados y desplazados verticalmente para mejor visualización de las bandas de PL. La influencia del medio de presión es claramente vista cuando lo sacamos de la celda, ya que el espectro de PL vuelve a ser como era antes de empezar a ejercer la presión.

Podemos ver en las figuras del primer ciclo de presión que las bandas de PL no cambian sus posiciones hasta la presión de ~3 GPa, Fig. 3.14(a). La gran dispersión presente en estas bandas cuando se analiza sus posiciones será mostrada posteriormente. Tras la presión ~3 GPa, que corresponde al quiebre,

se puede notar que las bandas empiezan a mostrar una dependencia con presión, donde las bandas pasan a presentar un *red-shift*. La única banda en que eso *red-shift* no es muy pronunciado es la banda  $E_4$  (~2.3 eV), y como vemos en la parte (b) de la misma figura, esta banda presenta una histéresis para su energía durante el proceso de bajada de presión. La activación de la banda  $E_4$  es un fenómeno análogo a lo que hemos visto en sección 3.7 con iluminación en vacío.

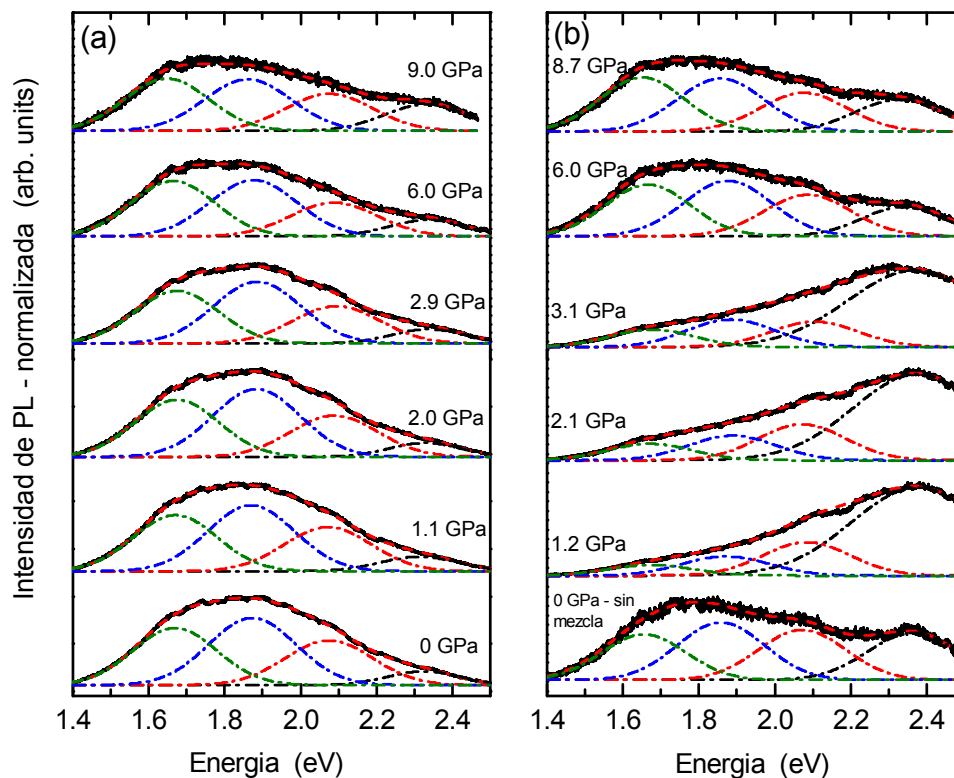


**Figura 3.14:** Muestra tratada a 550 °C sometida a altas presiones utilizando la mezcla metanol/etanol. Los espectros fueron desplazados verticalmente para mejor visualización del *fitting*. Se puede notar la falta de corrimiento de las bandas hasta una presión de ~3 GPa, donde el medio aun no estaba aplicando presión suficiente durante el proceso de subida. Cuando bajamos la presión la banda  $E_4$  activa y su intensidad aumenta.

Cuando analizamos la bajada de presión (Fig. 3.14(b)), el espectro de PL cambia muchísimo cuando se baja de 3 GPa. Hay un aumento de intensidad bastante considerable para la banda  $E_4$  de más alta energía, y en contrapartida las otras bandas casi que desaparecen debido a su baja intensidad. A partir del momento en que la banda  $E_4$  sube mucho en intensidad, cuando volvemos a subir la presión (para un nuevo ciclo de subida), esa banda sigue muy intensa hasta presiones muy altas (7 GPa). La relación de intensidades entre los picos sólo vuelve a ser alcanzada en el final del ciclo de subida de presión, o sea, en 9 GPa. Cuando se baja la presión, la intensidad de la banda  $E_4$  sigue muy alta para valores muy bajos de presión, aunque este fenómeno sigue para presiones <1 GPa, cuando abrimos la celda de presión y la mezcla metanol/etanol se evapora, se observa que el espectro cambia un poco su forma respecto a la

medición de referencia, pero la banda  $E_4$  (activada por presión) baja mucho su intensidad. La dependencia del medio de presión para esa banda puede ser comparada al experimento de iluminación con láser en vacío, pues ambos fenómenos son reversibles y ocurren posiblemente por la presencia de oxígeno dentro de la matriz. Cuando la muestra está en aire hay oxígeno molecular que penetra en la matriz de SiO<sub>x</sub> debido sus poros y apantalla la emisión de la banda de defectos y, cuando la muestra está sujeta a presión, la presencia de grupos funcionales –OH (provenientes de la mezcla) o el O<sub>2</sub> que se desplaza hacia fuera de la matriz activan nuevamente las banda de defectos, exactamente como observado en el experimento de iluminación.

Las mismas observaciones pueden ser observadas en la muestra tratada a 700 °C, el corrimiento hacia menores energías es más grande y el fenómeno de activación de defectos cuando se baja la presión existe, pero es menos pronunciado, debido a que la muestra es más compacta por sufrir deshidratación de la matriz para temperaturas de *annealings* > 600 °C. La Figura 3.15 presenta sus resultados de PL bajo presión.



**Figura 3.15:** Muestra tratada a 700 °C y sometida a altas presiones utilizando la mezcla metanol/etanol. Los espectros fueron desplazados verticalmente para mejor visualización del *fitting*.

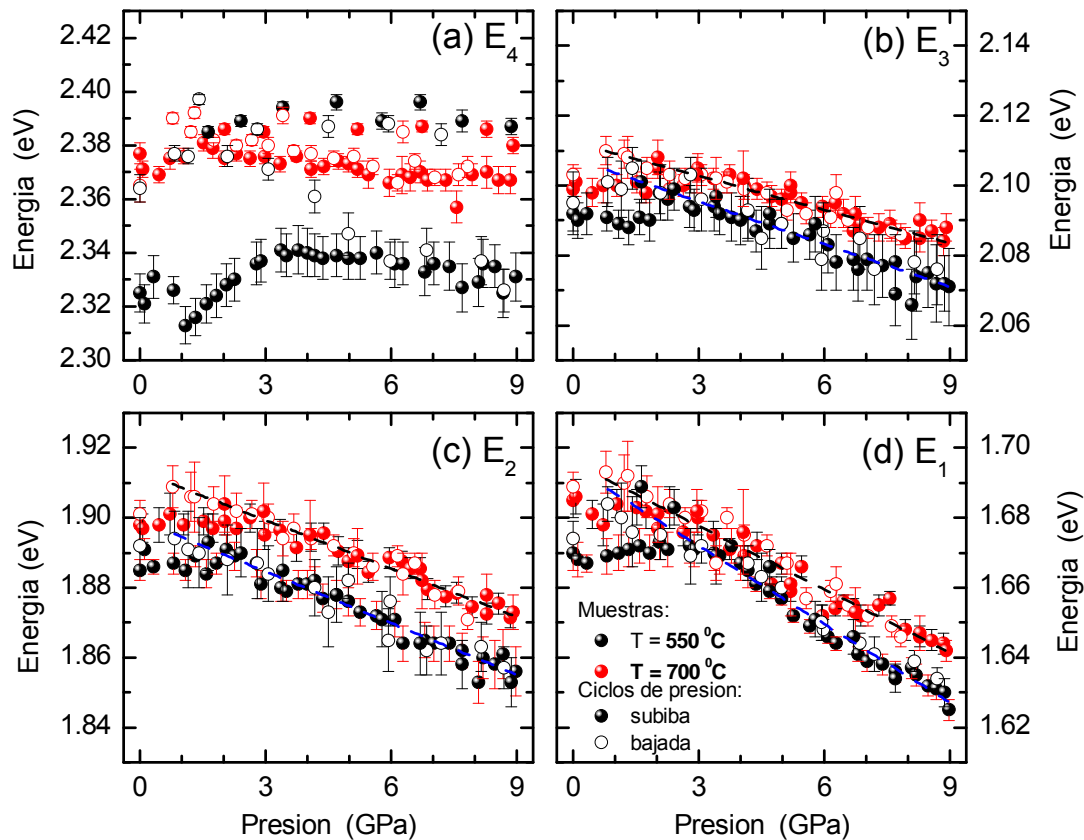
La presencia de oxígeno en la mezcla utilizada, combinada con las altas presiones hidrostáticas, hace algún tipo de reacción química en la matriz de SiO<sub>x</sub>. Cuando estamos subiendo la presión y llegamos hasta ~2 GPa, posiblemente hay algún tipo de mecanismo que reorganiza los enlaces entre Si–O de la matriz. Este fenómeno por ser dependiente de la presión sólo se deja ver cuando estamos bajándola y

pasando nuevamente por la presión de más o menos 3 GPa. Eso puede ser visto con más claridad en las figuras posteriores, pero este efecto aún no ha sido bien entendido por nosotros.

El quiebre visto en la presión de  $\sim 3$  GPa ( $\sim 2$  GPa para la muestra a  $700^\circ\text{C}$ ) no es un fenómeno nuevo, las referencias [27,28] describen como el medio de presión interfiere en esos tipos de mediciones, aunque ellos no reportan ningún cambio de posición e intensidad, principalmente de la banda de 2.3 eV.

Para mejor visualización de las bandas de PL, las figuras posteriores 3.16 y 3.19 relatan como son los cambios en las posiciones e intensidades, respectivamente. Las cuatro bandas de PL para las dos muestras son diferenciadas por los colores: negro (muestra a  $550^\circ\text{C}$ ) y rojo (muestra a  $700^\circ\text{C}$ ). Los símbolos cerrados representan la subida de presión y los abiertos la respectiva bajada.

La dependencia de los picos de la energía para las cuatro bandas de PL puede ser dividido en dos partes cuando los analizamos bajo presión. Se puede observar que hasta que entre el medio de presión, no hay una dependencia de la energía en función de la presión para ambas muestras.



**Figura 3.16:** Dependencia de las bandas de PL bajo presión. Las curvas puntadas corresponden al mejor *fitting* lineal por los puntos experimentales. Los símbolos cerrados (abiertos) corresponden a subida (bajada) para los dos ciclos de presión.

A diferencia de la banda  $E_4$ , las otras emisiones presentan básicamente el mismo comportamiento en el rango de presiones. Las barras de errores presentes corresponden a los valores



obtenidos del proceso de *fitting*. Para valores mayores que 3 GPa los tres picos presentan un *red-shift* hasta el final del experimento. Se han hecho mediciones de presión hasta 9 GPa pues los espectros de PL poseen una señal bastante débil para altos valores de presión. La Tabla 3.5 presenta los valores de los coeficientes de presión calculados a partir de los ajustes lineales por los puntos, antes y después del quiebre en ~3 GPa.

Tabla 3.5 – Coeficiente de presión lineal para las muestras en diferentes medios de presión.

Muestras	Rango de presión	dE <sub>1</sub> /dP (meV/GPa)	dE <sub>2</sub> /dP (meV/GPa)	dE <sub>3</sub> /dP (meV/GPa)
550 °C (metanol/etanol)	<b>P ≥ 3 GPa</b>	-5.8 (4)	-4.6 (5)	-3.2 (5)
700 °C (metanol/etanol)	<b>P ≥ 2 GPa</b>	-7.6 (4)	-5.1 (4)	-4.1 (5)
700 °C (helio liquido)	<b>0 ≤ P ≤ 9 GPa</b>	-8.1 (4)	-5.4 (4)	-5.1 (5)

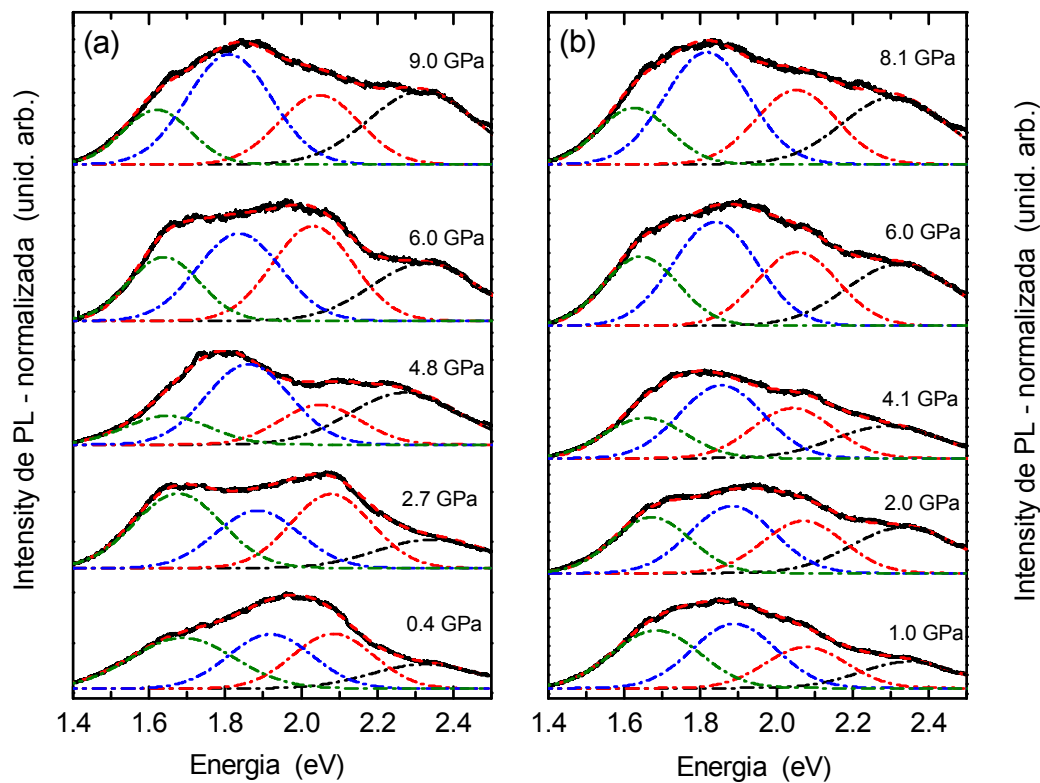
Para las bandas de emisiones  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$  se hizo un ajuste lineal a través de los puntos experimentales utilizando los errores como peso para el proceso. La Tabla 3.5 presenta los valores de los coeficientes de presión ( $dE/dP$ ) calculados a partir del momento en que comienza su dependencia con presión. La última línea de la tabla corresponde al valor obtenido para la muestra tratada 700 °C y medida con helio líquido como medio transmisor de presión. Las mediciones a helio líquido serán descritas en la próxima subsección.

Primeramente compararemos los coeficientes de presión para las muestras medidas con la mezcla metanol/etanol. En la Tabla 3.5 se puede observar que el confinamiento cuántico de los nanocristales (asignados por las transiciones  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$ ) genera una dependencia distinta con la presión aplicada. Los cristales más grandes presentan un mayor coeficiente lineal (más negativo), mostrando una tendencia al valor del coeficiente de presión entre las bandas  $\Gamma \rightarrow X$  del silicio bulk (-14 meV/GPa, valor tomado de las referencias [29-31]).

La gran dispersión de los puntos experimentales visto en la banda  $E_4$  es el resultado de representar la emisión de la matriz de SiO<sub>x</sub> solamente con una curva Gaussiana, un error justificado, visto que los otros picos de la matriz (Fig. 3.8) están presentes en posiciones muy cercanas a las bandas de los nanocristales. Como estamos interesados solamente en la dependencia en presión de los nanocristales, no tiene que importarnos mucho lo que está pasando con esa banda, cuyo efecto de presión solo es interesante por su activación cuando la bajamos.

- **Helio líquido:**

Para comprobar la dependencia de las bandas de PL respecto al medio de presión utilizado, hemos medido la muestra tratada a 700 °C también con helio líquido. La transferencia y las mediciones se y con este medio de presión fueron hechas siguiendo el protocolo descrito en la Sección 2.1.3. La dependencia de la PL utilizando ese medio puede ser visualizada en la Figura 3.17.



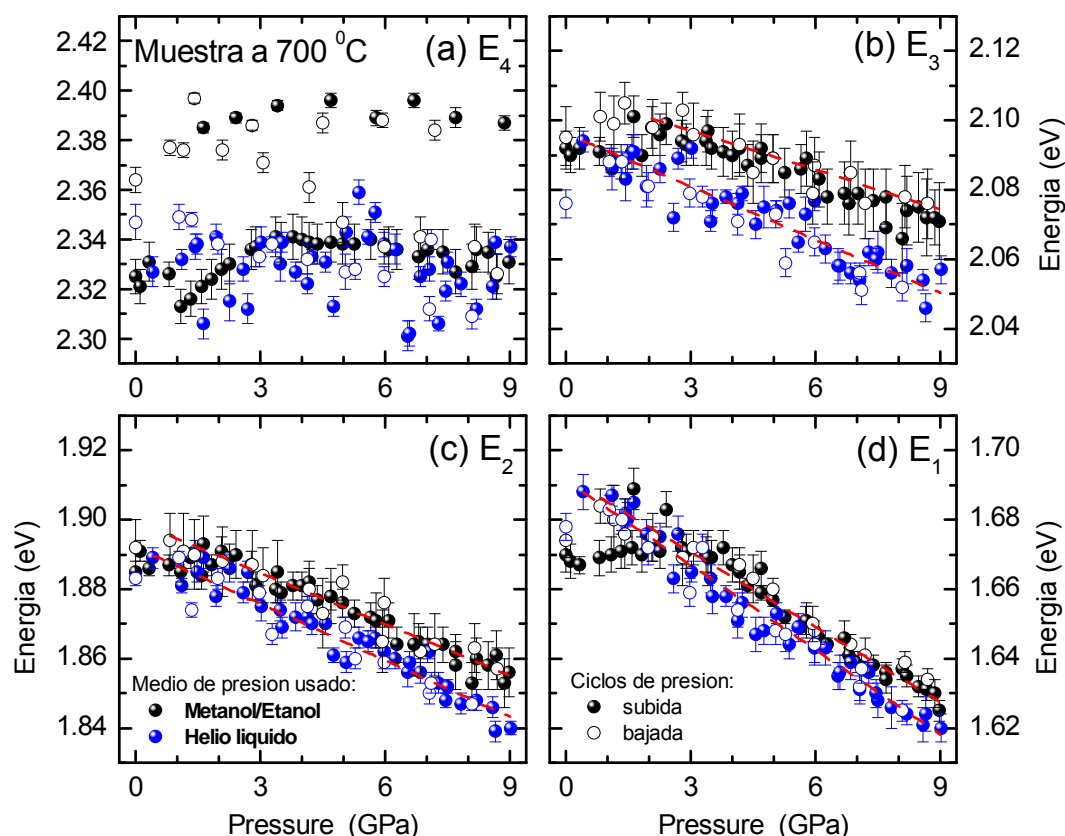
**Figura 3.17:** Muestra tratada a 700 °C y sometida a altas presiones utilizando helio líquido como medio. Los espectros fueron desplazados verticalmente para mejor visualización del *fitting*. Hubo cambios en la forma del espectro bajo presión mismo a valores muy bajo.

A diferencia de los espectros medidos con la mezcla metanol/etanol, en el primer ciclo de subida de presión los espectros de PL han cambiado su forma respecto a la medida de referencia a presión nula. En la Fig. 3.17(a), podemos notar que aún a una presión muy baja (4 kbar) el espectro no es tan parecido a lo que se había medido con la mezcla metanol/etanol.

Lo más interesante que se puede observar de la figura anterior es que la banda  $E_d$  (defectos en la matriz) no presenta un cambio apreciable en su intensidad cuando bajamos la presión, diferentemente de lo que ocurre cuando medimos con la mezcla convencional y mostrada en la Figura 3.15. Para mejor comparación de la dependencia del medio de presión en las emisiones de PL, vamos graficar la muestra tratada a 700 °C y medida con los dos medios de presión distintos. Su dependencia con presión está

descrita en la Figura 3.18. Haciendo una comparación con la mezcla metanol/etanol, se puede ver dos puntos que dejan bien marcadas las diferencias entre las Figuras 3.16 y 3.18: la falta de histéresis en la banda  $E_4$  y la falta de un quiebre en energía en todo rango de presión medido para las banda  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$ .

Para mejor visualización de los puntos, se ha utilizado el color azul para distinguir las mediciones con helio líquido de las hechas con la mezcla metanol/etanol. Los valores de los coeficientes de presión lineal obtenidos están dispuestos en la Tabla 3.5, dada anteriormente, pero en ese caso, estamos considerando todo el rango de presión medido, o sea,  $0 \leq P \leq 9$  GPa para la realización del ajuste lineal de los puntos.



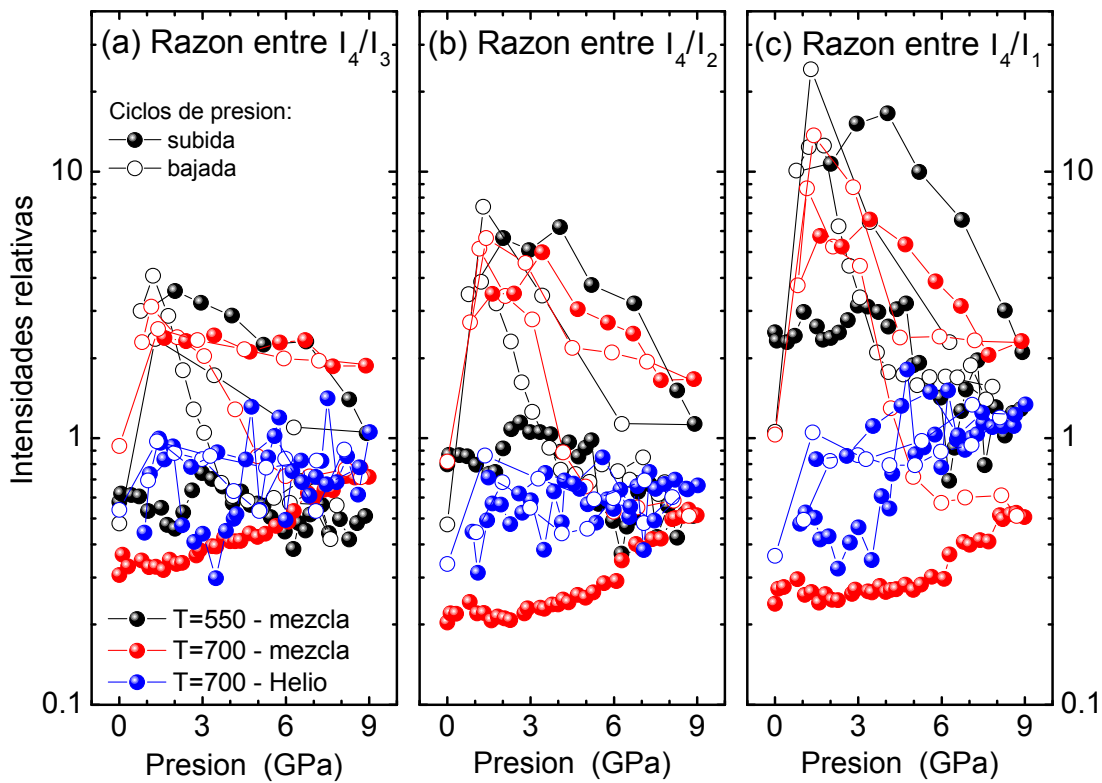
**Figura 3.18:** Dependencia de las bandas de PL bajo presión de la muestra tratada a 700 °C y medida con os medios de presión diferentes. Las curvas puntadas corresponden al fitting lineal pasando por los puntos. Los símbolos cerrados (abiertos) corresponden a subida (bajada) para los dos ciclos de presión.

A parte de que la banda  $E_4$  no presenta una histéresis cuando se baja la presión, podemos observar en la Fig. 3.18(a) un poco de dispersión en los puntos rojos (medidos con helio) cuando los comparamos con la medición hecha con la mezcla. La falta de histéresis para esa banda nuevamente corrobora los resultados de iluminación con láser, la sensibilidad a debida la presencia de oxígeno (presente en los enlaces químicos de las moléculas de metanol/etanol) está explicada por su ausencia en el helio líquido. Otro motivo por tanta dispersión es nuevamente la utilización de una sola curva Gaussiana utilizada para describir las bandas de defectos presentes en la matriz  $\text{SiO}_x$ , como esta banda está

convolucionada con las bandas de defectos, es difícil describir su dependencia de energía en función de la presión, por eso se nota la gran dispersión de los puntos tras el proceso de *fitting*.

La presencia del medio de presión no afecta solamente la banda  $E_4$ , el quiebre de presión presente en  $\sim 2$  GPa para esa muestra no ocurre cuando la medimos con helio. Los valores de energías encontrados a baja presión de las bandas  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$  son un poco superiores a los obtenidos con la mezcla, pero la dependencia es continua y reversible para los dos ciclos (subida y bajada) de presiones hechos con helio líquido. Cuando se observa la dependencia de energía tras la presión de  $\sim 2$  GPa vemos que los valores obtenidos con helio son un poco más bajos que los de la mezcla, aunque los coeficientes de presión lineal poseen valores bien próximos, como pueden ser visualizados en la Tabla 3.5.

Aparte de estudiar la dependencia de las posiciones de las bandas de PL la intensidad es otro aspecto que debe ser considerado, principalmente para la banda  $E_4$ , donde debido a la presencia de la mezcla metanol/etanol, esta banda tiene un comportamiento distinto de las otras emisiones.



**Figura 3.19:** Intensidades relativas entre el pico  $E_4$  y las transiciones restantes. El aumento entre las intensidades  $I_4/I_2$  y  $I_4/I_1$  es muy elevado cuando bajamos la presión. L y utilizamos la mezcla como medio. La falta del proceso de histéresis es muy evidente para los puntos azules, donde hemos utilizado He líquido como medio de presión.

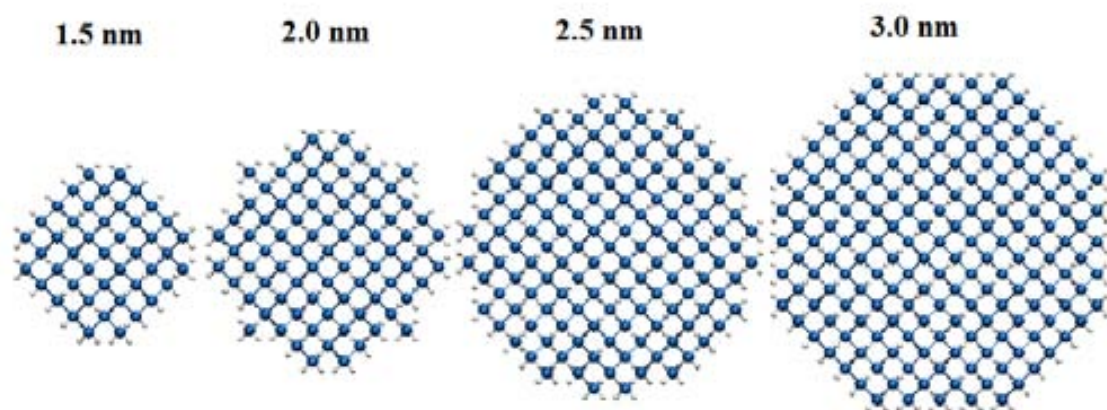
Como podemos observar en las referencias [32,33] para silicio poroso, la PL de las bandas decrece sus intensidades de forma exponencial bajo presión para mediciones con la mezcla metanol/etanol. Mediciones utilizando helio líquido no afectan la intensidad de las bandas cuando

sometidas a altas presiones. Como nuestras muestras presentan más de una emisión en el rango visible, no se ha encontrado ningún otro trabajo en la literatura que muestre lo que pasa con la intensidad de la banda de defectos,  $E_4$ , donde su activación es dependiente de la presión ejercida. Para comparar un poco la intensidad relativa entre las banda de emisión presentes, la Figura 3.19 fue hecha tomando las razones entre las intensidades de las bandas  $E_4$  y las otras tres bandas para ambas muestras y medios de presión utilizados. El uso de la escala logarítmica demuestra que el uso de la mezcla puede aumentar la intensidad de emisión hasta órdenes de magnitud. Para las tres graficas presentes en la Fig. 3.19 se puede notar como la intensidad relativa es afectada en 2-3 GPa para las muestras medidas con la mezcla, principalmente entre las bandas  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$ . La histéresis y la dependencia del medio de presión pueden ser vistas fácilmente cuando se compara los procesos de subida y bajada de presión.

### 3.7.2 Cálculos teóricos

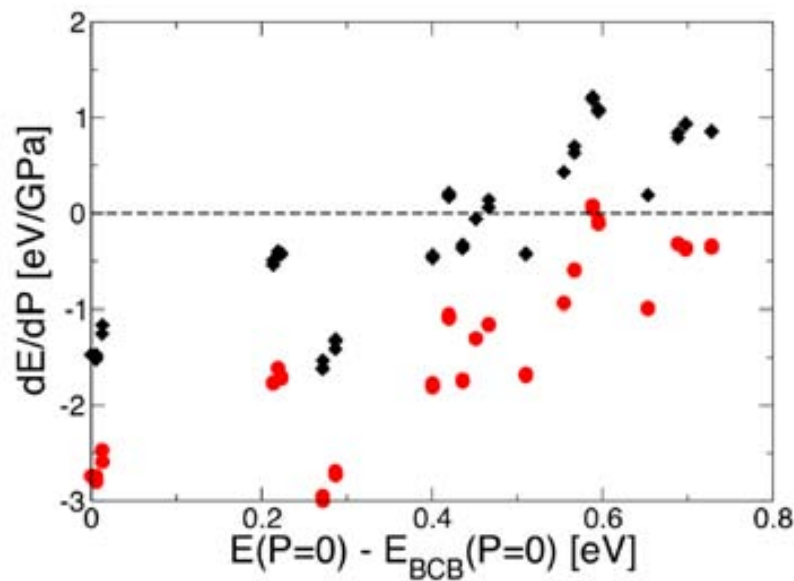
En colaboración con el **Grupo de Estructura Electrónica (GEE)** del ICMAB, el Prof. Riccardo Rurali ha realizado estudio teóricos para verificación de los resultados experimentales descritos anteriormente. Ellos han utilizado cálculos de primeros principios dentro de la Teoría de Densidad Funcional (DFT, del inglés *density functional theory*) implementados con el código Siesta, donde los pseudopotenciales para los electrones tipo “core” son conservados y, la función de onda de los electrones de valencia son tomados como un conjunto base de funciones polarizadas. El intercambio de la energía de correlación está calculado dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA).

Los nanocristales de Si son definidos como una esfera de diámetro  $d$  que fue sacada a partir de un *bulk* de silicio. La superficie de los nanocristales presente átomos de hidrógeno que sirven para la pasivación de los enlaces faltantes (los *dangling bonds*). La Figura 3.20 muestra algunos diámetros utilizados en los cálculos teóricos.



**Figura 3.20:** Construcción de los nanocristales de Si. Diámetros de la izquierda hacia la derecha con tamaños de 1.5, 2.0, 2.5, y 3.0 nm. También han sido utilizados cristales de 3.5 y 4.0 nm (no presentes en este esquema).

La presión hidrostática ejercida sobre un sólido es un parámetro que está computacionalmente bien definido, pero aun no está descrito para un sistema de nanocristales. Lo que se ha realizado para transponer esa barrera fue ejercer presión en los parámetros de red presentes en un silicio *bulk*, observar cómo cambian en función de la presión y después aplicar la misma presión en los parámetros presentes en los nanocristales descritos en la Fig. 3.20. Cada uno de los cristales ha sufrido tres diferentes presiones: 0, 1, y 2 GPa, y los correspondientes coeficientes de presión pueden ser calculados chequeando cómo varían las energías cuando la presión cambia de 0 para 1 GPa y después de 1 para 2 GPa. Tomando como ejemplo un cristal de 3.0 nm, podemos observar en la figura 3.21 cómo es sensible el estado energético del cristal bajo presión.

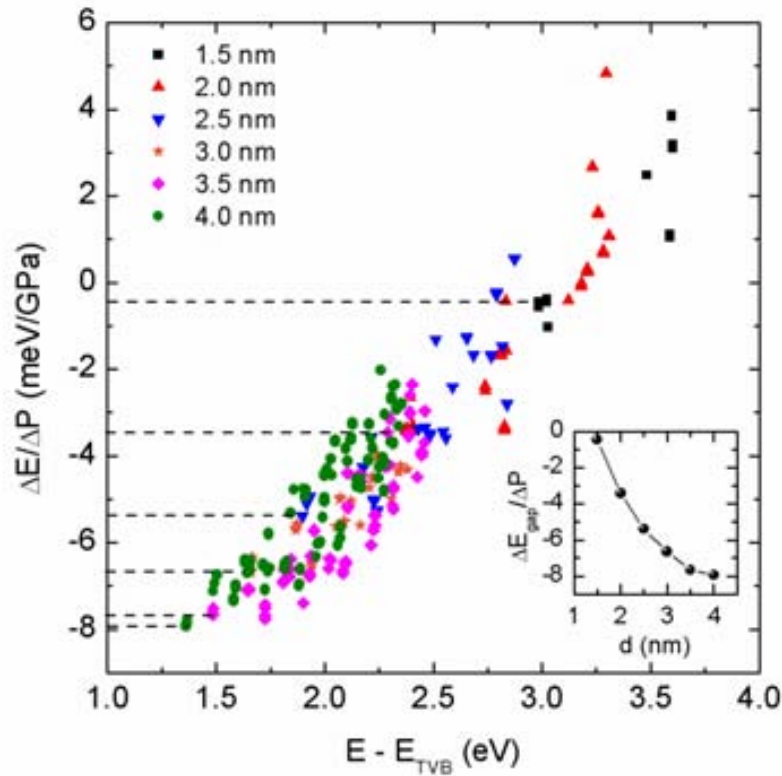


**Figura 3.21:** Coeficientes de presión para un cristal de 3.0 nm considerando una variación de presión de 0 a 1 GPa (diamantes negros) y de 1 para 2 GPa (círculos rojos). La variación de energía es respecto al mínimo de la banda de conducción (BCP, *bottom conduction band*). Una vez calculado el coeficiente de presión, está graficado en el eje horizontal el autovalor de energía a presión cero (eso explica el  $E = 0$ ).

En la Fig 3.21 se han seleccionado los 50 autovalores en la banda de conducción dentro de un rango de 1 eV de energía. Para cada autovalor fue calculado  $\Delta E / \Delta P$  cambiando la presión de 0→1 GPa (representada por diamantes negros) y de 1→2 GPa (símbolos rojos). Se puede visualizar que inicialmente los coeficientes de presión son negativos y, a partir del momento que entramos en la banda de conducción, un valor menos negativo y, hasta finalmente valores positivos son encontrados. Por supuesto que hay un efecto por la manera en que el coeficiente de presión es calculado, pero la tendencia claramente puede ser observada en este resultado preliminar.

Para que se tenga algo más plausible y que permita comparar a mediciones de PL, donde el *gap* de energía es medido, calcularemos el coeficiente de presión tomando la diferencia entre autovalores

presente en la banda de conducción y de la banda de valencia. Esa será la diferencia de energía considerada dentro del rango de presión utilizado en el cálculo. La Figura 3.22 presenta la variación del coeficiente de presión para el intervalo de energía considerado.



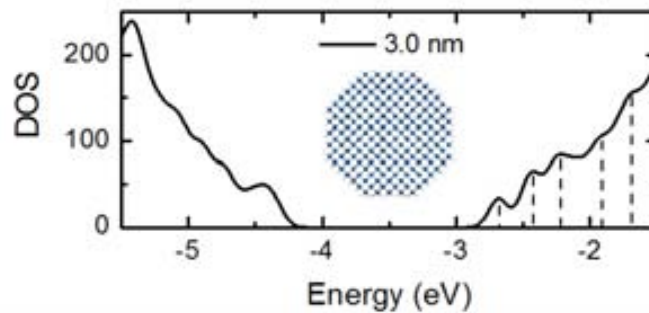
**Figura 3.22:** Coeficientes de presión en función del autovalor de energía considerado. Las líneas punteadas representan el gap de energía (o sea, el autovalor entre el mínimo de la banda de conducción y máximo de la banda de valencia). La grafica que esta insertada en la esquina inferior derecha representa la dependencia del coeficiente de presión en función del tamaño de nanocristal.

El coeficiente de presión para cada nanocristal depende del autovalor de energía considerado. Por ejemplo, el coeficiente de presión del *gap* (líneas punteadas), muestra claramente una convergencia hacia el valor encontrado para el silicio bulk (-14 meV/GPa). Se nota que para nanocristales pequeños, el coeficiente de presión se torna positivo y el gap de energía empieza a presentar valores elevados de energía, pero como era esperado, con una densidad de puntos más pequeña. La mayor densidad de autovalores de energías cae en el rango 1.5–2.5 eV, donde podemos comparar con los valores de energía encontrados en nuestras mediciones de PL.

Se puede también observar de la Fig. 3.22 que una vez que entramos en la banda de conducción, los coeficientes de presión se tornan menos negativos, incluso para nanocristales < 2.5 nm, ellos pueden presentar valores positivos. El punto más importante de este trabajo es hacer la comparación con los valores presentados en la Tabla 3.5, para comparar la dependencia del coeficiente de presión con

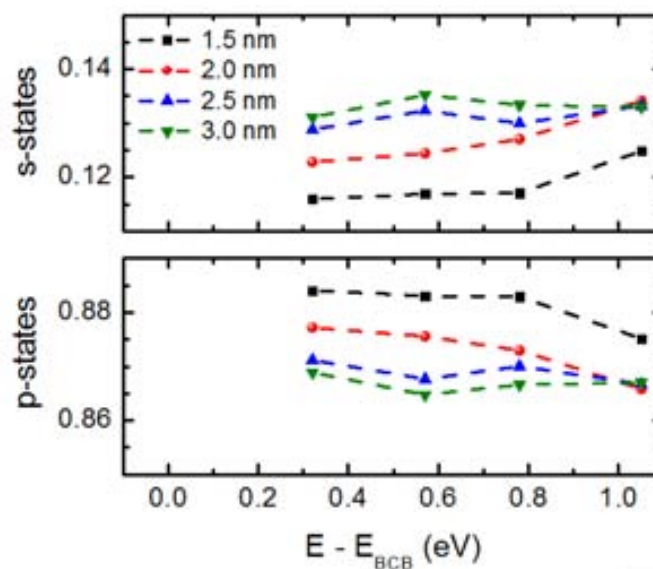
tamaño del nanocrystal con la teoría. Aparte se verifica, la tendencia del coeficiente de presión en acercarse al caso de silicio *bulk*, como observada en las mediciones de PL bajo presión.

Para entender los mecanismos que rigen la dependencia en presión de los estados electrónicos presentes en los nanocristales, se describe como es el carácter de los orbitales atómicos en función del tamaño. Para cada nanocrystal y cada presión calculada se ha proyectado la densidad de estados (*DOS*) en función de los estados “*s*” y “*p*”. Como se observa en la Figura 3.23, la *DOS* para un nanocrystal de 3.0 nm sin presión es difícil de sacar conclusiones cuantitativas, especialmente porque los cambios son muy pequeños para cada caso.



**Figura 3.23:** *DOS* para un nanocrystal de 3.0 nm a presión.

Una manera de visualizar mejor como es el carácter de los estados electrónicos presentes en los nanocristales, sería graficar el peso relativo de los estados *s* y *p* dentro de la banda de conducción. Entre 0.1 y 0.5 eV, podemos decir que el peso del estado-*s* aumenta para nanocristales más grandes, mientras que ocurre al revés para los estados-*p*. La Figura 3.24 muestra un poco como cambia el carácter de los estados electrónicos.



**Figura 3.24:** Peso relativo entre los estados *s* y *p* dentro de la banda de conducción para diferentes tamaños de nanocristales de Si.



Los cálculos teóricos ayudaron muchísimo para comprobar un modelo cualitativo que se ha utilizado para explicar primeramente los resultados experimentales. Como vemos que aumenta el carácter *p* de estados electrónicos más bajos de la banda de conducción para nanocristales más pequeños, la estructura electrónica de bandas de silicio *bulk* juntamente con los resultados teóricos encontrados, pueden explicar bastante bien la dependencia en presión para las transiciones observadas en las mediciones de PL.

Mirando un poco el carácter de cada banda presente en silicio *bulk*, toda la banda de valencia tiene carácter tipo enlazante (*bonding*). El mínimo de la banda de conducción en el punto  $\Gamma$ , es el estado  $\Gamma_{15}$ , que es una banda puramente antienlazante (*antibonding*) y tipo-*p*. En el mismo punto, el estado  $\Gamma_{2'}$ , que es *antibonding* y puro-*s*, está por encima del estado  $\Gamma_{15}$ . En el punto X el mínimo de la banda está cerca de X y es el estado  $X_1$ , con carácter también *antibonding* y tipo-*p*. Esa distribución de bandas explica el aumento en el carácter-*p* al reducir el tamaño del cristal, pues al tener que tomar estados con vectores de onda cada vez más lejos de X, pero más cercanos a  $\Gamma$ , comienza a coger estados  $\Gamma_{15}$ , donde tiene carácter-*p*. Hay una dependencia en los potenciales de deformación de las bandas de conducción en función del vector de onda.

Tomando los coeficientes de presión en cada estado de la estructura de bandas presentes en la Tabla 3.6, podemos concluir que al disminuir el tamaño del nanocristal aumentamos la contribución de los estados *p* provenientes de  $\Gamma_{15}$ , que tiene coeficiente de +7 meV/GPa, contra los -14 meV/GPa del estado  $X_1$  (misma banda) en el caso *bulk*. Por eso el coeficiente de presión encontrado para las transiciones  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$  se hacen menos negativos, pero aun no son positivos, principalmente por el tamaño del nanocristal y la energía del *gap*.

Tabla 3.6 – Coeficiente de presión para las bandas de conducción de silicio. Valores tomados de la referencia [29].

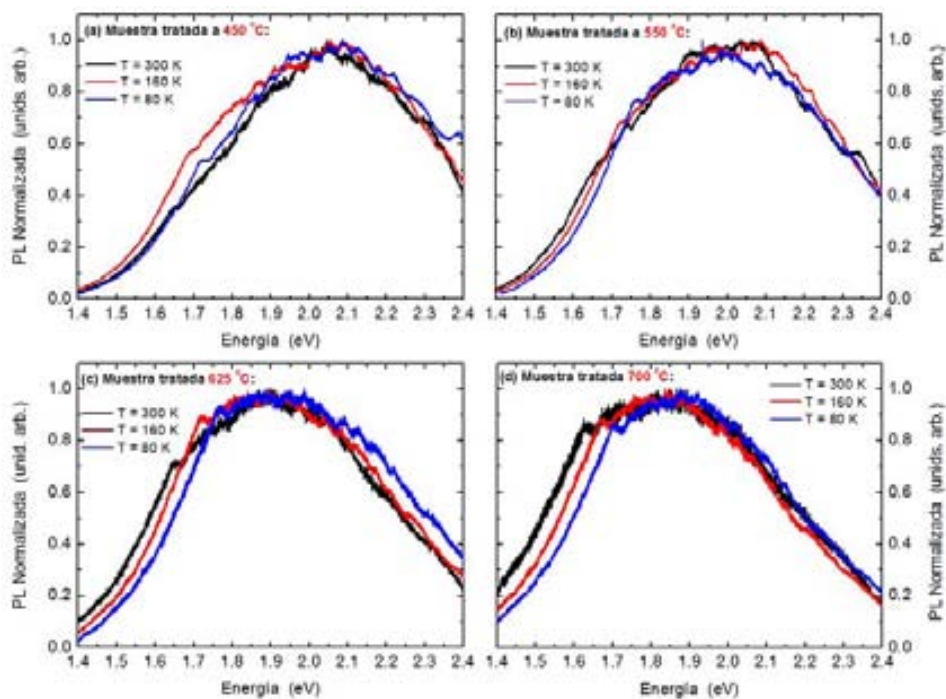
Estados en las bandas – [29]	Coeficiente de presión
$\Gamma_{15}$	<b>+7 meV/GPa</b>
$\Gamma_{2'}$	<b>+130 meV/GPa</b>
$X_1$	<b>-14 meV/GPa</b>

Una observación debe ser hecha respecto a la Figura 3.22, el coeficiente de presión para distintos estados de un mismo tamaño de cristal y para cristales distintos caen básicamente todos sobre una recta. Este hecho muestra que el coeficiente de presión depende únicamente de su energía, independiente del porqué la tiene. Por tanto podemos decir que da lo mismo si estamos tomando un autoestado excitado de un cristal grande o el estado fundamental de un cristal pequeño. Si esos estados poseen la misma energía (respecto al tope de la banda de valencia), ellos tendrán el mismo coeficiente de presión, tanto en magnitud como en signo. Cada autoestado de un nanocristal se obtiene de una superposición de ciertos

estados provenientes del *bulk*, donde su entorno o intervalo de vectores de onda  $\vec{k}$  pertenecientes a la ZB corresponden a la energía del autovalor. Esa conclusión explica bien la tendencia observada tanto en el experimento cuanto en la teoría: el estado fundamental de un cristal más grande tendrá contribuciones de los estados del *bulk* cerca del mínimo absoluto de la banda de conducción en el punto X. Si el tamaño disminuye o consideramos estados excitados de los cristales más grandes, cuyas energías están decenas de meV por encima, la superposición se hace con estados de la banda de conducción con vectores de onda más pequeños, donde  $\vec{k} \rightarrow 0$ . Eso modelo explica bastante bien porque los coeficientes de presión se van haciendo paulatinamente menos negativos hasta invertirse, pero aun manteniéndose siempre pequeños en magnitud.

### 3.8 Mediciones a bajas temperaturas

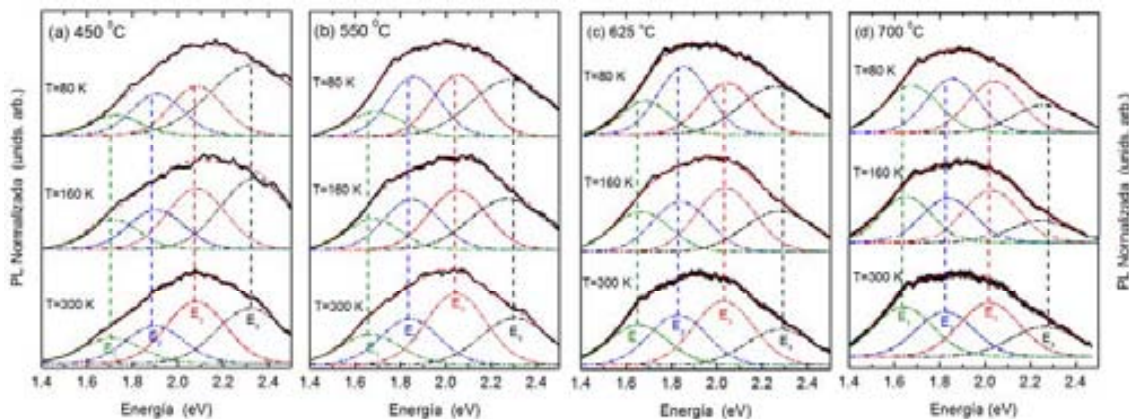
Aparte del trabajo de caracterización óptica bajo presión, en esta sección presentaremos resultados de mediciones de PL hechas a bajas temperaturas, en nuestro caso, bajando la temperatura hasta 80 K. Las mediciones de PL fueron realizadas dentro de un criostato, el mismo que se ha utilizado en las mediciones de iluminación vía láser. Se ha escogido toda la serie de muestras presentadas en la Fig. 3.2 debido la facilidad del experimento, diferentemente de las mediciones bajo presión, donde los resultados obtenidos para las muestras tratadas a 550 y 700 °C fueron suficientes para comprender el fenómeno físico presente.



**Figura 3.25:** Dependencia de la PL en función de la temperatura para las muestras con nanocristales de Si tratadas a diferentes temperaturas. Los espectros fueron normalizados para mejor visualización.

Como los cambios en el espectro de PL cuando medimos a bajas temperaturas son del orden de decenas de meV, la mejor manera para visualizar el desplazamiento del pico es normalizar en intensidad el espectro y elegir algunas temperaturas para verificar si hubo o no algún cambio. La Figura 3.25 presenta las mediciones de PL para las muestras de nanocristales de Si tratadas a cuatro temperaturas de *annealings* diferentes: 450, 550, 625 y 700 °C.

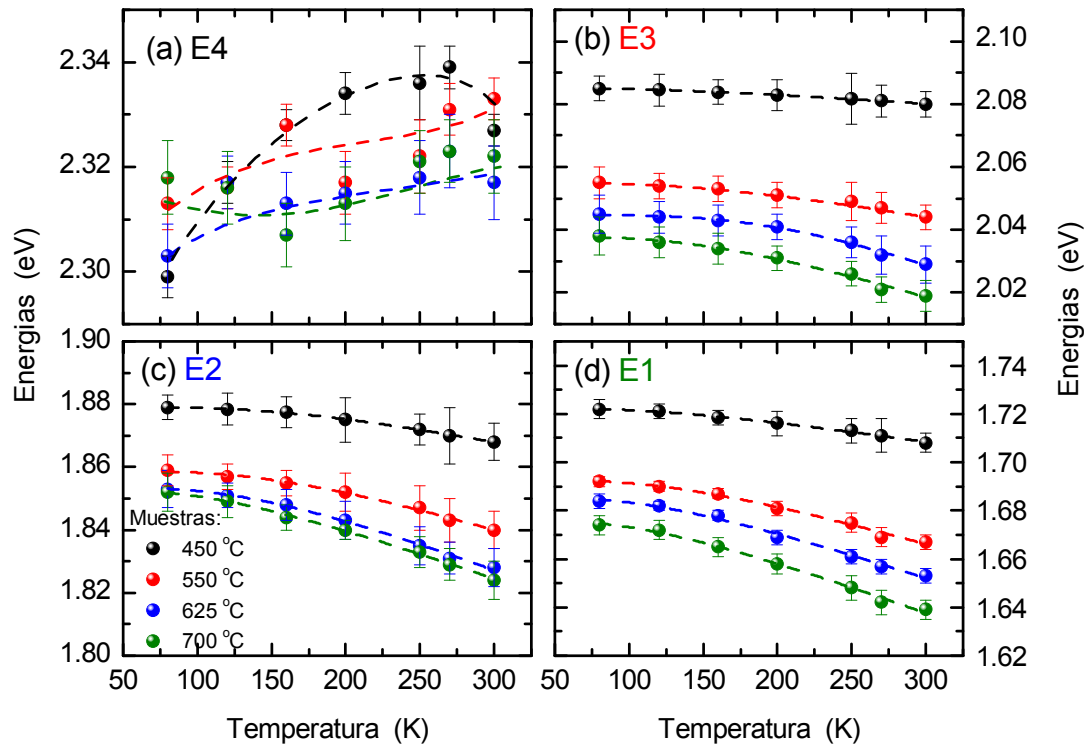
La intensidad de la PL no puede ser vista en la Fig. 3.25 debido a que los espectros fueron normalizados, pero las cuatro muestras presentaron aumento en la señal de PL cuando se ha bajado la temperatura hasta 80 K. Aparte del cambio en intensidad, los espectros de PL han sufrido cambios en su forma, tanto en sus anchos como en sus posiciones. La manera más efectiva para saber cuál es su dependencia en función de la temperatura es a través del *fitting*, tomando mucho cuidado principalmente con el ancho de los picos, pues estos se achican para temperaturas más bajas. La Figura 3.26 presenta la deconvolución de las bandas de PL a través de curvas Gaussianas para cada una de las muestras tratadas a temperaturas distintas. Hemos puesto rectas verticales para mejorar la visualización del corrimiento de las bandas cuando bajamos la temperatura, cuando se toma una recta y la acompaña hacia bajas temperaturas se puede notar un pequeño desplazamiento, mucho más notable para las muestras tratadas a 625 y 700 °C.



**Figura 3.26:** Dependencia de las bandas de PL para cada una de las muestras a diferentes temperaturas. El ajuste de los picos fue hecho con curvas Gaussianas, mismo proceso utilizado para ajustar los datos de PL bajo presión, pero aquí los anchos no pueden ser fijados, desde que hay una dependencia con temperatura. Las líneas verticales indican la dependencia con la temperatura para cada banda.

Como los cambios observados en cada una de las bandas de PL son muy pequeños dentro del rango de temperaturas que se ha medido, la utilización de las líneas verticales nos ayuda a cuantificar el corrimiento. Básicamente podemos observar que las bandas de PL de las muestras tratadas a 450 y 550 °C se mueven muy poco, principalmente cuando las observamos a ojo. Las muestras tratadas a 625 y 700 °C presentan un desplazamiento más pronunciado de sus transiciones ópticas, principalmente para las transiciones de bajas energías,  $E_1$  y  $E_2$ . La banda  $E_4$ , que se superpone a las transiciones provenientes de los defectos que se recombinan dentro de la matriz es independiente de la temperatura.

Para el caso del silicio *bulk* (c-Si), sabemos que la combinación de contracción térmica e interacción electrón–fonón son los mecanismos que describen el aumento del *gap* de energía cuando disminuimos la temperatura [37]. La Figura 3.27 describe los desplazamientos encontrados para cada una de las bandas de PL en función de la temperatura.



**Figura 3.27:** Dependencia de las bandas de PL en función de la temperatura para cada muestra. Las muestras son diferenciadas por los símbolos coloridos. Hay un crecimiento del tamaño del nano cristal de cima hacia abajo (de puntos negros hacia verdes). Las líneas punteadas representan el ajuste de los puntos experimentales utilizando la Ley de Viña [39].

Las bandas provenientes de los nanocristales, principalmente para las muestras tratadas a 625 y 700 °C donde presentaron mayor dependencia en temperatura, presentan un desplazamiento de cerca de 30 meV hacia mayores energías. Sus dependencias pueden ser comparadas al caso de silicio bulk ( $\Delta E \sim 40$  meV), aún presentando cristales tan pequeños como de la orden de 2.3 nm. Estos resultados divergen un poco de los encontrados en las referencias [40–42], donde han visto que los nanocristales con tamaños más chicos presentan mayor dependencia en temperatura. Para nuestro trabajo se ha encontrado que las muestras con cristalitas más grandes ( $T > 625, 700$  °C) tienden a comportarse como el caso de Si *bulk*.

Como se ha realizado mediciones solamente hasta la temperatura de nitrógeno líquido ( $\sim 78$  K), en este rango podemos ajustar nuestros puntos de manera bastante razonable utilizando la Ley de Viña *et al.* [38, 39], Ecuación (3.12), que describe principalmente la temperatura de Debye que está relacionada

con la frecuencia de vibración característica de los átomos. Desde que la emisión de luz de los nanocristales sigue el esquema del confinamiento cuántico, las tasas de transición radioactivas tienen origen debido al que el excitón pertenece a estados confinados dentro del nanocristal., así la Ley Viña debe seguir la misma dependencia del *gap* como en el caso de Si *bulk*.

$$E_{PL}(T) = E_g^{c-Si}(0) + E_g^{conf.} - b \left( 1 + \frac{2}{e^{\Theta/T} - 1} \right) \quad (3.12)$$

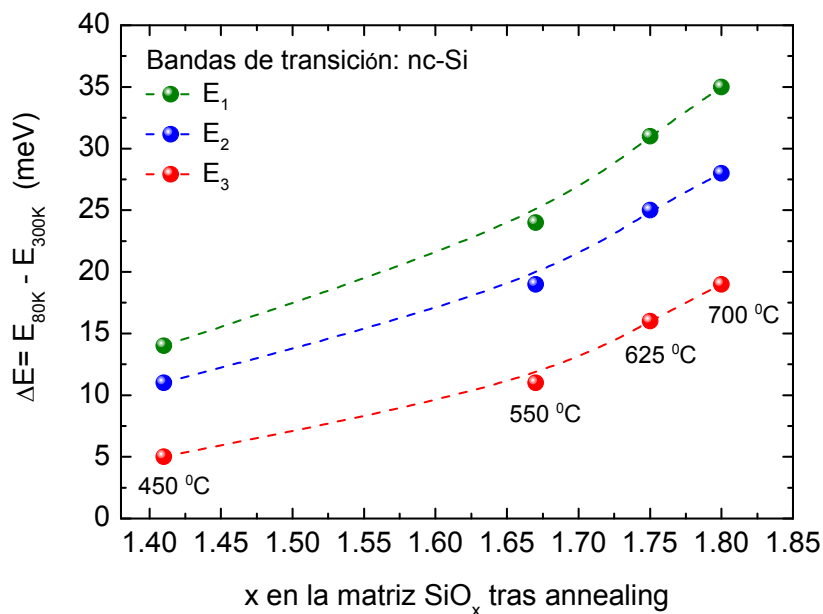
En este trabajo se ha utilizado la ecuación anterior para poder evaluar los parámetros obtenidos por el *fitting*. Como tenemos nanocristales de silicio, esperamos que los parámetros sean valores próximos o de la misma orden de magnitud que el silicio *bulk*. El resultado del *fitting* puede ser visto en la Fig. 3.27 a través de las líneas punteadas pasando por los puntos experimentales de cada una de las bandas de los nanocristales. Los resultados son bastante satisfactorios para los resultados experimentales obtenidos. Los parámetros de la ecuación (*b*,  $\Theta$ ) y también la energía de confinamiento ( $E_g^{conf.}$ ) pueden ser vistos en la Tabla 3.7. Se ha puesto también los parámetros obtenidos para el caso del silicio *bulk* para comparación con los nanocristales.

Tabla 3.7 – Parámetros obtenidos del ajuste de los puntos por la Ley de Viña para cada banda de PL.

Muestras	Ley de Viña		
	E <sub>conf.</sub> (meV)	b (meV)	Θ (K)
Bulk c-Si	0	37	302
E <sub>1</sub>	450 °C	572	20
	550 °C	563	29
	625 °C	558	34
	700 °C	556	35
E <sub>2</sub>	450 °C	741	42
	550 °C	733	45
	625 °C	729	46
	700 °C	715	32
E <sub>3</sub>	450 °C	979	7
	550 °C	923	12
	625 °C	921	10
	700 °C	887	18

Como podemos observar de la Tabla 3.7, las muestras con cristales más grandes (tratadas 625 y 700 °C) y que poseen mayor dispersión de tamaño presentan valores más cercanos al caso de silicio *bulk*. Para nanocristales más pequeños (450 y 550 °C) los parámetros comienzan a tornarse más distintos. Comparando los parámetros de las bandas de los nanocristales para una muestra y los parámetros del caso silicio *bulk*, vemos que el confinamiento cuántico describe bandas con carácter distintos (cristales con tamaños diferentes dentro de una muestra). Los parámetros encontrados pueden ser comparados no solamente al caso del silicio *bulk*, pero también a mediciones ya publicadas en la literatura, como los trabajos de H. Rinnert *et al.* [40] y X. Xang *et al.* [41], donde la dependencia en temperatura para nanocristales de Si se hacen presentes.

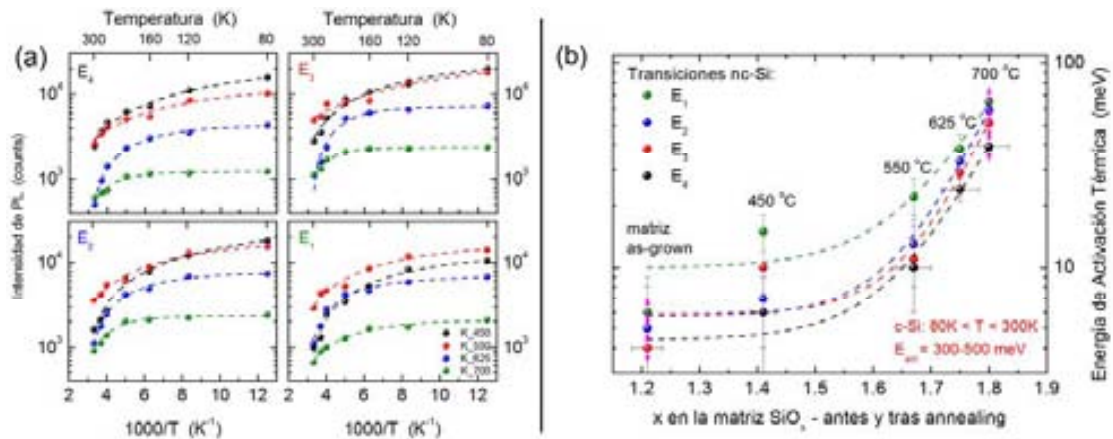
Para finalizar el análisis de las posiciones de las transiciones en función de la temperatura, se puede rápidamente calcular la diferencia entre los valores del *gap* de energía para las temperaturas de 80 K y 300 K y compararla al caso de silicio *bulk*. La Figura 3.28 muestra cuanto se mueve en meV cada una de las transiciones para cada muestra medida. El silicio *bulk*, como se dijo anteriormente, presenta un corrimiento hacia el azul de  $\sim 40$  meV entre las temperaturas de 300 K y 80 K, valor este que puede ser comparado a los obtenidos para las bandas  $E_1$  y  $E_2$ . Corroborando los resultados de altas presiones, las muestras con cristales un poco más grandes no presentan tanto confinamiento cuántico y por eso su tendencia es asemejarse al caso de silicio *bulk*, tanto para las mediciones de altas presiones (con alta dependencia en presión) como para los resultados de bajas temperaturas.



**Figura 3.28:** Corrimiento hacia el azul para las transiciones de los nanocristales de Si en función del tipo de muestra adoptada, o sea, tratada en diferentes temperaturas de annealing. Podemos observar que las bandas provenientes de muestras tratadas a altas temperaturas se asemejan al corrimiento del Si *bulk*,  $\sim 40$  meV, entre 80 y 300 K.

Para evaluar la dependencia de la intensidad de cada una de las transiciones observadas, la Figura 3.29 las presenta a través de graficas de Arrhenius como es la dependencia en temperatura para cada una de las transiciones observadas en el espectro de PL. Se ha tomado como modelo para ajuste de los datos una función con decaimiento exponencial, donde a través de los parámetros obtenidos podemos sacar la energía de activación térmica para cada una de las bandas. Esos resultados están presentados en la parte (b) de la Fig. 3.29 y se puede observar que las muestras con mayores nanocristales poseen energías de activación cerca de 100 meV, valores por debajo de los encontrados para el caso de silicio *bulk* ( $E_{\text{act.}} > 300$  meV).

La dependencia del confinamiento cuántico en las diferentes bandas de PL provenientes de los nanocristales, aparte de las mediciones a altas presiones, donde muestra diferentes dependencias; también fue posible analizarlas por su dependencia a bajas temperaturas. Los parámetros obtenidos en función del tamaño de los nanocristales, yendo hacia el caso de silicio *bulk* (sin confinamiento), es más una evidencia que corrobora el modelo presentado para las mediciones de PL bajo presión, donde la dependencia del coeficiente de presión va hacia el caso bulk conforme los nanocristales de Si se hacen más



**Figura 3.29:** (a) Dependencia de la intensidad de las bandas en función de la temperatura. Las gráficas fueron puestas en forma de Arrhenius, pero la temperatura esta puesta en la parte superior de cada grafica. (b) Los valores de energía de activación térmica encontrados por el fitting de la parte (a) están dispuestos para cada una de las bandas en función del tipo de muestra utilizada.

Debido al excelente ajuste hemos podido obtener la dependencia de la energía de activación térmica en función del tipo de muestra caracterizada en nuestro trabajo. Nuevamente vemos la tendencia ya descrita anteriormente, la parte (b) de la Fig. 3.29 corrobora los resultados obtenidos para el corrimiento del gap de energía en función de temperatura, donde los cristales más grandes presentan los mayores valores de energía de activación térmica, aunque lejos de la activación del c-Si bulk.

### 3.9 Resumen

En este Capítulo hemos visto nuevos avances realizados en el área de los nanocristales. A partir de una técnica de deposición ya conocida se ha logrado crecer nanocristales de Si a temperaturas bien inferiores (~550 °C) a las relatadas en la literatura actual ( $T \geq 1000$  °C). A través de imágenes de TEM se ha confirmado su existencia y también como era la dispersión de tamaños de los cristales presente en capas de SiO<sub>x</sub> tratadas a diferentes temperaturas. Se ha realizado también mediciones de reflectividad en IR para obtener la composición de la matriz tras annealing y el volumen de Si formado durante la separación de fase. Los datos de TEM corroboran muchísimo estimaciones realizadas a partir de las mediciones en IR, donde se ha podido estimar la densidad, número de nanocristales y el tamaño máximo permitido.

Después de conocer bien como son los materiales con los que estamos trabajando, ellos han sido caracterizado a través de mediciones de fotoluminiscencia. Experimentos de iluminación vía láser en vacío, PL bajo altas presiones y PL a bajas temperaturas han dado soporte para el desarrollo de un modelo para las transiciones ópticas observadas en el visible oriundas de los nanocristales de Si. Modelo eso confirmado por Cálculos Teóricos realizados en nanocristales de Si bajo presión. Una característica muy importante del modelo desarrollado para explicar la dependencia de las transiciones ópticas de los nc-Si cuando sometidas a altas presiones es que se ha utilizado la estructura de bandas electrónicas del Si *bulk*. El hecho de aplicar modelos referentes al carácter *bonding* y *antibonding* de los estados electrónicos presentes en Si fue totalmente confirmado por los cálculos teóricos.



## Referencias

- [1] S. M. Sze, *Physics of Semiconductors*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York (1981).
- [2] A. L. Efros and M. Rosen, *The electronic structure of semiconductor nanocrystals*, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 475-521 (2000).
- [3] P. Moriarty, *Nanostructured materials*, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 297-381 (2001).
- [4] C. J. Murphy and J. L. Coffey, *Quantum dots: a primer*, *Appl. Spectrosc.* **56**, 16A-27A (2002).
- [5] L. Pavesi, *Will silicon be the photonic material of the third millenium?* *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R1169-R1196 (2003).
- [6] A. G. Nassiopoulou, *Silicon nanocrystals in SiO<sub>2</sub> thin layers*, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, H. S. Nalwa Ed., Vol. 9, pp. 793-813, American Scientific, CA (2004).
- [7] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [8] G. Amato, C. Delerue, and H.-J. von Bardeleben, Eds., *Structural and Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures*, Vol. **5**, Gordon & Breach, Amsterdam (1997).
- [9] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *The structural and luminescence properties of porous silicon*, *J. Appl. Phys.* **82**, 909-965 (1997).
- [10] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics*, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1-126 (2000).
- [11] J. Heitmann, F. Müller, M. Zacharias, and U. Gösele, *Silicon nanocrystals: size matters*, *Adv. Mater.* **17**, 795-803 (2005).
- [12] Shu-Ya Li, *J. Appl. Phys.* **82** (12), 5976 (1997).
- [13] D. V. Tsu, G. Lucovsky and B. N. Davidson, *Phys. Rev. B* **40** (3), 1795 (1989).
- [14] I. P. Lisovskii, V. G. Litovchenko *et al.* *J. Non-Cryst. Solids* **187**, 91-95 (1995).
- [15] L. Khomenova and *et al.*, *J. Lumin.* **102-103**, 705-711 (2003).
- [16] T. Torchynska and *et al.*, *Physica B* **340-342**, 1119-1123 (2003).
- [17] I. Bineva and *et al.*, *J. Lumin.* **126**, 497-502 (2007).
- [18] R. B. Wehrspohn *et al.*, *J. Lumin.* **80**, 449-453 (1999).
- [19] T. Torchynska and *et al.*, *Physica B* **308-310**, 1108-1112 (2001).
- [20] L. Vaccaro, M. Canna, R. Boscaino, *J. Lumin.* **128**, 1132-1136 (2008).
- [21] H. Z. Song and X. M. Bao, *Phys. Rev. B* **55** (11), 6988 (1997).
- [22] D. Nesheva *et al.*, *J. Appl. Phys.* **92** (8), 4678 (2002).
- [23] S. Gardelis, A. G. Nassiopoulou, M. Mahdouani, and S. Jaziri, *Physica E* **41**, 986-989 (2009).
- [24] D.M. Zhigunov, V.N. Seminogov, V.Yu. Timoshenko, V.I. Sokolov, V.N. Glebov, A.M. Malyutin, *Physica E* **41**, 1006-1009 (2009).
- [25] O. Jambois, H. Rinnert, X. Devaux, and M. Vergnat, *J. Appl. Phys.* **100**, 123504 (2006).
- [26] P. Mutti, G. Ghisloti, S. Bertoni, L. Bonoldi, G. F. Cerofolini, L. Meda, E. Grilli, and M. Guzzi, *Appl. Phys. Lett.* **66** (7), 851 (1995).
- [27] H. M. Cheong, W. Paul *et al.*, *Phys. Rev. B* **52** (16), R11577 (1995).
- [28] D. Papadimitriou, Y. S. Raptis, A. G. Nassiopoulou and G. Kaltsas, *Phys. Stat. Sol. (a)* **165**, 43 (1998).

- [29] De Alvarez C. V and Marvin L. Cohen, Solid State Comm. **14**, 317-320 (1974).
- [30] B. Welber, C.K. Kim, Manuel Cardona, Sergio Rodriguez, Solid State Comm. **17**, 1021 (1975).
- [31] Xuejun Zhu, S. Fahy and Steven G. Louie, Phys. Rev. B **39** (11), 7840 (1989).
- [32] Bernard. A. Weinstein, Phys. Rev. B **23** (2), 787 (1981).
- [33] W. Zhou, H. Shen and *et al.*, Appl. Phys. Lett. **61** (12), 1435 (1992).
- [34] P. Pellegrino, B. Garrido, C. Garcia, J. Arbiol, J.R. Morante, M. Melchiorri, N. Daldosso, L. Pavesi, E. Scheid, G. Sarrabayrouse, Journal of Applied Physics, **97** (7), 074312/1-8 (2005)
- [35] P. Pellegrino, B. Garrido, J. Arbiol, C. Garcia, Y. Lebour, J.R. Morante, Applied Physics Letters, **88** (12), 121915 (2006).
- [36] J. S. Reparaz, A. R. Goñi, M. I. Alonso, M. N. Perez-Paz, and M. C. Tamargo, phys. Stat. Sol. (b) **244**, (1), 397–401 (2007).
- [37] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer, Berlin, 2010.
- [38] Y. P. Varshni, Physica **34**, 149–154 (1967).
- [39] L. Viña, S. Logothetidis, and M. Cardona, Phys. Rev. B **30** (4), 1979 (1984).
- [40] H. Rinnert, O. Jambois, and M. Vergnat, J. Appl. Phys. **106**, 023501 (2009).
- [41] X. X. Wang, J. G. Zhang, L. Ding, B. W. Cheng, W. K. Ge, J. Z. Yu, and Q. M. Wang, Phys. Rev. B **72**, 195313 (2010).
- [42] G. G. Qin, G. Z. Ran, K. Sun, and H. J. Xu, J. Nanosci. Nanotechnol. **10**, 1584-1595 (2010).
- [43] N. W. Asherof and N. D. Mermim, *Solid State Physics*, Harcourt College, New York (1976).

# Capítulo 4

## Estudio de una superred piezoeléctrica de $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As}/\text{AlAs}$ bajo presión

La investigación de estructuras crecidas en forma de superredes de materiales III-V (SL, del inglés *superlattice*) en escala nanométrica ha sido demostrada por un grande número de experimentos. Esos dispositivos están disponibles en diversas formas: como espejos, cavidades y fuentes monocromáticas de fonones [1-5]. Sin embargo, el principal inconveniente de estos materiales para aplicaciones ópticas es que el acoplamiento electrón–fonón es relativamente baja. Este hecho introduce una limitación intrínseca para el desarrollo de dispositivos acústicos multifuncionales, diseñados para actuar sobre las propiedades electrónicas u ópticas. Una solución alternativa para el problema del acoplamiento electrón–fonón implica en usar cristales piezoeléctricos sin centro de simetría crecidos con tensión interna, en particular, con la generación de campos piezoeléctricos permanentes en su interior. En nuestro caso, utilizamos una heteroestructura semiconductor III-V crecida epitaxialmente sobre sustratos orientados fuera de un eje principal [6-13].

Por ejemplo, las mayores eficiencias para una generación coherente de fonones acústicos fueron publicadas en superredes de GaInN/GaN [9,10]. Un efecto relacionado fue observado en una superred piezoeléctrica de GaInAs/AlAs [14], donde un fuerte efecto resonante para la dispersión Raman de fonones acústicos fue observado en dos transiciones ópticas que parecen ser activas debido al campo piezoeléctrico presente. Basado en la estructura electrónica del material y los datos disponibles hasta el momento, estas transiciones fueron asignadas provisionalmente como provenientes entre el estado del electrón confinado más bajo ( $e_1$ ) y primer nivel excitado de huecos-pesados ( $hh_2$ , del inglés *heavy-hole*) dentro del pozo cuántico de GaInAs [14], normalmente se escribe como  $e_1 \rightarrow hh_2$  para simplificar.

Dentro de esta interpretación, sin embargo, el grande Efecto Stark observado para esas transiciones de cerca de 60 meV, permanece sin explicación hasta ahora, lo que ha generado grandes dudas respecto a la asignación de los picos. A fin de alcanzar una mejor comprensión de la interacción electrón–fonón en estructuras piezoeléctricas, el origen de estas transiciones es el motivo de este trabajo.

En este capítulo se presentará un estudio sistemático del alineamiento de bandas de una superred (SL) de  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As}/\text{AlAs}$  crecida en la dirección [311] que exhibe un fuerte acoplamiento electrón–acústico–fonón [14]. Para rastrear el origen de las transiciones electrónicas responsables por este acoplamiento, se ha utilizado el hecho de que el mínimo de la banda de conducción en los puntos  $\Gamma$ , L y X de la zona de Brillouin para compuestos semiconductores poseen coeficientes de presión hidrostática diferentes y con valores bien definidos [15]. La utilización de experimentos de presión para estudiar cambios del campo piezoeléctrico parece natural para ese tipo de estructura, que combinada con efectos

de apantallamiento de campo debido a fotogeneración de portadores hace con que la técnica de fotoluminiscencia sea una poderosa herramienta para la investigación de este tipo de material [16,17].

En este trabajo se ha demostrado que esas transiciones que se tornan ópticamente activas en presencia de un campo piezoeléctrico son doblemente indirectas, ambos en el espacio real ( $e_{AlAs}^- \rightarrow h_{GaInAs}^+$ ) y recíproco ( $X \rightarrow \Gamma$ ). Además, una abrupta reducción en el apantallamiento parcial del campo piezoeléctrico fue observada por encima de 1.1 GPa. Alrededor de este valor, hay un cruce (*crossover*) entre los estados más bajos de la banda de conducción de GaInAs y los estados X de la *etch-stop layer* sobre la cual la SL fue crecida. Este cruce inducido por presión conduce a una supresión de electrones fotogenerados a través de la SL, disminuyendo los efectos de iluminación sobre el apantallamiento del campo.

## 4.1 Diseño de la muestra

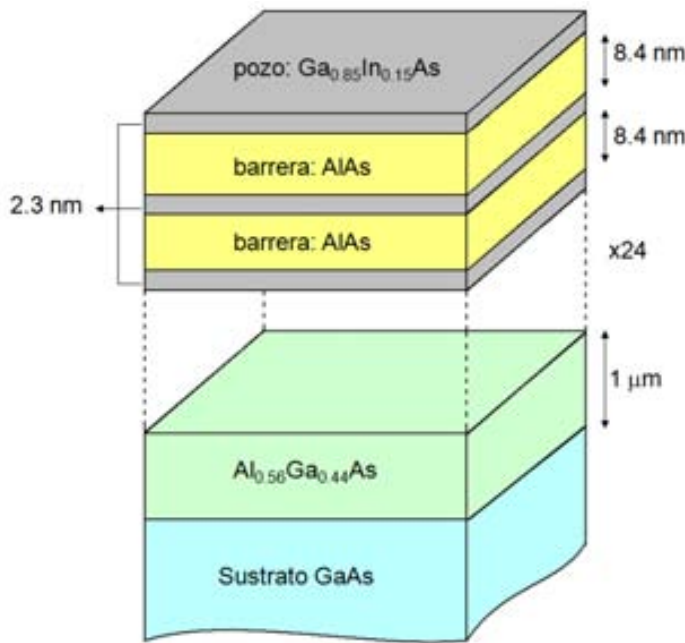
Como veremos en la próxima sección, cuando un material crece epitaxialmente sobre un sustrato con un parámetro de red distinto, existe un rango de espesores en el cual la capa no relaja la tensión y crece deformada, copiando el parámetro de red del sustrato. En materiales piezoeléctricos, esto equivale a la generación de una polarización macroscópica permanente y, asociada a ella, un campo eléctrico interno en la estructura. A fin de investigar los efectos descritos anteriormente, la razón para utilizar la heteroestructura de  $Ga_{0.85}In_{0.15}As/AlAs$ , crecida sobre un sustrato de GaAs son:

- Estos materiales han sido extensivamente estudiados y el crecimiento por MBE de estructuras basadas en ellos es conocido, con control a nivel de monocapa atómica.
- A pesar de crecer tensionadas por la diferencia de parámetro de red entre GaAs y  $Ga_{0.85}In_{0.15}As$ , se logra un muy bueno crecimiento epitaxial, sin relajación de tensiones para espesores razonables.
- La utilización de AlAs en las barreras produce un mayor confinamiento de los estados electrónicos y de huecos en las capas de  $Ga_{0.85}In_{0.15}As$ .

Trabajamos con una superred crecida en la dirección [311], es decir, la dirección perpendicular a las interfaces entre los materiales es la dirección cristalográfica [311] (la estructura cristalina de los materiales utilizados es tipo zinc-blenda). Como la dirección [311] no es una dirección principal permite la existencia de campos piezoeléctricos permanentes en su interior. Hemos elegido esta dirección porque, entre las direcciones de altos índices y relativamente bajas simetría, presenta una buena calidad de crecimiento en estructuras tensionadas, y sus propiedades elásticas han sido bien estudiadas en sistemas GaAs/AlAs sin tensión [35,36].

Una superred es un arreglo periódico alternado de capas de dos materiales distintos, como se esquematiza en la Fig. 4.1. La SL<sub>311</sub> posee 24 capas, los valores nominales de los espesores de sus espesores son de 2.3 nm para  $Ga_{0.85}In_{0.15}As$  y de 8.4 nm para AlAs. Además, entre el sustrato de GaAs y

la estructura de la SL se incluyó una *etch-stop layer* de  $Al_{0.56}Ga_{0.44}As$  de  $1 \mu m$  de espesor, cuyo objetivo es detener un ataque químico en caso que se requiera remover el sustrato.



**Figura 4.1:** Esquema de la superred utilizada en ese trabajo, básicamente es formada por la alternancia periódica de capas de dos materiales distintos, en este caso  $GaInAs$  y  $AlAs$ . El sustrato es normalmente mucho más grueso que la misma superred. Este esquema no está en escala.

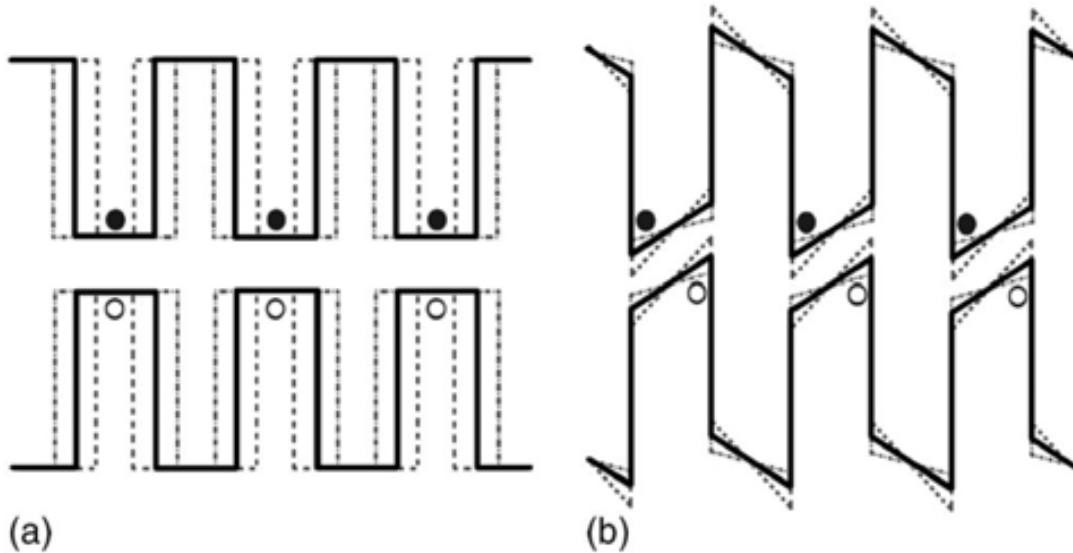
## 4.2 Interacción electrón–fonón: la Interacción Piezoeléctrica

En general la interacción directa entre fonones y fotones es muy débil a menos que las frecuencias (energías) de ambas excitaciones sean comparables. En la región del espectro visible, la interacción entre fotones y fonones está mediada por electrones: es a través de la modificación de la constante dieléctrica (definida por las transiciones electrónicas) que la perturbación introducida por vibraciones en un material modifica el comportamiento del mismo con respecto a la luz incidente. Por lo tanto, el estudio del mecanismo piezoeléctrico se reduce al estudio de la interacción electrón–fonón. Los tres principales mecanismos de interacción “tradicionales” en materiales masivos son: potencial de deformación (descrita detalladamente en el Cap. 5 sección 5.2), Fröhlich (para fonones ópticos longitudinales) y piezoeléctrico, donde será estudiado en este capítulo.

En estructuras cristalinas no centro-simétricas (es decir, sin simetría de inversión) un campo de deformaciones induce un campo de polarización. A primer orden, la relación entre el campo eléctrico  $E$  y la de deformación  $\xi$  es lineal, y ambos están relacionados por el tensor electromecánico de tercer rango  $\vec{e}$  como

$$E_i^{pz} = \frac{1}{\epsilon} e_{ijk} \xi_{jk} \quad (4.1)$$

La interacción entre luz y sonido, mediada por electrones, es un fenómeno intrínsecamente débil, limitando así sus posibles aplicaciones. Por ejemplo, es para todas las interacciones proporcional al campo de desplazamientos asociado al fonón. Esto produce efectos muy pequeños en las magnitudes macroscópicas medibles, como por ejemplo la constante dieléctrica  $\epsilon$ . La particularidad de la heteroestructura utilizada en ese trabajo es que posee *campos piezoeléctricos permanentes internos*, producto de la utilización de materiales piezoeléctricos que tienen parámetros de red distintos y que crecen tensionados. Una posible explicación [10] para este efecto es que el apantallamiento del campo por electrones fotoexcitados produce un fuerte acople entre los electrones y los fonones. Esto está esquematizado en la Fig. 4.2, donde mostramos en líneas llenas el tope de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción, para estructuras con y sin campos internos. En un material sin campos internos 4.2(a), la principal contribución a la interacción electrón–fonón viene del potencial de deformación: un fonón de centro de zona producirá una modulación periódica de los espesores de las capas (líneas punteadas), afectando los niveles de energía del pozo cuántico [18].



**Figura 4.2:** Esquema del fondo de la banda de conducción y el tope de la banda de valencia en superredes sin (a) y con (b) campos piezoeléctricos permanentes internos. En líneas punteadas hemos esquematizado la principal modificación producida por un fonón de centro de zona. Esa figura fue retirada de la referencia [13].

Por otro lado, cuando hay presentes campos internos 4.2(b), un fonón de centro de zona modulará el campo eléctrico con la misma periodicidad que el permanente, a través del mecanismo piezoeléctrico. Dado que los electrones (círculos llenos) y los huecos (círculos vacíos) están distribuidos con la misma periodicidad, esto lleva a una interacción electrón–fonón potencialmente más fuerte. Basados en eso, un nuevo tipo de interacción para fonones acústicos, que se denomina *interacción piezoeléctrica inducida por campo eléctrico*, puede ser importante en heteroestructuras con campos eléctricos interno. Un parámetro importante a la hora de estudiar la interacción entre luz y sonido es la

susceptibilidad eléctrica  $\chi$  y su variación frente a la deformación producida por el fonón. Esta susceptibilidad a una frecuencia  $\omega$  es esencialmente proporcional a [23]

$$\chi(\omega) \propto \frac{|H_{cv}|^2}{\omega_{cv}(\omega_{cv}^2 - \omega^2)} \quad (4.2)$$

donde  $H_{cv}$  es el elemento de matriz del hamiltoniano de interacción radiación–materia entre un estado de conducción  $c$  y uno de valencia  $v$  (transición electrónica dipolar), y  $\hbar\omega_{cv}$  es la diferencia de energía entre ambos estados. Por simplicidad consideramos una sola transición electrónica posible. El cambio de la susceptibilidad en presencia de un fonón acústico se puede escribir como

$$\Delta\chi(t) = \frac{\partial\chi}{\partial\xi} \Delta\xi = \left[ \frac{\partial\chi}{\partial\omega_{cv}} \frac{\partial\omega_{cv}}{\partial\xi} + \frac{\partial\chi}{\partial(|H_{cv}|^2)} \frac{\partial(|H_{cv}|^2)}{\partial\xi} \right] \Delta\xi(t) \quad (4.3)$$

donde  $\Delta\xi(t)$  es la deformación dependiente del tiempo asociada al fonón. El primer término corresponde a las contribuciones descriptas anteriormente, dado que

$$\frac{\partial\omega_{cv}}{\partial\xi} = \underbrace{\frac{\partial\omega_{cv}}{\partial\xi}}_{a_{cv}} + \underbrace{\frac{\partial\omega_{cv}}{\partial\xi}}_{\wp} \underbrace{\frac{\partial E}{\partial\xi}}_{\vec{e}} \quad (4.4)$$

donde  $a_{cv}$  es la constante que mide cómo cambian los niveles electrónicos al deformarse la celda unidad (potencial de deformación, descrito en el Cap. 5),  $\wp$  es la constante electro-óptica y  $\vec{e}$  es la constante electro-mecánica asociada al mecanismo piezoeléctrico ( $E$  es el campo eléctrico). Dado que un fonón de onda larga prácticamente no modifica las simetrías del cristal al deformarlo (lo cual afectaría  $H_{cv}$ ), esta es la contribución principal en ausencia de campos.

Por otro lado, un campo eléctrico puede cambiar apreciablemente la distribución espacial de electrones y huecos. Veremos en la Sec. 4.5 y 4.6 que esto modifica el elemento de matriz  $H_{cv}$ , dado que el mismo tiene en cuenta el solapamiento de las funciones de onda de ambos. Este efecto es particularmente importante en una superred, donde la simetría de reflexión respecto al centro de la capa puede ser rota por un campo eléctrico. En un material piezoeléctrico entonces, el segundo término de (4.3) puede ser importante.

En la sección 4.7, se reanuda los resultados publicados en la referencia [14] para el acoplamiento electrón–fonón acústico teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este estudio, donde la asignación dada para las transiciones piezoeléctricas explican la resonancia con fonones acústicos en las mediciones de Raman.

### 4.3 Cálculo de los Campos Eléctricos

Antes de calcular los efectos del campo piezoeléctrico en la estructura de la superred, se calculará algunos *gaps* de energía y los bordes entre los pozos y las barreras. Según las referencias [24,25] los materiales descritos en la Fig. 4.1 poseen *gaps* de energía dados en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Gaps de los materiales en función del tipo de transición (G o X) y de la temperatura.

<i>Gaps: materiales</i>		300 K	80 K
$Ga_{0.85}In_{0.15}As$	$E_{\Gamma}$ (eV):	1.21	1.29
	$E_X$ (eV):	1.80	1.87
$AlAs$	$E_{\Gamma}$ (eV):	2.92	3.03
	$E_X$ (eV):	2.20	2.27
$Al_{0.56}Ga_{0.44}As$	$E_{\Gamma}$ (eV):	2.17	2.27
	$E_X$ (eV):	1.94	2.02

La dirección de crecimiento [311] presenta deformaciones de expansión (en [100]) y compresión (en [010] y [001]) importantes. Pero, a diferencia de esta última, la dirección [311] posee deformaciones de cizallamiento que, según la referencia [19], dan lugar a una polarización permanente por medio del mecanismo piezoeléctrico. La celda unidad de la SL [311] tiene aproximadamente igual en tamaño y forma que la SL [001], referencia [14], pero con una pequeña expansión uniaxial en el eje [011] respecto a ella.

Por estar crecido isomórficamente sobre el sustrato de GaAs, la deformación es mucho más grande en el pozo de GaInAs que el AlAs, lo cual entendemos a partir de las diferencias de parámetro de red con el sustrato. En ambos materiales hay aplicada una tensión de compresión sobre el plano de la interfaz, pero en la barrera de AlAs la deformación necesaria para un crecimiento pseudomórfico es mucho menor. La tensión residual es de 0.011 (~1 %) en el pozo, y usando el potencial de deformación para el *gap*  $E_{\Gamma}$  de GaAs, tenemos:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\Gamma}(\text{tensión}) &\approx -a_{cv}\epsilon_{xx} \\ a_{cv} &= 8.5eV && \Rightarrow \Delta E_{\Gamma}^{\epsilon} \approx 94meV \\ \epsilon_{xx} &\cong -0.011 \end{aligned} \tag{4.5}$$

$$E_{\Gamma,80K}^{GaInAs} = 1.29 + 0.094 = 1.38eV$$

Para calcular el *band offset* debemos tomar los valores de los *gaps* absolutos dados en la Tabla 4.1 y agregar la contribución por la tensión en los pozos:

$$\Delta E_g = E_{\Gamma-X(80K)}^{AlAs} - E_{\Gamma(80K)+tensión}^{GaInAs} = 2.27 - 1.38 = 0.89eV \tag{4.6}$$

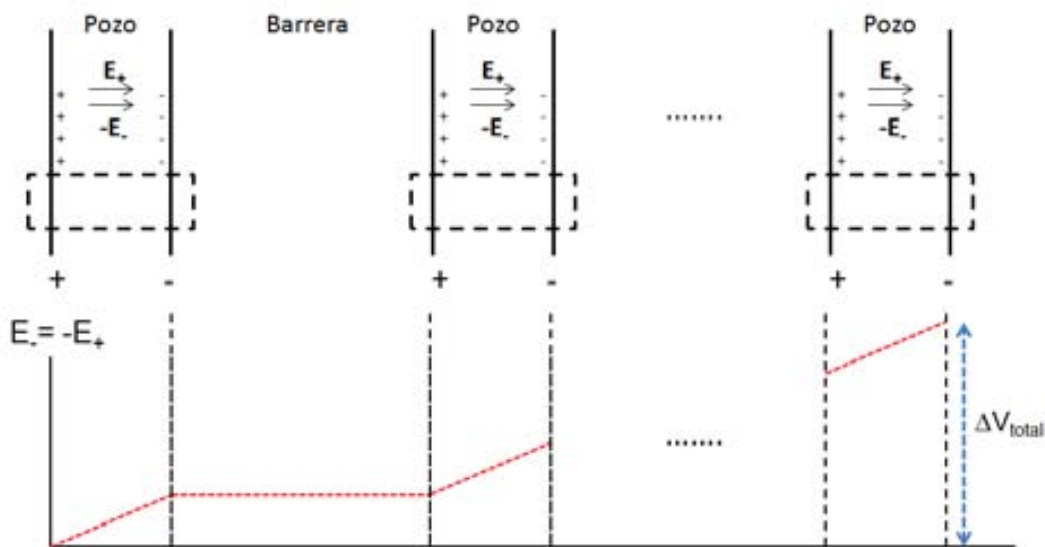


por lo tanto los bordes de bandas se pueden calcular utilizando la razón 53/47 entre las bandas de conducción y valencia, donde la razón  $\Delta E_c / \Delta E_v$  en InAs/AlAs [26] es de

$$\Delta E_{bc} \approx \Delta E_{bv} = 0.45 eV \quad (4.7)$$

Como se verá en la Sec. 4.6, para dibujar el alineamiento de bandas de la SL [311] tenemos que considerar los campos piezoeléctricos y sus efectos sobre el potencial electrostático. Para calcular las caídas de potencial, se considera el problema como si fuera un condensador de placas paralelas, las cargas superficiales son en verdad cargas debido al campo piezoeléctrico (debido a la polarización iónica por tensión interna). Como hemos dicho anteriormente, las únicas capas estresadas son los pozos de GaInAs con aproximadamente 1 % de tensión, el campo eléctrico calculado por De Caro y L. Tapfer [19] y utilizado en la referencia [14] es un campo piezoeléctrico de  $\sim 50$  kV/cm. La carga superficial piezoeléctrica inducida por la tensión en la interfaz de los pozos es de  $6.5 \times 10^{-8}$  C/cm<sup>2</sup>, también extraída de [14].

Para llegar a ese valor, los autores De Caro y L. Tapfer han resuelto un problema electro-mecánico (sistema de ecuaciones de electrostática y mecánica elástica) que tiene en cuenta una polarización volumétrica debida a una deformación uniaxial de la red polar. Ese tipo de problema asegura la condición  $\nabla \cdot D = 0$  para el problema electrostático, sin embargo, las cargas superficiales debido al campo piezoeléctrico son consideradas “fuentes de  $\vec{D}$ ”, valiendo aún las condiciones electrostáticas comunes para las cargas inducidas por polarización electrónica. Como las cargas piezoeléctricas están presentes solamente en los pozos, el esquema dibujado en la Fig. 4.3, ayuda a comprender como debemos tomar las condiciones de contorno para los campos eléctricos. Considerando dos placas cargadas de igual magnitud pero de signo contrario, los campos eléctricos se cancelan fuera de la zona entre ellas por el simple principio de la superposición.



**Figura 4.3:** Esquema ilustrativo para el cálculo del campo eléctrico en las barreras de AlAs. La caja punteada muestra las condiciones de contorno que serán adoptadas.

Las ecuaciones de la electrostática presente en este tipo de estructura tienen dos contribuciones, una es la carga inducida por polarización y la otra es la carga piezoeléctrica, presente por el tipo de crecimiento realizado. La ecuaciones abajo muestran como se ha calculado los campos eléctricos en el pozo de GaInAs y en las barreras de AlAs.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{libre}, \quad (4.8a)$$

$$\vec{D} = \vec{E} + \vec{P}_{total}, \quad (4.8b)$$

$$\vec{P}_{ind} = \chi \vec{E} \Rightarrow \vec{D} = \epsilon \vec{E} = (1 + \chi) \vec{E} \quad (4.8c)$$

donde  $\rho_{libre}$  es la densidad de cargas libres presentes en cada placa del pozo,  $\vec{P}_{ind}$  es la polarización inducida por cargas libres y por las cargas piezoeléctricas,  $\chi$  es la susceptibilidad eléctrica y  $\vec{E}$  es el campo eléctrico debido a esas dos contribuciones. Estamos utilizando las unidades en el sistema internacional (S.I.). Considerando las cargas eléctricas inducidas por la polarización, el teorema de la divergencia dice que la componente de  $\vec{D}$  normal a una superficie se conserva si no hay cargas libres, luego se puede calcular el campo eléctrico piezoeléctrico presente en los pozos.

$$\vec{D}_{pozo}^{piezo} = -\sigma \quad (4.9a)$$

$$\vec{D}_{barrera}^{piezo} = 0 \quad (4.9b)$$

$$E_{pozo}^{piezo} = \frac{D_{pozo}^{piezo}}{\epsilon_0 \epsilon_{pozo}} = -56kV/cm \quad (4.9c)$$

$$E_{barrera}^{piezo} = 0 \quad (4.9d)$$

La caída de potencial total en los pozos es proporcional a sus campos piezoeléctricos y sus espesores ( $d$ ):

$$\Delta V_{pozo} \approx 24 \times (2.3 \times 10^{-7} cm) \times (-56kV/cm) = -0.31eV \quad (4.10)$$

$$\Delta V_{barrera} = 0$$

Toda la estructura tiene un espesor de  $\sim 260$  nm. Se ha considerado que el nivel de Fermi se ancla cerca de la base de la banda de conducción en la superficie de los pozos dopados con In, pero la energía de Fermi del sustrato *bulk* debe estar cerca del tope de la banda de valencia de la *etch-stop layer* de AlGaAs, desde que la impurezas de carbono siempre presentes en cualquier cámara de MBE hace con que esta capa esté dopada tipo-*p*. Se ha estimado que la caída total de potencial a través de toda superred están en el rango de 1.3–1.5 eV. Así se puede restar la caída debido al efecto piezoeléctrico en los pozos (Ec. 4.10) y obtener el campo eléctrico externo que es inducido en los pozos y las barreras.

$$\Delta V_{total} \approx 1.5 - 0.3 = 1.2eV \quad (4.11a)$$

$$E_{ind.} = \frac{1.2eV}{260 \times 10^{-7} cm} = 46kV/cm \quad (4.11b)$$

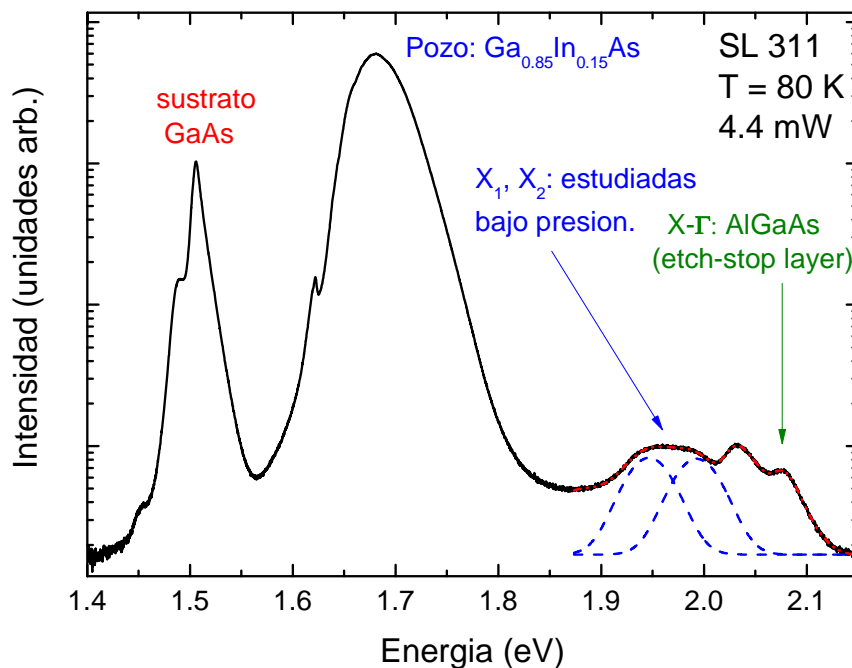
$$\therefore E_{pozo}^{total} = E_{pozo}^{ind} + E_{pozo}^{piezo} = 46 - 57 = -9kV/cm \quad (4.11c)$$

$$\therefore E_{barrera}^{total} = E_{barrera}^{ind} + E_{pozo}^{piezo} = 46 + 0 = 46kV/cm \quad (4.11d)$$

Por lo tanto se puede notar que los campos eléctricos casi que se cancelan en los pozos, pero la barrera está sujeta a campos de orden de 50kV/cm en magnitud. El cálculo anterior no deja de ser una aproximación, pero el modelo adoptado es válido siempre y cuando no aplicamos un potencial externo a la muestra, algo que cambiaría la tensión interna que viene por el *mismatch* entre las redes crecidas epitaxialmente. Posteriormente se presentará el alineamiento de bandas para la estructura estudiada.

#### 4.4 Mediciones de PL a presión ambiente

En la Figura 4.4 se muestra un espectro de fotoluminiscencia para la SL311 a temperatura de nitrógeno líquido (~80 K) excitado con una potencia de 4.4 mW de un láser de 2.41 eV (514 nm),  $Ar^+$ . De los picos observados, el de menor energía corresponde al del sustrato de GaAs, en 1.506 eV. Por otro lado, el pico de mayor energía lo asociamos a la transición  $X \rightarrow \Gamma$  de la *etch-stop layer* de AlGaAs. Su energía (~2.1 eV) se corresponde con datos presentes en la literatura, es consistente con una diferencia del orden del 2–3 % en la concentración de aluminio presente.

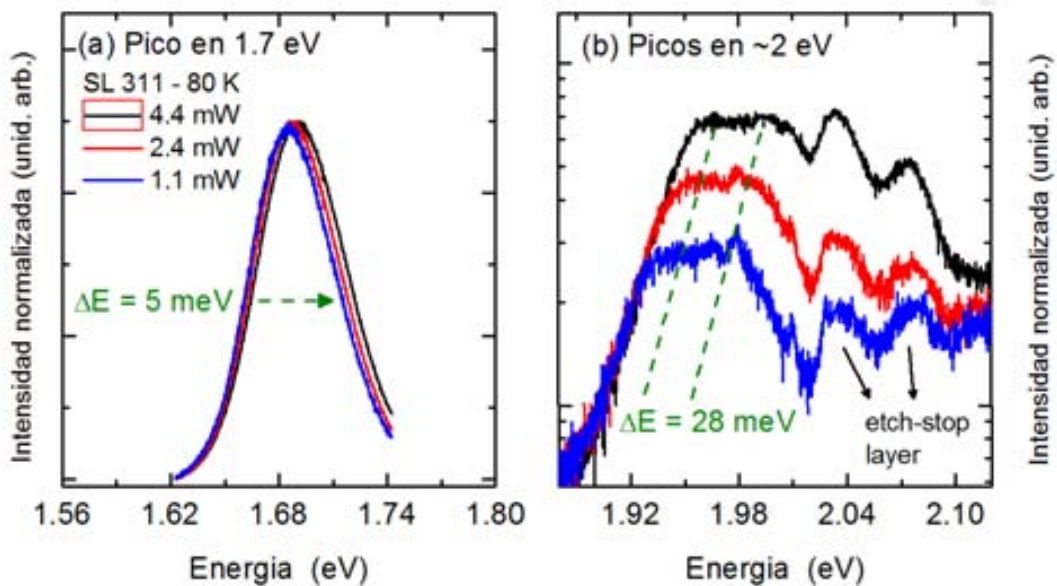


**Figura 4.4:** PL de la SL 311 a 80K. La escala vertical es logarítmica debido a diferentes intensidades entre las transiciones dentro del rango medido. En rango de altas energía, el espectro fue deconvuelto para observación de los picos a serán estudiados bajo presión en la próxima subsección.

Aparte de los picos descritos anteriormente, que pertenecen a materiales masivos (sustrato y capa de sacrificio), podemos observar una serie de picos en el rango entre 1.65 y 2.1 eV. Los mismos corresponden a la emisión de estados confinados de las capas de GaInAs y AlAs. Dado que el *gap* directo

del  $Ga_{0.85}In_{0.15}As$  es de 1.29 eV a 80 K, bastante menor al del AlAs (3.03 eV), los electrones y huecos en el primer material se encuentran confinados en un pozo de potencial en la dirección de crecimiento. Este confinamiento tiene dos efectos: por un lado, el espectro de energías para electrones y huecos se desdobra en *subbandas*, debido a un espectro discreto de energías en la dirección de crecimiento y una dependencia parabólica (partícula libre) en el plano. Por otro lado, el confinamiento genera un aumento (disminución) de la energía de los electrones (huecos), debido al cambio de energía cinética producido por el principio de incertidumbre. Todo esto combinado lleva a que la emisión de los pozos esté a energías mayores a las del material masivo (en ese caso, más de 300 meV) y que presente una estructura con varios picos, como la que observamos.

Podemos obtener información extra de la luminiscencia a partir de su dependencia con la potencia de excitación. En general, cabría esperar una disminución en la energía de emisión debido al calentamiento de la muestra pues los *gaps* de los semiconductores disminuyen al aumentar la temperatura debido al cambio del parámetro de red y a una renormalización de la interacción electrón-fonón. Efectivamente este es el comportamiento que observamos para el pico de GaAs del sustrato, con un cambio total de aproximadamente 8 meV en la mayor parte del rango de potencias utilizada en ese trabajo. Sin embargo, los estados confinados de los pozos de GaInAs y de la barrera AlAs se comportan de forma distinta, como podemos observar en la Fig. 4.5. En primer lugar, las transiciones de menor energías presentan un corrimiento hacia mayores energías al aumentar la potencia (Fig. 4.5a), eso porque sus funciones de onda están más deslocalizadas para los niveles de mayor excitación donde los portadores están localizados en fluctuaciones más anchas. Dada la magnitud del corrimiento (5 meV), debemos concluir que puede enmascarar completamente cualquier corrimiento hacia energías menores causado por calentamiento.



**Figura 4.5:** PL de las muestras en función de la potencia de excitación. (a) Transición de menor energía ( $\sim 1.7$  eV) de los pozos, mostrando un corrimiento a mayores energías de aproximadamente 5 meV. Los espectros están normalizados por su máximo valor de intensidad. (b) Transiciones a altas energías (picos  $\sim 2$  eV), mostrando un

corrimiento de cerca de 30 meV hacia altas energías. Detalle para las transiciones de la capa de sacrificio donde básicamente no cambia con potencia. Los espectros fueron normalizados por el espectro a mayor potencia, para mejor visualización.

Por otro lado, los picos de luminiscencia de estados confinados de mayores energías presentan un corrimiento hacia mayores energías de cerca de 30 meV, para nuestro trabajo. Según la referencia [14], fue observado un corrimiento hasta de 60 meV para un mayor de rango de potencia. Como veremos en la próxima sección, este corrimiento es dependiente de la presión hidrostática y, debido al efecto Stark con confinamiento cuántico ocasionado por un campo eléctrico permanente, disminuye bajo iluminación debido al apantallamiento parcial del mismo por los portadores fotogenerados. Por ese efecto, la PL se desplaza hacia mayores energías.

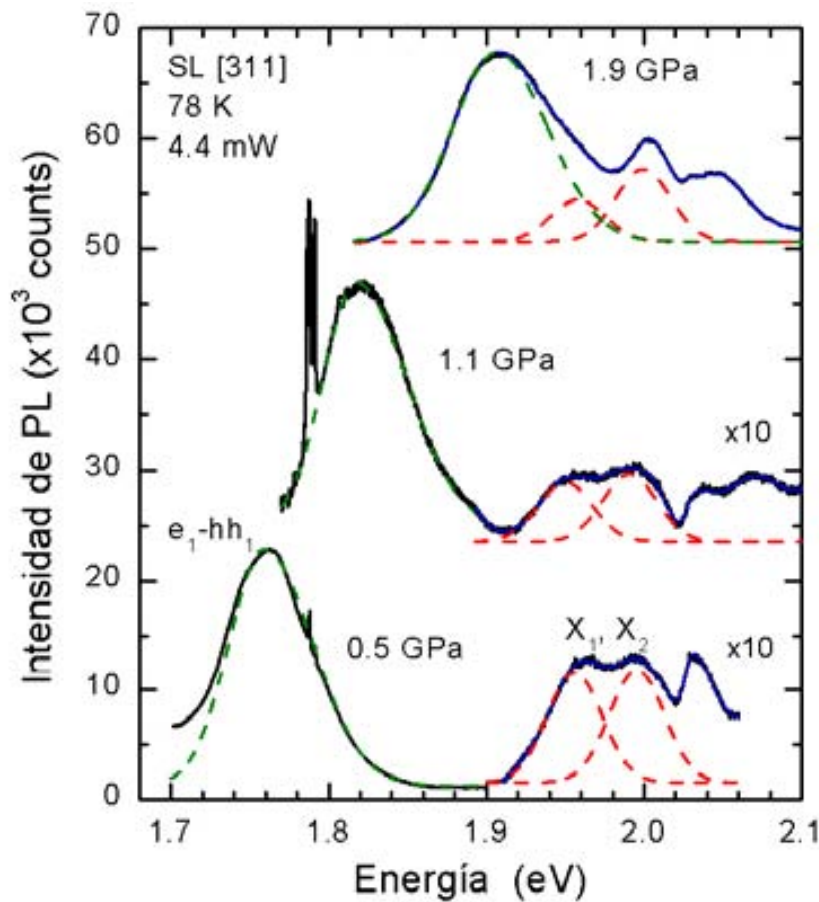
## 4.5 Presión hidrostática

La Figura 4.6 muestra tres espectros de PL que son representativos para el estudio de presiones. Los espectros fueron tomados a presiones de 0.5, 1.1 y 1.9 GPa. El pico principal denotado por  $e_1 - hh_1$  corresponde a recombinación radioactiva entre el electrón ( $e_1$ ) y el hueco-peso ( $hh_1$ , del inglés *heavy-hole*) del estado fundamental del pozo cuántico de GaInAs. Los picos arriba de 2.02 eV provienen de la transición indirecta  $\Gamma \rightarrow X$  de *etch-stop layer* de AlGaAs, como descrito en la sección anterior. El doblete  $X_{1,2}$  corresponde a las transiciones ópticas que son activadas debido a un aumento en la dispersión Raman resonante por el campo interno permanente, como se discute en la referencia [14], y que su asignación es el propósito de este trabajo.

Todos los espectros fueron normalizados al máximo de la intensidad del pico  $e_1 - hh_1$  a una presión de 0.5 GPa. Con el fin de mejorar la presentación los espectros han sido multiplicados por diferentes factores y verticalmente desplazados. Se denota también que la región espectral de las transiciones  $X_{1,2}$  arriba de 1.9 eV siempre ha sido medida desenfocando la imagen de la muestra observada (macro PL), razón por la cual se tienen diferentes factores de multiplicación en partes del mismo espectro en la Fig. 4.6. Solamente de esta manera (desenfocando al máximo nuestra imagen) se logra suprimir parcialmente la señal extremadamente fuerte de las transiciones indirectas  $\Gamma \rightarrow X$  de la *etch-stop layer* de AlGaAs, básicamente un obstáculo para la observación de las débiles transiciones  $X_{1,2}$  dentro de la celda de diamantes, debido a la pérdida de confocalidad óptica en el modo *macro*.

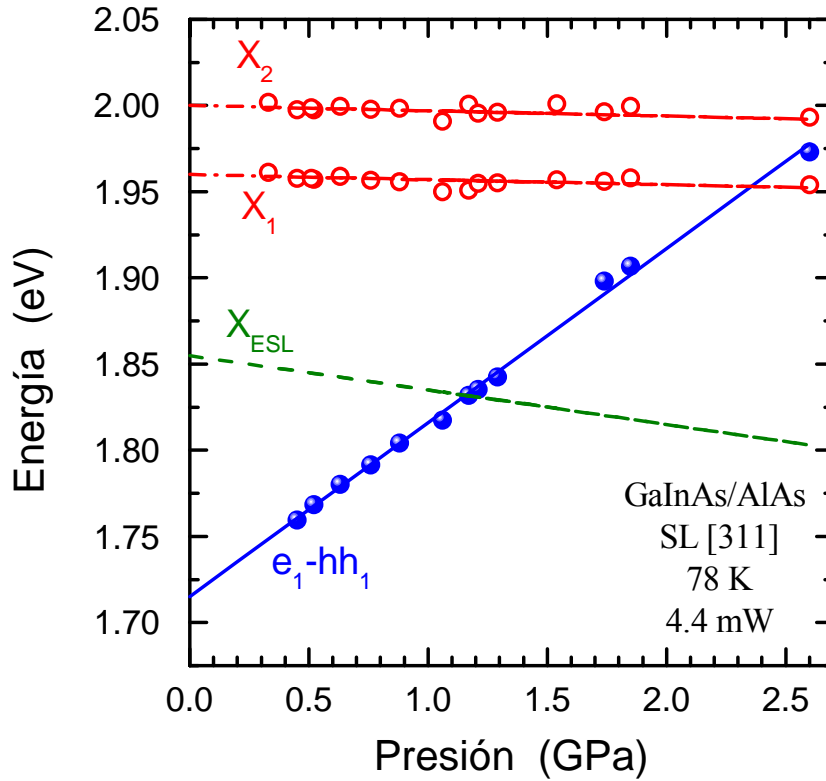
Uno de los resultados principales de este trabajo es el hecho de que los picos observados en la Fig. 4.5, la transición  $e_1 - hh_1$  y los picos  $X_{1,2}$  presentan comportamientos distintos cuando son medidos bajo presión. Al aumentar la presión el pico  $e_1 - hh_1$  se desplaza fuertemente para mayores energías, sin embargo las transiciones  $X_{1,2}$  disminuyen su energía con un coeficiente de presión muy débil. Para obtener el coeficiente de presión lineal de cada transición, se han ajustado los picos usando curvas Gaussianas simétricas y asimétricas para los picos  $e_1 - hh_1$  y  $X_{1,2}$ , respectivamente. La asimetría del

pico  $e_1 - hh_1$  hacia altas energías es debido al solapamiento con la transición del estado fundamental el electrón y del hueco-ligero ( $lh_1$ , del inglés *light-hole*), que a la temperatura de 80 K ambos picos no pueden ser resueltos. Se han mantenido fijo los anchos (*FWHM*) de los tres picos Gaussianos. Los valores de los anchos a presión ambiente fueron tomados y mantenidos fijo bajo presión. Ninguna dependencia con presión se espera para los anchos, por lo que se ha fijado en el proceso de *fitting*. Así se ha podido seguir con precisión las posiciones de los picos cuando son sometidos a presión hidrostática, principalmente en la zona de solapamiento de los picos entre 1.8 y 2.5 GPa. Las curvas punteadas en la Fig. 4.6 son el resultado del proceso de *fitting* con las curvas Gaussianas.



**Figura 4.6:** Espectro de PL la SL [311] GaInAs/AlAs medida a diferentes presiones de 0.5, 1.1, y 1.9 GPa. Las curvas punteadas representan las funciones Gaussianas usadas para ajustar la forma del pico, correspondiendo a las tres emisiones principales de la SL. Los picos observados a energías mayores de 2.02 eV corresponden a emisiones de la capa de sacrificio AlGaAs. Los espectros fueron multiplicados por factores apropiados, como hemos indicado, y verticalmente desplazados para mejor visualización. Los picos bien definidos alrededor de 1.8 eV corresponden a PL de rubí, utilizado como calibrador de presión.

Las posiciones de los picos de PL obtenidos del proceso de *fitting* fueron graficadas en la Figura 4.7 (símbolos) en función de la presión hidrostática. Las líneas sólidas y punteadas representan los resultados de los *fits* de cuadrados mínimos para los puntos utilizando una relación lineal. La Tabla 4.2 presenta los valores de los coeficientes de presión obtenidos.



**Figura 4.7:** Dependencia en presión de las transiciones  $e_1 - hh_1$  y  $X_{1,2}$ . Las líneas sólidas y punteadas representan el ajuste lineal por mínimos cuadrados a través de los puntos. La línea punteada verde representa la dependencia en presión del mínimo de la banda de conducción X de la capa de sacrificio AlGaAs relativo al estado fundamental de energía  $hh_1$  de los pozos cuánticos.

El coeficiente de presión encontrado para la transición  $e_1 - hh_1$  fue de 101(5) meV/GPa, un valor típico para transiciones directas en el punto  $\Gamma$  de la zona de Brillouin para semiconductores III-V [15] y un valor muy cerca del medido para GaAs *bulk* ( $108 \pm 3$  meV/GPa) [22].

**Tabla 4.2:** Coeficientes de presión obtenidos para las transiciones descritas en la Fig. 4.6 y ajustadas en la Fig. 4.7.

Transiciones	Coefficiente de presión – meV/GPa
$e_1 - hh_1$	$Ga_{0.85}In_{0.15}As$ : 101(5) meV/GPa
$X_{1,2}$	$X^{AlAs} - hh_1^{GaInAs}$ : -3(2) meV/GPa
X- $hh_1$ capa de sacrificio	$X_{ESL}$ : -20(1) meV/GPa

Por el contrario, las emisiones de las bandas  $X_{1,2}$  exhiben un coeficiente de presión negativo y de valor mucho menor. Para  $X_1$  y  $X_2$  nosotros hemos encontrado en valor de  $-3(2)$  meV/GPa. La magnitud y el signo del coeficiente de presión de los picos  $X_{1,2}$  es el resultado principal de este trabajo, ya que una dependencia negativa en presión es la comprobación inmediata de una transición óptica *indirecta* que ocurre entre estados electrónicos ocupando el mínimo de la banda de conducción en el punto X y los huecos perteneciendo al centro de la zona de Brillouin, punto  $\Gamma$  [15]. Comparando con GaAs *bulk*, este material posee un *gap* indirecto  $\Gamma \rightarrow X$  con un coeficiente de presión de  $-13.5(1.3)$  meV/GPa [22].

El valor encontrado para la dependencia de los picos  $X_{1,2}$  es la pieza clave para descartar la posibilidad de que pueda ocurrir una transición óptica directa y prohibida ( $e_1 \rightarrow hh_2$ ) dentro de los pozos de  $Ga_{0.85}In_{0.15}As$ , como habían presumido en la referencia [14]. También se ha notado que la magnitud del coeficiente de presión es muy pequeña, por ejemplo, comparándolo al caso de GaAs *bulk*. A primera vista, eso podría ser la indicación de que el campo piezoeléctrico disminuye bajo presión, permitiendo un posible corrimiento para mayores energías de los estados  $X_{1,2}$  que compensaría en parte la variación negativa de su energía. Tal efecto sería esperado por la reducción de la tensión interna en los parámetros de red de las capas de GaInAs bajo compresión. Aunque la presión aplicada sea hidrostática, la discordancia entre los parámetros cristalinos de las capas de GaInAs y el sustrato GaAs disminuye con presión pues los Módulos de Bulk de ambos materiales son diferentes. Sin embargo, cálculos sencillos muestran que la contribución de este efecto al coeficiente de presión de las energías  $X_{1,2}$  es aproximadamente de un orden de magnitud más bajo. Nosotros más bien creemos que este efecto es una consecuencia de la naturaleza de los estados de la banda de conducción involucrados en las transiciones  $X_{1,2}$ , que resultan de una mezcla de estados con vectores de onda en el borde del punto X de la zona de Brillouin. Los estados poseen pequeñas mezclas de factores de Bloch [22] con carácter atómico tipo-*s*, que, a su vez, exhiben un coeficiente de presión *positivo* diferente de los estados con carácter atómico puro tipo-*p*, como los presentes en el mínimo de la banda de conducción en materiales *bulk* [23].

#### 4.6 Alineamiento de bandas de $Ga_{0.85}In_{0.15}As/AlAs$ SL [311]

El siguiente paso sería investigar cual es la localización espacial de los electrones involucrados en las transiciones  $X_{1,2}$ , o sea, si sus funciones de onda pertenecen a estados X de los pozos cuánticos de GaInAs o estados de la barrera de AlAs. Para ese propósito se han realizado cálculos de estructura electrónica de bandas dentro de la aproximación de función envolvente (EFA, del inglés *envelope function approximation*) para construir un esquema de lo que serían los perfiles de las bandas de valencia y conducción de los piezoeléctricos GaInAs/AlAs SL. El esquema se muestra en la Fig. 4.8.

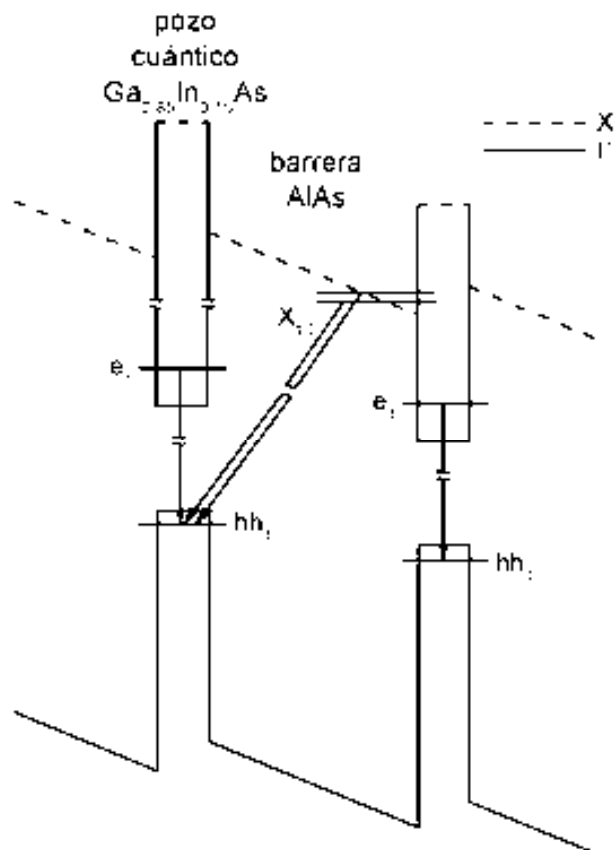
Se han utilizado datos de la literatura para obtener los valores de los *gaps* de bandas para las aleaciones  $Al_xGa_{1-x}As$  [24] y  $Ga_xIn_{1-x}As$  [25] y también se han considerado los alineamientos de los bordes de bandas utilizando la regla de 50 % para la diferencia entre los bordes de las bandas de conducción (valencia) entre los pozos cuánticos y las barreras [26]. Se ha también tenido en cuenta la



dependencia en temperatura de los *gaps* de GaAs [27] y el corrimiento en energía de los *gaps* directos e indirectos de los pozos cuánticos de  $Ga_{0.85}In_{0.15}As$  debido a la gran tensión interna en esas capas [28].

La distribución de campo eléctrico en la muestra ha sido estimada considerando la carga piezoeléctrica superficial inducida por 1 % de tensión compresiva en las capas de GaInAs [19], las diferentes constantes dieléctricas [29] y, las condiciones de contorno impuestas por la acumulación de una tensión negativa en las bandas de la muestra debido una acumulación de electrones en los estados de superficie. Este resultado viene de considerar que el nivel de Fermi está fijo cerca del fondo de la banda de conducción en la superficie de una capa rica en In [30], mientras que en el *bulk* la energía de Fermi debería estar cerca del tope de la banda de valencia de la *etch-stop layer* de AlGaAs, pues como se ha dicho anteriormente se puede esperar que impurezas de carbono están presentes en cualquier cámara de MBE (del inglés, *molecular-beam epitaxy*), llevando a un dopaje residual tipo-*p* para la capa crecida.

Se ha estimado una caída de potencial a través de la superred entre 1.3 y 1.5 eV, resultando, resultando aproximadamente en la distribución de campo esquematizada en la Fig. 4.8, donde los campos eléctricos casi que se auto cancelan en los pozos de GaInAs, pero las barreras de AlAs están sujetas a campos entre 35 y 50 kV/cm de magnitud, como se ha calculado en la sección 4.3.



**Figura 4.8:** Esquema del alineamiento de bandas electrónicas para la superred piezoeléctrica GaInAs/AlAs [311]. Las transiciones ópticas entre diferentes estados confinados de la SL están representadas por flechas rotas y su asignación está indicada. En ese esquema, la superficie libre de cargas en esa heteroestructura va sentido a la derecha.

La estructura de banda resultante es la siguiente: los estados X de la banda de conducción de las barreras de AlAs están a energías más bajas que los respectivos de los pozos cuánticos de GaInAs, lo que nos lleva a una SL con alineamiento de bandas tipo-II entre el borde de la banda de conducción en el punto X y el tope de la banda de valencia en el punto  $\Gamma$ . Ya que los huecos están siempre confinados en los pozos de GaInAs debido a la gran diferencia entre los bordes de las bandas de valencias ( $\sim 0.45$  eV), las transiciones ópticas son doblemente indirectas para los picos  $X_{1,2}$ , tanto en el espacio real como en el recíproco, como se ilustra en la Fig. 4.8.

Los cálculos de *EFA* indican además que la separación entre las transiciones  $X_1$  y  $X_2$  corresponden a un conjunto de estados discretos de la banda de conducción de AlAs. La separación proviene de un efecto combinado de confinamiento cuántico y campo eléctrico sobre los estados X que son caracterizados por una fuerte anisotropía en sus masas efectivas para ambas direcciones: paralela y perpendicular a la orientación [311]. De hecho, para esta contribución la separación de los picos casi que desaparece cuando se somete la muestra a altas potencias, produciendo un gran apantallamiento del campo piezoeléctrico [14,17].

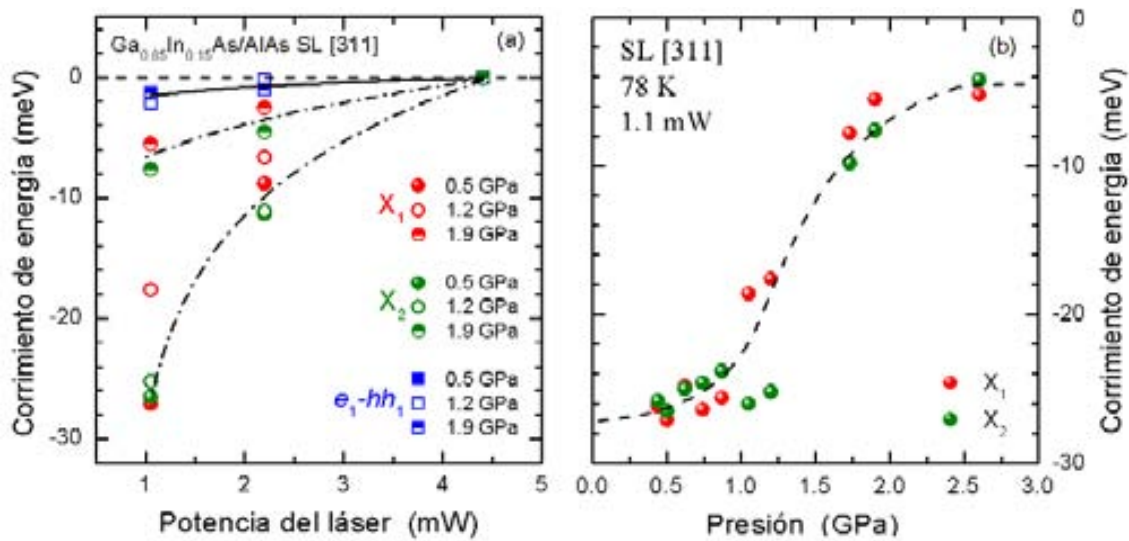
Como se indica en la Fig. 4.8, la recombinación radiativa ocurre de estados electrónicos de la barrera de AlAs para el mismo nivel de huecos-pesados ( $hh_1$ ) del pozo cuántico adyacente del lado izquierdo, que poseen energías más bajas debido a la caída de potencial electrostático en la superred piezoeléctrica. Aunque la transición para el pozo del lado derecho de la barrera se espera que tenga más intensidad debido a un solapamiento mucho más grande de las funciones de onda de electrones y huecos, esas transiciones se estiman que aparecen a energías mayores que 2 eV, imposibilitando su observación debido a la fuerte emisión de la *etch-stop layer* en el mismo rango espectral. Por otra parte, los cálculos de *EFA* parecen indicar que esas transiciones a altas energías ocurriendo en el pozo del lado derecho deberían exhibir un corrimiento hacia energías más bajas cuando aumentamos la potencia del láser, debido a un apantallamiento del campo piezoeléctrico de manera más fuerte [31]. Como se ha discutido anteriormente (sección 4.4), los picos de PL  $X_{1,2}$  presentan un corrimiento hacia mayores energías con la potencia del láser, confirmando los resultados obtenidos de los cálculos de *EFA* para las transiciones al pozo izquierdo.

Finalmente, se ha observado que no hubo evidencias de un posible *anticrossing* entre los picos de emisión  $e_1 - hh_1$  y  $X_{1,2}$  o una posible transferencia de intensidad entre ellos [28], hablando en contra de una posibilidad de que estados X del pozo GaInAs estuviesen presentes en las transiciones ópticas que hemos observado. Es apropiado señalar que la precisión entre la separación entre picos  $X_{1,2}$  calculado y medidos y también los corrimientos es del orden de un factor dos, algo que no es tan sorprendente en vista de las incertidumbres presentes en varios parámetros de la estructura de bandas para la dirección [311], principalmente en los valores de borde de banda (*band edge*), masas efectivas, etc. Sin embargo, el modelo fenomenológico en su totalidad describe de manera satisfactoria las asignaciones hechas aquí.

## 4.7 Efecto Stark bajo presión

En esta sección se volverá a investigar el efecto de la potencia sobre los corrimientos de energías de las transiciones estudiadas anteriormente, sin embargo, bajo la presión hidrostática. El estudio de la dependencia en potencia de los estados confinados de la SL, donde el efecto Stark (descrito en la sección 1.5) y también en la referencia [14] hace con que el campo piezoeléctrico permanente en la muestra disminuya bajo iluminación (o sea, aumentando la potencia) debido al apantallamiento parcial del campo por los portadores fotogenerados. Por lo tanto, hay un corrimiento de los picos de PL hacia mayores energías para una potencia alta del láser. Los corrimientos observados son mucho más grandes en las emisiones  $X_{1,2}$  (hasta 60 meV), descritas en referencia [14] para otros rangos de potencia, cuando son comparadas a la transición directa  $e_1 - hh_1$  (menos de 10 meV). En realidad, para esa transición, no se esperaría algún corrimiento en su energía debido al grosor de la capa es extremadamente pequeño y por haber una cancelación parcial del campo eléctrico en el pozo de GaInAs. La influencia del láser para la transición directa  $e_1 - hh_1$  ha sido descrita en la Sec. 4.4.

Con respecto al experimento de presión, la Fig. 4.9 (a) presenta los corrimientos en energía de las tres principales emisiones de PL en función de la potencia del láser para tres valores representativos de presión: 0.5, 1.2 y 1.9 GPa, resultados obtenidos por nuestro trabajo.



**Figura 4.9:** (a) Dependencia de la potencia del láser para los corrimientos de energías de las transiciones ópticas  $X_1$  (símbolos rojos),  $X_2$  (símbolos verdes) y  $e_1 - hh_1$  (símbolos azules) para tres diferentes presiones: 0.5, 1.2 y 1.9 GPa. El corrimiento de energía fue calculado tomando como referencia la energía de cada pico en la potencia de 4.4 mW. (b) Dependencia en presión para el corrimiento de energía inducido por el láser para las transiciones  $X_{1,2}$  tomado en la potencia más baja de iluminación, 1.1 mW. La línea punteada es solamente una guía para los ojos.

La potencia del láser fue variada entre 1 y 4.4 mW limitada por la débil intensidad de las emisiones. El corrimiento en energía fue calculado tomando como comparación la energía en el máximo

de potencia (4.4 mW) y haciendo la resta. Mientras la transición directa  $e_1 - hh_1$  presenta un corrimiento muy pequeño y también casi no dependiente de la potencia, se nota claramente que hay una dependencia por fotoexcitación en el efecto Stark de las transiciones  $X_{1,2}$  cuando son sometidas a presión hidrostática. Se observa que para presiones mayores de 1.1 GPa, el efecto disminuye de manera acentuada para esas transiciones.

La Figura 4.9 (b) ilustra el comportamiento del corrimiento inducido por potencia para las transiciones  $X_{1,2}$  bajo presión. Los datos fueron tomados para la potencia de excitación más baja de 1.1 mW. Para valores de presión mayores que 1.1 GPa, ocurre una disminución del Efecto Stark-shift por iluminación, significando que su apantallamiento no es tan efectivo cuando hay presión. El cambio en el efecto Stark ocurre de manera abrupta, no gradual para presiones  $>1.1$  GPa. Eso es lo contrario a lo que se esperaría sobre algún efecto del campo piezoeléctrico inducido por la reducción de la tensión interna debido a diferentes compresibilidades sentidas por el pozo y la barrera, donde esos deberían cambiar de una manera proporcional a la presión hidrostática aplicada. Los resultados muestran que hay un valor particular de presión donde ocurre ese cambio abrupto en el campo piezoeléctrico. Se cree que los cambios inducidos por presión ocurren en el alineamiento de bandas de la superred. La gruesa *etch-stop layer* de  $Al_{0.56}Ga_{0.44}As$  es un material con *gap* indirecto ( $\Gamma \rightarrow X$ ). A presión ambiente la *zero-phonon line* (ZPL) es observada a 2.09 eV, que disminuye a una tasa de  $-20$  meV/GPa con presión. Este valor fue determinado en ese trabajo por mediciones a 6 K, donde en la zona de picos a altas energías, básicamente solo vemos los picos de la capa de sacrificio. La discontinuidad de la banda de valencia entre los pozos de GaInAs y la *etch-stop layer* es estimada de aproximadamente 0.32 eV. Considerando una energía de confinamiento de 0.07 eV para el estado de  $hh_1$ , se ha calculado la presión a la que ocurre un cruce en las bandas de conducción  $\Gamma \rightarrow X$  entre el estado fundamental electrónico confinado ( $e_1$ ) de la SL y el estado X más bajo de la *etch-stop layer*, siendo esa presión de 1.15 GPa (ver Fig. 4.7). Para valores mayores que esa presión, todos los electrones fotoexcitados generados por la absorción de la *etch-stop layer*, ahora encontrarían una barrera de energía que impedirían su camino hacia la superficie de la SL [311]. De esta manera, los pares electrón-hueco fotoexcitados harían su recombinación afuera de la SL, y por consecuencia, ellos no contribuirían para apantallar el campo piezoeléctrico presente, traducándose en una insensibilidad de las transiciones  $X_{1,2}$  bajo iluminación.

Finalmente, se abordará la cuestión que nos motivó el estudio de la relación entre el campo eléctrico inducido en las transiciones ópticas  $X_{1,2}$  y su alta resonancia en la dispersión Raman por fonones acústicos [14]. En la ausencia de cualquier campo (piezo)eléctrico, las transiciones ópticas  $X_{1,2}$  serían dentro de la aproximación de dipolo prohibidas por simetría [33]. Una situación similar ocurre, por ejemplo, para las transiciones tipo-II en una estructura de pozo cuántico con doble barrera de GaAs/AlAs [34]. El origen de esa regla de selección particular viene, por un lado, del hecho que en semiconductores III-V los factores de Bloch de los estados  $hh$  (*heavy-hole*) en el punto  $\Gamma$  de la banda de valencia y los estados electrónicos en el mínimo del punto X de la banda de conducción poseen ambos carácter tipo- $p$  [15,23]. Por otro lado, ambas las funciones envolventes para los electrones y huecos son pares respecto a un plano en el medio del pozo de GaInAs. Las transiciones  $X_{1,2}$ , de hecho son ópticamente activas con campo eléctrico debido a una ruptura en su simetría de paridad para las funciones envolventes presentes.

De hecho, si el campo (piezo)eléctrico crece, el centro de masa de la función de onda electrónica se desplaza gradualmente hacia la barrera de AlAs para bajas potencias, aumentando el momento de dipolo óptico inducido que es proporcional al desplazamiento de carga asociada con una transición electrónica de  $hh_1$  para  $X_{1,2}$ . Ese efecto explica porque las transiciones ópticas son resonantes con la señal Raman solamente en la SL [311] piezoeléctrica, nunca en las muestras convencionales, como las crecidas en [001] y visualizada en [14].

La presente asignación también permite una mejor comprensión del mecanismo mediado por campo eléctrico debido a los fonones Raman acústicos. Como dicho en la referencia [14], la eficiencia Raman para dispersar fonones acústicos en estructuras piezoeléctricas contiene dos términos que dependen explícitamente del campo eléctrico y que contienen el cambio en la susceptibilidad eléctrica inducida por el fonón acústico. Los términos se reflejan tanto en la modulación de fonones de la transición energética o en la probabilidad de transición, o sea, en el elemento de matriz de dipolo. El primero se relaciona con la constante eléctrica-óptica y representa el mecanismo piezoeléctrico en materiales tipo *bulk*. Como ese término tiene una alta dependencia con la potencia del láser, las energías de transición  $X_{1,2}$  (Fig. 4.8) pueden establecer una importante contribución para el acoplamiento electrón-fonón acústico en el experimento de Raman resonante. El último término debería ser importante para el caso especial de las transiciones  $X_{1,2}$ , pues sus elementos de matriz de dipolo tienen una apreciable magnitud, como indicado por su intensidad relativamente fuerte en la muestra piezoeléctrica [311].

## 4.8 Resumen

En este trabajo se observa que las transiciones ópticas que conducen a un prominente acoplamiento piezoeléctrico electrón–fonón en la SL [311] de GaInAs/AlAs son doblemente indirectas, tanto el espacio real cuanto en el recíproco. Ese proceso de recombinación ocurre entre los estados electrónicos X pertenecientes al mínimo de la banda de conducción de las barreras de AlAs y, los huecos-pesados ( $hh$ ) de los pozos cuánticos de GaInAs. Ese resultado fue fundamental para un entendimiento más detallado del mecanismo de acoplamiento piezoeléctrico, importante paso principalmente para la fabricación de nuevos dispositivos fotónicos, utilizando una mayor interacción electrón–fonón acústico.

Además, se ha estudiado los cambios en el efecto Stark- cuántico debido la aplicación de presión hidrostática, donde la variación de la potencia del láser nos ha permitido encontrar efectos muy curiosos. Principalmente, que el apantallamiento parcial del campo piezoeléctrico por portadores fotogenerados se torna ineficiente para presiones mayores que 1.1 GPa. Este efecto es explicado por la aparición de una barrera de energía que imposibilita la migración de los electrones fotogenerados en la *etch-stop layer* de AlGaAs, impidiendo su acumulación en la superficie de la SL.

## Referencias

- [1] D. Bria, B. Djafari-Rhouhani, A. Bousfia, E. H. El Boudouti, and A. Nougaoui, *Europhys. Lett.* **55**, 841 (2001).
- [2] N. M. Stanton, R. N. Kini, A. J. Kent, M. Henini, and D. Lehmann, *Phys. Rev. B* **68**, 113302 (2003).
- [3] M. Trigo, A. Bruchhausen, A. Fainstein, B. Jusserand, and V. Thierry-Mieg, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 227402 (2002).
- [4] N. D. Lanzillotti Kimura, A. Fainstein, and B. Jusserand, *Phys. Rev. B* **71**, 041305(R) (2005).
- [5] A. J. Kent, R. N. Kini, N. M. Stanton, M. Henini, B. A. Glavin, V. A. Kochelap, and T. L. Linnik, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 215504 (2006).
- [6] D. L. Smith and C. Mailhot, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1264 (1987).
- [7] B. K. Laurich, K. Elcess, C. G. Fonstad, J. G. Beery, C. Mailhot, and D. L. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 649 (1989).
- [8] E. A. Caridi, T. Y. Chang, K. W. Goossen, and L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 659 (1990).
- [9] C.-K. Sun, J.-C. Liang, and X.-Y. Yu, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 179 (2000).
- [10] Ü. Özgür, C.-W. Lee, and H. O. Everitt, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5604 (2001).
- [11] G. D. Sanders, C. J. Stanton, and C. S. Kim, *Phys. Rev. B* **64**, 235316 (2001); **66**, 079903(E) (2002); G.-W. Chern, K.-H. Lin, and C.-K. Sun, *J. Appl. Phys.* **95**, 1114 (2004).
- [12] B. A. Glavin, V. A. Kochelap, T. L. Linnik, and K. W. Kim, *Phys. Rev. B* **71**, 081305(R) (2005).
- [13] G. Rozas, M. F. Pascual Winter, A. Fainstein, B. Jusserand, P. O. Vaccaro, S. Saravanan, and N. Saito, *Phys. Rev. B* **72**, 035331 (2005).
- [14] G. Rozas, M. F. Pascual Winter, A. Fainstein, B. Jusserand, P. O. Vaccaro, and S. Saravanan, *Phys. Rev. B* **77**, 165314 (2008).
- [15] A. R. Goñi and K. Syassen, *Semicond. Semimetals* **54**, 247 (1998).
- [16] I. Sela, D. E. Watkins, B. K. Laurich, D. L. Smith, S. Subbanna, and H. Kroemer, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 684 (1991).
- [17] T. S. Moise, L. J. Guido, R. C. Barker, J. O. White, and A. R. Kost, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2637 (1992).
- [18] P. A. Knipp and T. L. Reinecke, *Phys. Rev. B* **52**, 5923 (1995).
- [19] L. De Caro and L. Tapfer, *Phys. Rev. B* **51**, 4374 (1995).
- [20] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman, *J. Appl. Phys.* **46**, 2774 (1975).
- [21] H. K. Mao, J. Xu, and P. M. Bell, *J. Geophys. Res.* **91**, 4673 (1986).
- [22] A. R. Goñi, K. Strössner, K. Syassen, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **36**, 1581 (1987).
- [23] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer, Berlin, 2010.
- [24] *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Landolt-Börnstein New Series Vol. 17a, edited by O. Madelung, H. Weiss, and M. Schulz Springer, Heidelberg, 1982.
- [25] K. H. Goetz, D. Bimberg, H. Jurgensen, J. Selders, A. V. Solomonov, G. F. Glinskii, and M. Razeghi, *J. Appl. Phys.* **54**, 4543 (1983).
- [26] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **39**, 1871 (1989). This band offset distribution is strictly correct for the GaInAs/AlAs system in the [100] growth direction.

- [27] D. E. Aspnes, Phys. Rev. B **14**, 5331 (1976).
- [28] G. H. Li, A. R. Goñi, K. Syassen, H. Q. Hou, W. Feng, and J. M. Zhou, Phys. Rev. B **54**, 13820 (1996).
- [29] Y. A. Goldberg, in *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, edited by M. Levinshtein, S. Rumyantsev, and M. Shur World Scientific, London, 1999, Vol. 2, pp. 1–36.
- [30] H. Yamaguchi, J. L. Sudijono, B. A. Joyce, T. S. Jones, C. Gatzke, and R. A. Stradling, Phys. Rev. B **58**, R4219 (1998).
- [31] The transitions to the *right* well are almost vertical in real space, i.e., there is little charge separation associated with, being fairly insensitive to any change in potential drop across the structure. Thus, the photoinduced screening of the piezoelectric field causes that these transitions shift to the red mainly because of the lost of carrier confinement in the triangular well potential which gradually flattens out with increasing laser power.
- [32] A. N. Cartwright, D. S. McCallum, T. F. Boggess, A. L. Smirl, T. S. Moise, L. J. Guido, R. C. Barker, and B. S. Wherrett, J. Appl. Phys. **73**, 7767 (1993).
- [33] C. Weisbuch and B. Vinter, *Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications*, Academic, San Diego, (1991), pp. 57–61.
- [34] M. Leroux, N. Grandjean, B. Chastaingt, C. Deparis, G. Neu, and J. Massies, Phys. Rev. B **45**, 11846 (1992).
- [35] Z. V. Popovic, J. Spitzer, T. Ruf, *et al.*, Phys. Rev. B **48**, 1659 (1993).
- [36] A. J. Shields, Z. V. Popovic, M. Cardona, *et al.*, Phys. Rev. B **49**, 7528 (1994).



# Capítulo 5

## Reducción de la carga efectiva transversal en los fonones de ZnO bajo presión

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor del tipo II-VI y ha sido profundamente investigado a lo largo de la historia desde la primera mitad del siglo anterior. Este material ha resurgido atrayendo mucha atención en los últimos diez años, principalmente debido a investigaciones dirigidas a aplicaciones en optoelectrónica y espintrónica. Como es un semiconductor directo de gap ancho, ZnO es un gran candidato para dispositivos optoelectrónicos tales como diodos emisores de luz UV (LED's) y diodos láser (LD's) [1, 2]. Su bajo coste y, bio compatibilidad por ser no tóxico con sistemas orgánicos hace de él un buen candidato para sistemas híbridos [3, 4].

Mientras la discusión de los capítulos anteriores estaba relacionada con los estados electrónicos de sistemas nanoestructurados (nanocristales y una superred) bajo la aplicación de presión, en este capítulo se trata la dinámica de la red cristalina de ZnO a través de mediciones de Espectroscopía Raman en función de altas presiones.

Importantes parámetros del material como el parámetro de Grüneisen fueron determinados para los modos Raman en altas presiones y el estudio de la dependencia en presión de la carga efectiva transversal nos ha posibilitado identificar y corregir un resultado erróneo ya publicado en la literatura.

En la primera parte de este capítulo (sección 5.1) se tratan las propiedades elásticas de semiconductores tipo wurtzita bajo presión externa. La base para la comprensión del efecto Raman fue discutida en el Capítulo 2, sección 2.2.2, y siguiendo la misma línea se discuten las bases de la dinámica de la red y la dispersión de los fonones de ZnO en la sección 5.2. Subsecuentemente, el espectro Raman de sustratos de ZnO con orientaciones en los planos "c" y "a" son analizados a presión ambiente (sección 5.3). En la sección siguiente, se estudia la influencia de la presión hidrostática en los fonones activos Raman (sección 5.4). Se obtuvieron varios parámetros de interés, incluyendo los valores de los coeficientes de presión con alta precisión, los parámetros de Grüneisen para todos los modos Raman activos y la carga efectiva transversal de Born. En el transcurso de este trabajo dicha carga efectiva fue revisada, puesto que se descubrió, que presentaba una dependencia en presión distinta de la publicada en el importante y citado artículo de Decremps *et al.* [5].

La aplicación de presión hidrostática en cristales de ZnO crecidos de maneras diferentes ha revelado importantes discrepancias ya publicadas en la literatura. La separación entre los modos polares y apolares y la precisión en los coeficientes medidos permitieron determinar correctamente la dependencia en presión de la carga efectiva transversal. Además la comparación con otros semiconductores II-VI, III-V y IV permite comprender la ionicidad de los cristales de ZnO.

## 5.1 Propiedades elásticas de materiales tipo wurtzita

En general, deformación y tensión se expresan mediante tensores simétricos de rango dos  $\hat{\varepsilon}$  y  $\hat{\sigma}$ , respectivamente. El tensor  $\hat{\varepsilon}$  describe la deformación inducida en el cristal debido a los desplazamientos atómicos, en cambio, la tensión  $\hat{\sigma}$  define la fuerza por unidad de área aplicada a un elemento de volumen cúbico dentro del sólido. La deformación inducida a un medio elásticamente lineal es proporcional a tensión aplicada. La constante de proporcionalidad puede ser expresada por un tensor de rango cuatro  $\hat{S}$  y su correspondiente constante de rigidez  $\hat{C}$ . La relación entre deformación y tensión está dada por:

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k,l} S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (5.1)$$

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (5.2)$$

Dado que deformación y tensión son tensores simétricos, pueden ser descritos por seis elementos de matriz en vez de nueve. Utilizando la notación de Voigt para tensores simétricos, los tensores  $\hat{S}$  y  $\hat{C}$  de rango cuatro pueden ser escritos como matrices 6x6 [6]. Para estructuras tipo wurtzita con simetría  $C_{6v}$ , los tensores  $\hat{S}$  y  $\hat{C}$  poseen cinco componentes independientes. La matriz de coeficientes elásticos de rigidez puede ser expresada como:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

donde los seis elementos del tensor de deformación  $\hat{\varepsilon}$  son definidos en la notación de Voigt por:

$$(e_1 \ e_2 \ e_3 \ e_4 \ e_5 \ e_6) = (\varepsilon_{xx} \ \varepsilon_{yy} \ \varepsilon_{zz} \ 2\varepsilon_{yz} \ 2\varepsilon_{xz} \ 2\varepsilon_{xy}) \quad (5.4)$$

Similarmente, la misma relación utilizando el tensor  $\hat{S}$  puede ser escrita como:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{11} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ S_{11} & S_{11} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ S_{11} & S_{11} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(S_{11} - S_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

La relación entre las constantes elásticas  $\hat{S}$  y  $\hat{C}$  obtenidas invirtiendo las matrices anteriores es:

$$S_{11} = \frac{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}{(C_{11} - C_{12})(C_{11}C_{33} - 2C_{13}^2 + C_{12}C_{33})}, \quad (5.6)$$

$$S_{12} = -\frac{C_{12}C_{33} - C_{13}^2}{(C_{11} - C_{12})(C_{11}C_{33} - 2C_{13}^2 + C_{12}C_{33})}, \quad (5.7)$$

$$S_{13} = -\frac{C_{13}}{C_{11}C_{33} - 2C_{13}^2 + C_{12}C_{33}}, \quad (5.8)$$

$$S_{33} = \frac{C_{11} + C_{12}}{C_{11}C_{33} - 2C_{13}^2 + C_{12}C_{33}}, \quad (5.9)$$

$$S_{44} = \frac{1}{C_{44}}. \quad (5.10)$$

Las constantes elásticas de rigidez  $C_{11}$  y  $C_{13}$  corresponden a los modos longitudinales a lo largo de las direcciones [100] y [001], mientras que las constantes  $C_{44}$  y  $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$  determinan los modos de propagación transversales a lo largo de [001] y [100], respectivamente. Los valores de las constantes elásticas pueden ser determinados utilizando mediciones ultrasónicas, por ejemplo, a través de Dispersión de Brillouin o aún por cálculos teóricos de *ab initio*.

Podemos escribir los tensores de deformación definidos anteriormente en función del tensor  $\hat{K}$  de rango cuatro y conocido por potencial de deformación.

$$d_{ij} = \sum_{k,l} K_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (5.11)$$

donde  $d_{ij}$  son los elementos de matriz del tensor de rango dos, conocidos por constantes de muelle  $\hat{d}$ . Como las constantes de muelle están vinculadas a las frecuencias de los fonones, los potenciales de deformación de los fonones describen la influencia de la tensión sobre las frecuencias de vibración de la red. Análogo al caso de  $\hat{S}$  y  $\hat{C}$ , el tensor del potencial de deformación  $\hat{K}$  puede ser expresado por una matriz 6x6 con cinco componentes independientes para wurtzitas pertenecientes al grupo puntual  $C_{6v}$ . Para uso práctico, los potenciales de deformación  $a$  y  $b$  son definidos por una combinación de elementos  $K_{ijkl}$  en que describen casos específicos de deformación uniaxial y bisotrópica.

## 5.2 Presión hidrostática

La aplicación de presión hidrostática produce una disminución simultánea de las constantes  $a$  y  $c$ , y consecuentemente del volumen  $V$ . Como la aplicación de la presión no rompe la simetría del cristal, la simetría del ZnO bajo presión sigue siendo el grupo puntual  $C_{6v}$ . La presión hidrostática  $P$  se describe a través del tensor diagonal de tensión

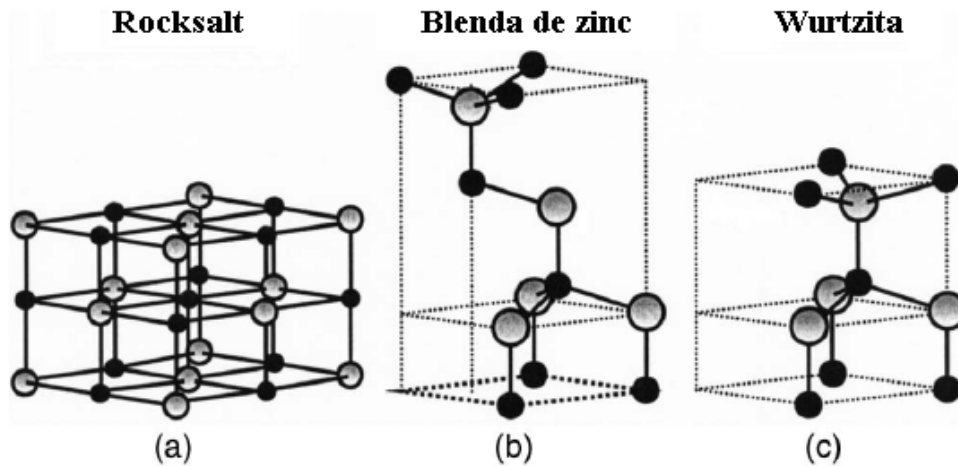
$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

En el caso hidrostático los componentes del tensor de tensión son iguales a  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = -P$ . Una tensión tensil (extensión) se considera positiva, mientras una compresión es negativa simplemente por conveniencia del signo. Con la ecuación (5.3), la deformación a lo largo del eje  $c$  es dada por  $\varepsilon_{zz} = R^H \varepsilon_{xx}$ , donde

$$R^H = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{C_{33} - C_{13}} \quad (5.13)$$

es el coeficiente de relajación hidrostático expresado en términos de las constantes de rigidez elásticas  $C_{ij}$ .

El ZnO es similar a otros semiconductores II-VI pues sufre una transición de fase de la estructura wurtzita hacia una estructura de sal de roca (*rocksalt*) de orden seis correlacionada. Este efecto es explicado por la reducción de las dimensiones de la red cristalina bajo presión, que causa una interacción interiónica tipo Coulomb a favor del carácter iónico sobre el carácter covalente. Este efecto corrobora la inestabilidad de las estructuras de wurtzita sometidas a deformaciones de cizallamiento [7,8]. La Figura 5.1 muestra los tipos de estructuras posibles para el ZnO en función de la celda unidad.

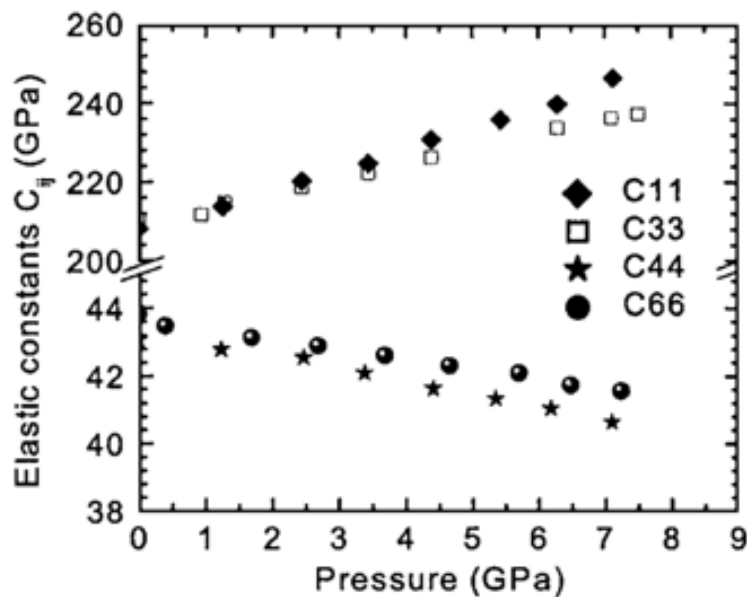


**Figura 5.1:** Representación de las redes cristalinas del ZnO: (a) cúbica *rocksalt*, (b) cúbica zinc-blenda, y (c) wurtzita hexagonal. Las esferas negras y grises denotan los átomos de O y Zn, respectivamente.

Mediciones de EDX (del inglés, *energy dispersive x-ray diffraction*) revelan valores de 8.7 a 9.1 GPa como valores de presiones críticas para que ocurra esa transición de fase [9,10]. La transición hacia la estructura *rocksalt* está acompañada de una gran disminución del volumen de la celda unidad de cerca

del 17%. Bajo descompresión, una fuerte fase de histéresis está presente, de modo que la reversión hacia la fase wurtzita ocurre a presiones de 1.9 a 2.0 GPa [9].

En la Figura 5.2 se presentan las constantes elásticas de rigidez en función de la presión hidrostática. Los módulos elásticos  $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  y  $C_{66}$  fueron determinados por mediciones ultrasónicas de ondas sonoras que corresponden a los modos acústicos de ZnO. Aumentando la presión, podemos observar una dependencia lineal de todos módulos elásticos hasta  $P = 7.5$  GPa. Para valores más elevados de presión, empieza a ocurrir la transición de fase de wurtzita hacia rocksalt. También podemos ver en la Figura 5.2 que las pendientes de los modos longitudinales  $C_{11}$  y  $C_{33}$  son positivas y con coeficientes de presión de  $dC_{11}/dP = 5.32$  y  $dC_{33}/dP = 3.78$ . En cambio, los módulos elásticos de cizallamientos  $C_{44}$  y  $C_{66}$  revelan una dependencia negativa con presión, los valores de sus coeficientes de presión son de  $dC_{44}/dP = -0.35$  y  $dC_{66}/dP = -0.30$  [7]. Por lo tanto, podemos decir que ZnO se vuelve más blando cuando es sometido a distorsiones acústicas bajo presión. El ablandamiento por cizallamiento observado en temperatura ambiente aumenta a temperaturas elevadas y conduce al inicio de la transición de fase, de wurtzita para rocksalt.



**Figura 5.2:** Constantes elásticas de rigidez de ZnO en función de la presión hidrostática a temperatura ambiente. Gráfica sacada de la referencia [7].

Independientemente de los potenciales de deformación de los fonones, la influencia de los desplazamientos atómicos – cuyo efecto se expresa en términos de las variaciones de los parámetros de la red cristalina y volumen bajo presión – en la estructura de bandas electrónicas viene determinada por los potenciales de deformación electrónicos. Estos describen los cambios en las bandas electrónicas de energía en función de las deformaciones generadas bajo presión. La variación de un nivel de energía  $\delta E_{n,k}$  escrito en la notación contraída de Voigt (ecuación 5.4) es dada por:

$$\delta E_{n,k} = \sum_{j=1}^6 \Xi_j \varepsilon_j \quad (5.14)$$

donde  $\Xi_j$  son los potenciales de deformación y  $\varepsilon_j$  son los componentes del tensor de deformación en notación contraída. Para una deformación hidrostática o uniaxial del cristal, los potenciales de deformación son

$$\Xi_V = V(\delta E / \delta V), \quad (5.15)$$

$$\Xi_a = a(\delta E / \delta a) \quad (5.16)$$

donde  $\delta V$  y  $\delta a$  son las variaciones del volumen  $V$  y de la constante de red  $a$  inducidas por deformaciones, respectivamente. Una dilatación o compresión uniforme de un volumen  $\delta V$  en torno del volumen de equilibrio  $V_0$  cambian las energías del mínimo de la banda de conducción  $E_{bc}$  y del máximo de la banda de valencia  $E_{bv}$  en cantidades de  $\Delta E_{bc}$  y  $\Delta E_{bv}$ , respectivamente. Para el rango de elasticidad lineal, los cambios en los extremos de las bandas en función del cambio de volumen  $\delta V / V_0$  son determinados por los potenciales de deformación absolutos, tanto para la banda de valencia,  $\Xi_{bv} = V(\delta E_{bv} / \delta V)$ , como para la banda de conducción,  $\Xi_{bc} = V(\delta E_{bc} / \delta V)$ . El cambio en la energía del *gap*  $E_g = E_{bc} - E_{bv}$  por tanto puede ser descrita en términos del potencial de deformación,  $\Xi_g = \Xi_{bc} - \Xi_{bv}$ . Como sólo los cambios relativos a las bandas electrónicas pueden ser extraídos a través de experimentos ópticos, los potenciales de deformación absolutos son parámetros difíciles de medir debido a la falta de una referencia precisa para la energía potencial en un cristal homogéneamente deformado, pero pueden ser obtenidos a partir de cálculos teóricos usando planteamientos *ab initio* [11]. En términos del potencial de deformación relativo a la energía del *gap*,  $\Xi_g$ , el cambio puede ser aproximado por

$$\Delta E = \Xi_g (V - V_0) / V. \quad (5.17)$$

La alteración relativa al volumen del cristal en función de la presión hidrostática se expresa por la ecuación de estado de Murnaghan [12]

$$P = \left( \frac{B}{B'} \right) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (5.18)$$

donde  $B$  es el módulo *bulk* del ZnO y  $B'$  su derivada ( $dB/dP$ ).

### 5.3 Raman y dispersión de fonones del ZnO

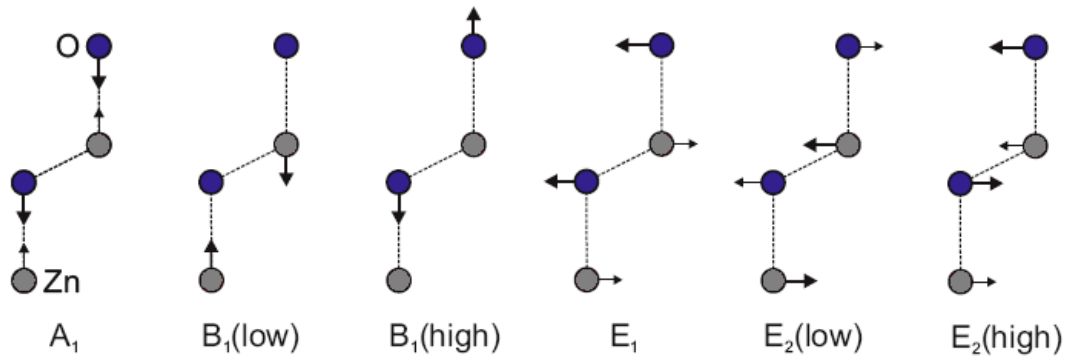
La estructura wurtzita del ZnO con respecto al grupo  $C_{6v}^4$  posee  $n = 4$  átomos en su celda unidad primitiva, lo que se establece un total de  $3n = 12$  modos vibracionales (3 acústicos y 9 modos ópticos). Estos modos están repartidos como sigue en las representaciones irreducibles [13]

$$\Gamma = 2A_1(1) + 2B_1(1) + 2E_1(2) + 2E_2(2) \quad (5.19)$$

de forma que los modos  $A_1$  y  $B_1$  son únicos y los modos  $E$  son doblemente degenerados, como se indica por los números dentro de los paréntesis. Los tres fonones acústicos son un  $A_1$  y un par de modos  $E_1$ , los restantes nueve modos son todos ópticos:

$$\Gamma_{opt} = A_1(1) + B_1^{low}(1) + B_1^{high}(1) + E_1(2) + E_2^{low}(2) + E_2^{high}(2) \quad (5.20)$$

La Figura 5.3 muestra de manera esquemática cómo son los desplazamientos de los seis modos de vibración ópticos descritos en la Ec. 5.20. Las vibraciones  $A_1$  y  $B_1$  corresponden a desplazamientos paralelos a la dirección del eje  $c$ , mientras los modos  $E_1$  y  $E_2$  se mueven perpendiculares a ese eje y oscilan de manera independiente en las direcciones  $x$  y  $y$  con la misma energía, lo que genera la doble degeneración. Los pares de modos  $A_1$  y  $E_1$  consisten en oscilaciones de las subredes de Zn y O, cuya vibración genera una polarización. Esta polarización genera campos eléctricos macroscópicos característicos de los modos de vibración ópticos longitudinales (LO), con un vector de desplazamiento iónico paralelo a la dirección de propagación del fonón, y distinguirlos de los modos ópticos transversales (TO), cuyo vector de desplazamiento es perpendicular a la propagación de fonon. Esta separación no está predicha por la simetría puntual y nuestra descripción esta limitada puramente a los modos de vibración en el punto  $\Gamma$  con  $\vec{q} = 0$ .



**Figura 5.3:** Ilustración esquemática de los desplazamientos atómicos de los fonones de ZnO. Las flechas más grandes representan cual vibración es más dominante en cada modo. Los modos  $A_1$ ,  $E_1$ ,  $B_1^{high}$  y  $E_2^{high}$  son dominados por desplazamientos del oxígeno (símbolos azules), mientras los modos  $B_1^{low}$  y  $E_2^{low}$  son dominados por desplazamientos del zinc (símbolos grises). Los modos  $A_1$  y  $E_1$  son polares, y los modos  $B_1$  y  $E_2$  son apolares.

La frecuencia de los modos LO excede a la de los modos TO porque el campo eléctrico macroscópico creado actúa como una fuerza restauradora para las oscilaciones iónicas [14]. Este efecto es representado por la relación de Lyddane-Sachs-Teller [15]

$$\left(\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}}\right)^2 = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \quad (5.21)$$

La magnitud de la separación LO–TO viene dado por la carga efectiva transversal de la forma:

$$(e_T^*) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty V \mu (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2), \quad (5.22)$$

donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad eléctrica en el vacío,  $\varepsilon_\infty$  es la constante dieléctrica a altas frecuencias,  $\mu$  es la masa reducida del par anión–catión,  $V$  es el volumen por par, y  $\omega_{LO}, \omega_{TO}$  son las frecuencias de los fonones. El término “transversal” se origina en el acoplamiento inducido  $e_T^*$  entre el fonón óptico transversal y la luz en infrarrojo, dando lugar al estado fonón–polaritón. La carga efectiva transversal  $e_T^*$ , también es conocida como carga efectiva de Born y determina la polarización local inducida por los desplazamientos relativos de las subredes.

En contraste a los modos Raman  $A_1$  y  $E_1$ , los modos  $B_1$  y  $E_2$  no exhiben la separación LO–TO debido a su carácter apolar. Ninguna polarización es inducida para los modos  $B$ , puesto que su subred esta esencialmente en reposo (átomo de oxígeno), mientras que los átomos vecinos en su subred adyacente se mueven de manera opuesta entre si (Fig. 5.3). En el caso de los modos  $E_2$ , la falta de polarización es causada por una compensación mutua entre los vectores desplazamientos de cada subred. Los desplazamientos más dominantes de los modos  $B_1^{low}$  y  $E_2^{low}$  ocurren en la subred de Zn (más pesada), mientras el desplazamiento más dominante para la subred de O (más ligera) da lugar a los modos  $B_1^{high}$  y  $E_2^{high}$  (Fig. 5.3).

Los elementos del Tensor Raman determinan si los modos son permitidos o prohibidos para una geometría de dispersión particular. Típicamente, se elige un sistema con coordenadas  $x, y, z$ , tal que la dirección  $z$  represente el eje principal  $c$  de la estructura cristalina de wurtzita y las coordenadas  $x$  y  $y$  sean perpendiculares al eje principal. Los tensores Raman para los fonones de ZnO dados en términos de la interacción de los potenciales de deformación son escritos como.

$$A_1(z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad E_1(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad E_1(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.23)$$

$$E_2^{(1)}(x) = \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad E_2^{(2)}(x) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

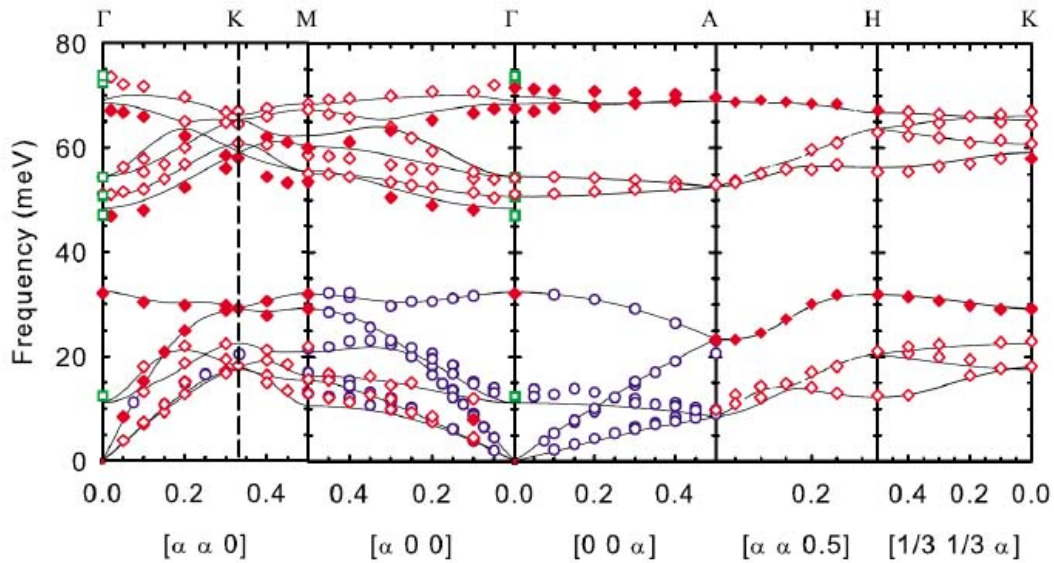


En la Tabla 5.1 se lista la actividad Raman de todos los fonones ópticos en ZnO para diferentes tipos de geometrías y polarizaciones. Generalmente se expresan en la notación de Porto  $\kappa_i(e_i e_d)\kappa_d$ , donde  $\kappa_i$  y  $\kappa_d$  indican las direcciones de incidencia y dispersión de la luz, mientras  $e_i$  y  $e_d$  son las polarizaciones de la luz incidente y dispersada. La última columna muestra los modos TO que son activos en IR.

Tabla 5.1 – Modos Raman e IR activos (A) para fonones en el centro de la zona  $\Gamma$  para ZnO hexagonal en diferentes configuraciones. Las direcciones de polarización y de la luz están escritas en la notación de Porto.

Modos		$z(xx)\bar{z}$ $z(yy)\bar{z}$	$z(xy)\bar{z}$	$x(yy)\bar{x}$ $y(xx)\bar{y}$	$x(zz)\bar{x}$ $y(zz)\bar{y}$	$x(yz)\bar{x}$	$x(zy)\bar{y}$	IR
$A_1$	TO	-	-	A	A	-	-	$\parallel c$
$A_1$	LO	A	-	-	-	-	-	-
$B_1^{low}$		-	-	-	-	-	-	-
$B_1^{high}$		-	-	-	-	-	-	-
$E_1$	TO	-	-	-	-	A	A	$\perp c$
$E_1$	LO	-	-	-	-	-	A	-
$E_2^{low}$		A	A	A	-	-	-	-
$E_2^{high}$		A	A	A	-	-	-	-

Las relaciones de dispersión de los fonones en las direcciones de alta simetría de la zona de Brillouin fueron obtenidos por cálculos teóricos de primeros principios y recientemente por mediciones de dispersión inelástica de neutrones, esos datos están publicados en [16] y se reproducen en la Fig. 5.4. Aparentemente, hay un acuerdo excelente entre los datos experimentales y los cálculos teóricos en toda la zona de Brillouin. Los puntos verdes representan las frecuencias de los fonones determinadas por la dispersión Raman de 1er orden. La dispersión de los fonones mostrada en la Fig. 5.4 contiene mucha información. Las ramas acústicas permiten un acceso directo a los módulos elásticos, sus pendientes cerca del punto  $\Gamma$  representan las velocidades del sonido  $v_s$ . En particular, las ramas acústicas superiores determinan la velocidad del sonido  $v_s$  de las ondas longitudinales y las inferiores de las ondas de cizallamiento. Los modos ópticos permiten que conozcamos las constantes de fuerza para los enlaces químicos y también la carga efectiva que será discutida en la sección 5.5.2. Las frecuencias de los modos ópticos en el centro de la zona están en el intervalo entre  $100 \text{ cm}^{-1}$  y  $600 \text{ cm}^{-1}$ , que convertido a unidades de energía, están entre  $12.5 \text{ meV}$  y  $75 \text{ meV}$ .



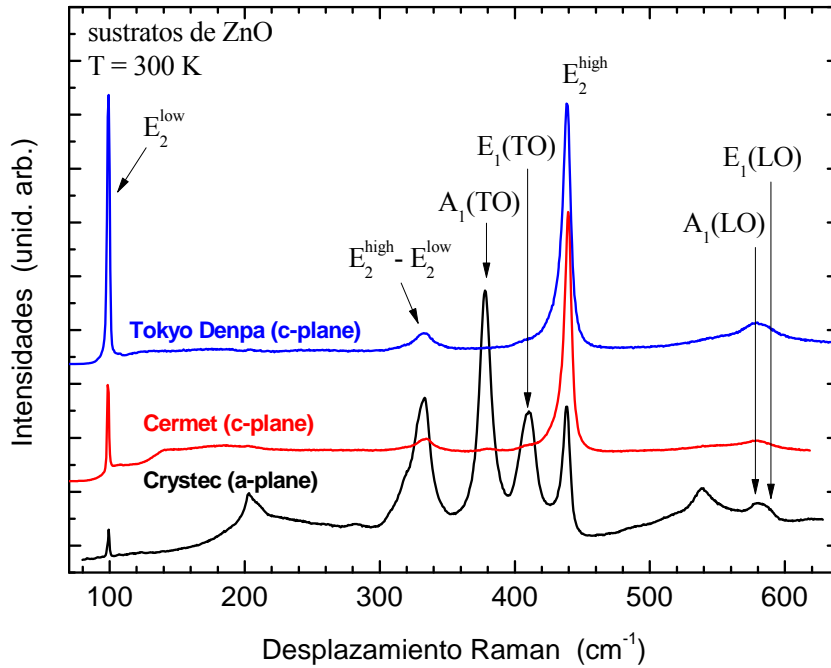
**Figura 5.4:** Relación de dispersión de los fonones de ZnO a lo largo de los ejes principales de alta simetría. Los símbolos rojos y azules provienen de datos experimentales obtenidos por mediciones de dispersión inelástica de neutrones, referencias [16,17] respectivamente. Los cuadrados verdes son los modos Raman de 1er orden en el centro de la zona. Las curvas sólidas presentan los cálculos *ab initio* reportados en la referencia [18]. El eje "x" está puesto en unidades de la red recíproca.

## 5.4 Dispersión Raman de ZnO sin presión externa

Los primeros estudios del espectro Raman de ZnO fueron publicados en 1966 por Damen *et al.* [19]. Utilizando la dispersión Raman con luz polarizada, varios modos Raman de ZnO wurtzita fueron identificados y sus frecuencias en el centro de zona fueron determinadas. La asignación completa de todos los fonones solamente fue posible utilizando diferentes geometrías de dispersión [20].

En 1977, una investigación detallada del comportamiento resonante de los modos  $E_2^{high}$ ,  $A_1(TO)$ , y  $E_1(TO, LO)$  y también de los modos de segundo orden fue presentado por Calleja y Cardona [21]. Recientemente, esos trabajos fueron complementados por un estudio completo de la dependencia en temperatura de los modos de primer y segundo orden, hecho por Cuscó *et al.* [22], que posibilitaron la identificación de más de veinte fonones en el espectro Raman de ZnO.

La Figura 5.5 muestra espectros Raman no polarizados de dos sustratos de ZnO crecidos en el plano-*c* (Tokyo Denpa y Cermet) y uno crecido en el plano-*a* (Crystec). Los espectros fueron medidos sin presión externa en la geometría de retrodispersión (*backscattering*) con la luz incidente y dispersada estando perpendicular a la superficie del cristal. Debido a diferentes orientaciones de superficie de las muestras (plano-*c* y plano-*a*), diferentes modos Raman son permitidos o prohibidos. En el caso de las muestras crecidas en el plano-*c*, la luz incidente y la dispersada son paralelas al eje-*c* ( $c \parallel z$ ).



**Figura 5.5:** Espectros Raman de sustratos de ZnO orientados en el plano-*c* y el plano-*a* medidos a  $T = 300$  K sin presión externa. Los espectros fueron medidos sin analizar la polarización en la geometría de *backscattering* perpendicular a la superficie de las muestras.

De acuerdo con las reglas de selección expuestas en la Tabla 5.1, los modos  $A_1(LO)$ ,  $E_2^{low}$ , y  $E_2^{high}$  están permitidos en la configuración  $z(\dots)\bar{z}$ . De hecho, los espectros Raman de las muestras orientadas en el plano-*c* son dominados por los modos  $E_2^{high}$  y  $E_2^{low}$  para ambas muestras. Sin embargo, el modo  $A_1(LO)$  que posee una intensidad muy baja es bastante aparente en la muestra Tokyo Denpa, una vez que ese modo es permitido. El hecho es ocasionado principalmente por dos diferentes efectos. Primero, los espectros Raman fueron medidos sin polarización, así los modos  $E_2$  se tornan mucho más fuertes, puesto que ellos son permitidos para polarizaciones paralela y perpendicular, mientras que el modo  $A_1(LO)$  solamente aparece en polarización paralela, bajando así su intensidad, como hemos visto. Segundo, aunque se utilice una polarización definida para la luz incidente y dispersada, en las referencias [21,22] también podemos ver que el modo  $A_1(LO)$  es generalmente poco intenso.

Una comparación entre las dos diferentes muestras crecidas en el plano-*c* revela la presencia de los modos Raman  $A_1(TO)$ ,  $E_1(TO)$  y  $E_1(LO)$ , que son prohibidos en esta configuración, para la muestra Cermet. Una posible explicación sería la gran cantidad de imperfecciones en el cristal, tales como defectos estructurales presentes en la muestra Cermet cuando la comparamos a Tokyo Denpa.

Además de los espectros Raman de las muestras orientadas en el plano-*c*, la Fig. 5.5 presenta el espectro Raman de un sustrato de ZnO crecido en el plano-*a* (Crystec). De acuerdo con la reglas de

selección de la Tabla 5.1, todos menos los modos LO deberían ser visibles en una geometría de retrodispersión (*backscattering*) no polarizada  $x(\dots)\bar{x}$ . Dicha muestra también presenta los modos  $A_1(LO)$  y  $E_1(LO)$  con poca intensidad. Nuevamente estamos observando más modos Raman activos de los que deberíamos ver por las reglas de selección, un hecho común en ZnO y otros materiales, que generalmente es atribuido a las imperfecciones del cristal. En nuestro estudio, este hecho representa una gran ventaja pues permitirá la observación de cómo cambian todos los modos Raman en función de la presión hidrostática aplicada. La asimetría de la anchura del modo  $E_2^{high}$  fue investigada y se expone en la subsección 5.5.3.

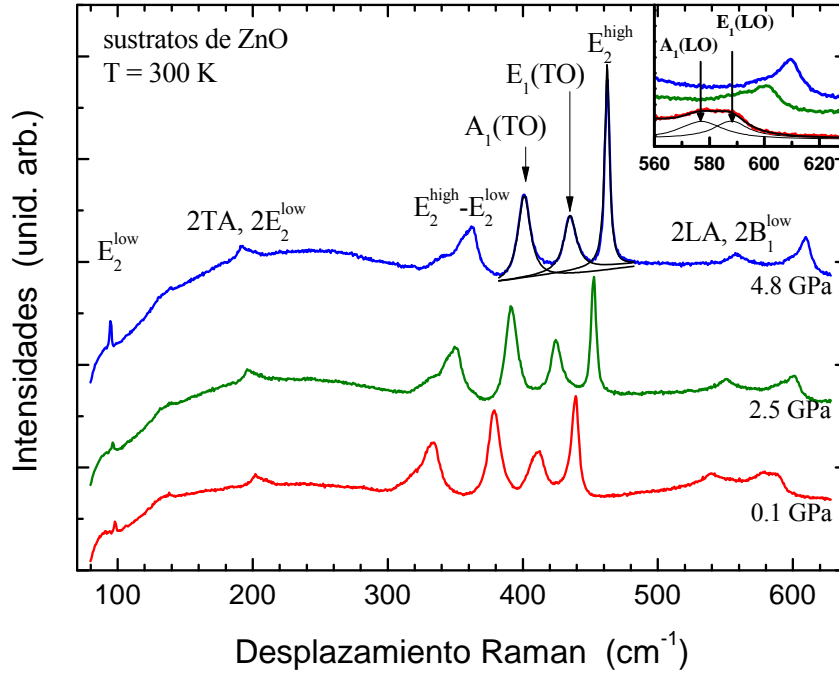
## 5.5 Dispersión Raman bajo presión

Después de la visión general de cómo es el espectro Raman de diferentes sustratos, la discusión ahora se dirige hacia la influencia de cómo la presión hidrostática afecta los modos Raman de ZnO. A través de la evolución de los modos Raman bajo presión, se determinaron los coeficientes de presión y los parámetros de Grüneisen y están expuestos en la subsección 5.5.1; la dependencia en presión de la separación LO-TO y la determinación de la carga efectiva transversal de Born están descritas en la subsección 5.5.2.

### 5.5.1 Parámetros de Grüneisen

En la Figura 5.6 se muestran tres espectros Raman representativos del sustrato de ZnO crecido en el plano-*a* medidos bajo presiones hidrostáticas de 0.1, 2.5 y 4.8 GPa. Evidentemente, todos los modos Raman de 1er orden se activan y pueden ser observados en el espectro. Además, algunos modos de 2º orden también están presentes, como  $E_2^{high} - E_2^{low}$  identificado con el pico a  $333 \text{ cm}^{-1}$ . Las posiciones de los fonones  $A_1$ ,  $E_1$  y  $E_2^{low}$  fueron determinadas a través de un proceso de *fitting* con curvas Lorentzianas. Para el modo  $E_2^{high}$  hemos utilizado una función tipo Fano (la convolución de una gaussiana con una lorentziana) puesto que la forma de línea para este modo está fuertemente influenciada por efectos no armónicos en el rango de bajas presiones. Esta asimetría está ocasionada por el decaimiento del modo a una suma de fonones acústicos transversales y longitudinales (TA+LA) y será discutida en la subsección 5.5.3.

La Figura 5.7 presenta las frecuencias de los fonones de 1º orden Raman medidos en función de la presión hidrostática ( $0 < P < 5.5 \text{ GPa}$ ). Las líneas continuas en la Fig. 5.7 representan los ajustes de mínimos cuadrados para los puntos usando una relación lineal. Mediante esos ajustes, se obtuvieron la frecuencia a presión cero  $\omega_0$  y los coeficientes de presión  $\partial\omega/\partial P$ . Los resultados están presentados en la Tabla 5.2 junto con los resultados previamente publicados por Decremps *et al.* [5].



**Figura 5.6:** Espectros Raman de un cristal de ZnO crecido en el plano-*a* medidos bajo tres diferentes presiones: 0.1, 2.5 y 4.8 GPa. Los espectros fueron verticalmente desplazados para mejor visualización. La gráfica en la esquina superior derecha muestra el proceso de *fitting* para los modos  $A_1(\text{LO})$  y  $E_1(\text{LO})$ .

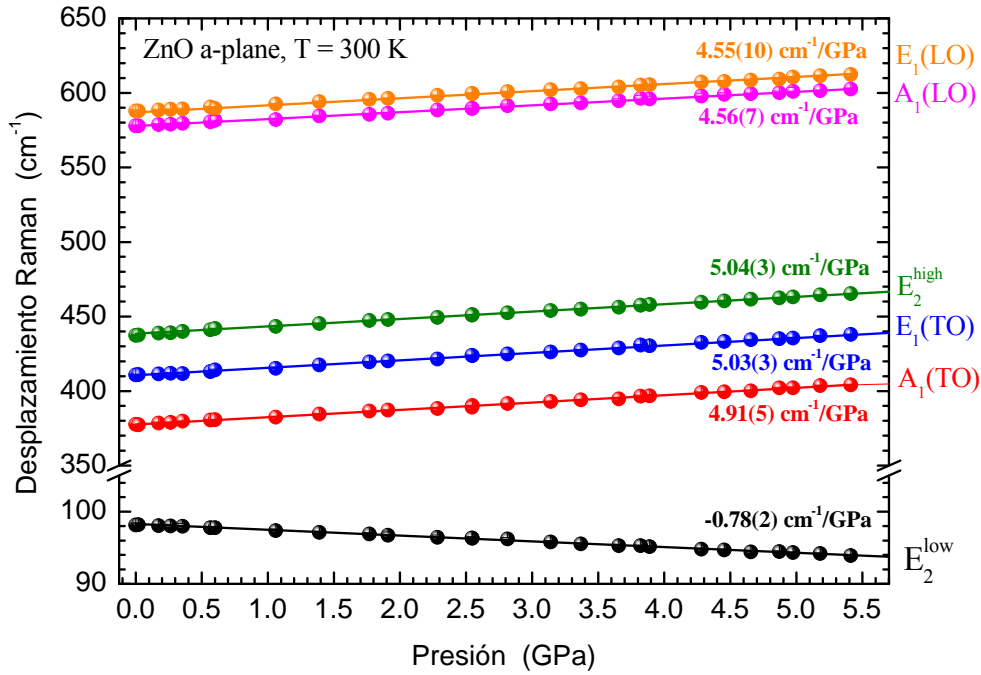
Los parámetros de Grüneisen pueden ser calculados para cada uno de los fonones a través de la siguiente relación

$$\gamma_i = \frac{d[\ln(\omega_i)]}{d[\ln V]} \approx \left( \frac{B_0}{\omega_i} \right) \times \frac{\partial \omega_i}{\partial P} \quad (5.24)$$

donde  $\omega_i$  es la frecuencia del fonón,  $B_0$  es el módulo de Bulk y  $P$  es la presión. Evidentemente, los valores de los parámetros de Grüneisen encontrados dependen directamente del valor usado para el módulo de Bulk, un parámetro que presenta una dispersión de valores muy alta, como podemos ver en las referencias [9,10,24,25].

Para nuestro trabajo, hemos utilizado el valor de  $B_0 = 142.6(2)$  GPa, reportado por Desgreniers *et al.* [9], cuyo valor representa el resultado del estudio experimental más fiable presente en la literatura. El módulo de Bulk se calcula a través de las constantes elásticas de rigidez usando:

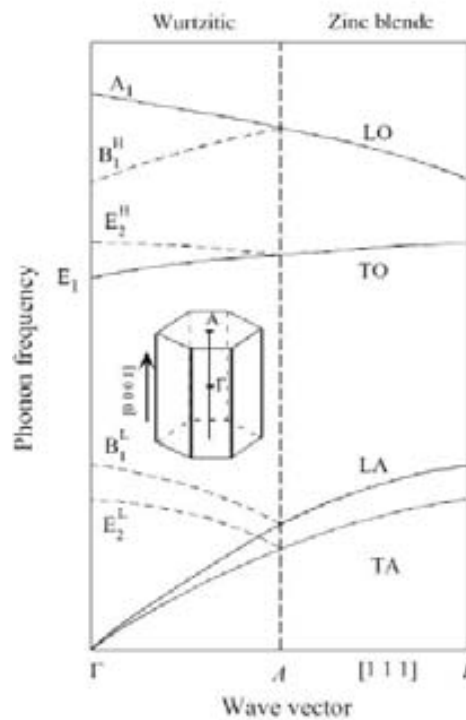
$$B_0 = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (5.25)$$



**Figura 5.7:** Dependencia en presión para los modos Raman de 1er orden. Las líneas continuas representan los resultados de ajustes lineales de los puntos experimentales.

Los valores para los parámetros de Grüneisen encontrados son positivos para todos los modos Raman, excepto para el modo  $E_2^{\text{low}}$ , donde el coeficiente de presión es negativo y expresa el ablandamiento del modo bajo presión. Este modo existe debido a una rama acústica transversal (TA) cuando hay una modificación cúbica, resultado del plegado posterior de las ramas de zinc-blenda (ZB) en la dirección [111] ( $\Gamma$ -L) del centro de zona al girar la ZB a la estructura wurtzita [26] (ver Fig. 5.8). Este repliegue en el espacio recíproco resulta de una duplicación de la periodicidad atómica en el espacio real a lo largo del eje- $c$  de la estructura wurtzita con respecto a la longitud de la correspondiente ZB con dirección [111]. De forma equivalente al modo  $E_2^{\text{low}}$ , dicho repliegue también da lugar al modo  $B_1^{\text{low}}$ , proveniente de la rama acústica longitudinal (LA) de la estructura ZB, sin embargo los modos ópticos en [111] de la ZB se convierten en los modos  $B_1^{\text{high}}$  y  $E_2^{\text{high}}$ , como puede verse en la Fig. 5.8.

Puesto que los fonones TA en el borde de zona para semiconductores III-V y II-VI son conocidos por exhibir parámetros de Grüneisen negativos [27], la pendiente del modo  $E_2^{\text{low}}$  en ZnO wurtzita puede ser bien explicada por esta argumentación.



**Figura 5.8:** Ilustración de las curvas de dispersión de los fonones para las estructuras de zinc-blenda (ZB) y wurtzita. Las ramas de los fonones en la dirección  $[111]$  de ZB son plegadas en el centro de zona de la estructura wurtzita a lo largo de  $[0001]$ . Figura extraída de la referencia [28].

La discrepancia entre los parámetros de Grüneisen encontrados con aquellos de la referencia [5] (ver Tabla 5.2) es atribuida a dos efectos diferentes: primero, nuestra elección de un módulo de Bulk  $B_0$  diferente en este trabajo y segundo, una gran inexactitud en la determinación de los coeficientes de presión para el trabajo de Decremps [5] que ha sido constatada por el escaso número de puntos experimentales y también alta dispersión de sus resultados. La indeterminación en los coeficientes de presión fue substancialmente reducida en nuestro trabajo debido a la clara observación de todos los modos Raman en el sustrato crecido en el plano- $a$  y también al cuidado procedimiento adoptado en el proceso de ajuste para encontrar las posiciones de los picos. Consecuentemente, los coeficientes de presión presentados y los parámetros de Grüneisen pueden ser considerados bastante precisos.

No podemos dejar de mencionar que la misma serie de experimentos bajo presión también fueron hechos en las muestras de ZnO crecidas en el plano- $c$  (presentadas en la Fig. 5.5) con el objetivo de averiguar posibles variaciones en los coeficientes de presión. Como no todos los modos Raman pueden ser observados en esas muestras, la mejor comparación puede ser hecha para el modo  $E_2^{high}$ , cuyo pico es bastante intenso para cualquier geometría.

Tabla 5.2 – Coeficientes de presión obtenidos por fitting de los puntos de la Fig. 5.7 utilizando la ecuación:  $\omega(P) = \omega_0 + (\partial\omega / \partial P) \cdot P$  y los respectivos parámetros de Grüneisen. Los valores de la referencia [5] están puestos para comparación (color azul). Los números entre paréntesis son los errores.

Modos	$\omega_0 (cm^{-1})$	$\partial\omega / \partial P$ ( $cm^{-1} / GPa$ )	$\gamma_0$	$\partial\omega / \partial P$ [5] ( $cm^{-1} / GPa$ )	$\gamma_0$ [5]
$E_2^{low}$	98.2(1)	-0.78(2)	-1.13(4)	-0.93	-1.6
$A_1(TO)$	377.8(1)	4.91(5)	1.85(2)	4.72	2.1
$E_1(TO)$	410.9(1)	5.03(3)	1.74(1)	4.38	1.8
$E_2^{high}$	438.4(1)	5.04(3)	1.63(1)	5.16	2
$A_1(LO)$	578.0(3)	4.56(7)	1.12(2)	-	-
$E_1(LO)$	587.7(2)	4.55(10)	1.11(3)	4.78	1.4

Además, el modo  $E_2^{high}$  es apolar, y por eso no es influenciado por concentraciones diferentes de portadores debidas al acoplamiento longitudinal-óptico (fonón-plasmón). Junto con los valores colocados en la Tabla 5.2, los siguientes resultados son los valores de  $\omega_0$  y del coeficiente de presión para el modo  $E_2^{high}$  en las muestras con plano-*c*:  $438.65+5.00(2) \text{ cm}^{-1}/GPa$  para la muestra Cermet y  $438.06+4.97(3) \text{ cm}^{-1}/GPa$  para la Tokyo Denpa. Haciendo la comparación, podemos decir que los coeficientes coinciden dentro del error experimental. La pequeña diferencia en  $\omega_0$  puede ser explicada por niveles de tensión residual debida a la presencia de defectos y/o impurezas.

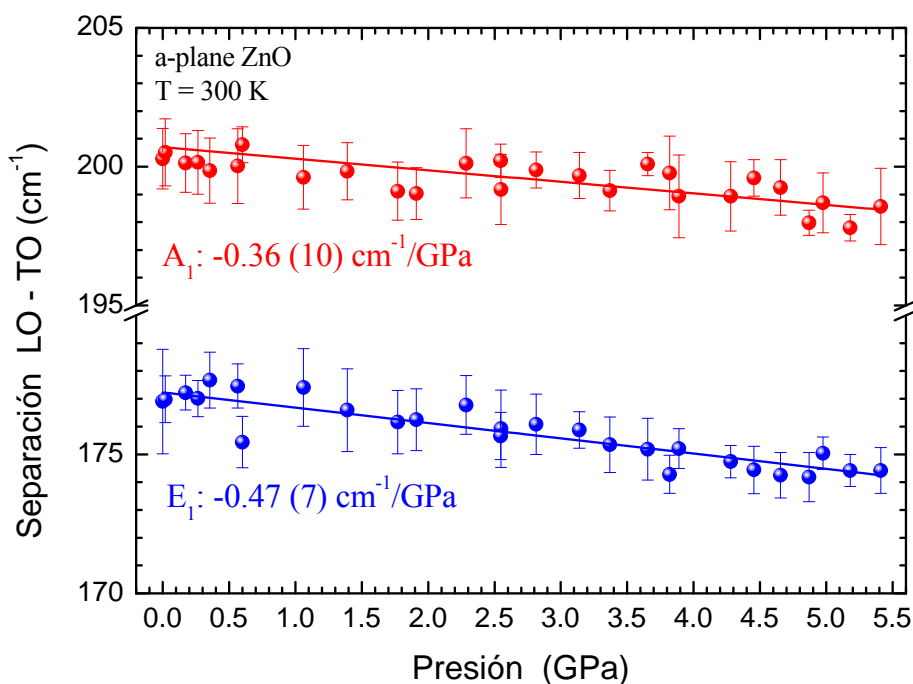
### 5.5.2 Carga efectiva transversal de Born

Tras determinar los coeficientes de presión y los parámetros de Grüneisen, la discusión en esta subsección tendrá como enfoque la separación LO-TO de los modos  $A_1$  y  $E_1$  debido a la interacción con el campo eléctrico macroscópico asociado. La carga efectiva transversal de Born – que se calcula a partir del valor de la separación LO-TO – ha sido estudiada para una gran variedad de materiales, incluyendo SiC, AlN, GaN y ZnO. Para el caso de ZnO, en el trabajo de Decremps [5] se describe que la separación LO-TO y su respectiva carga efectiva transversal aumentan cuando se miden bajo presión hidrostática, aunque solamente basado en el comportamiento del modo  $E_1$ . Este resultado difiere claramente del comportamiento de esos parámetros para otros semiconductores II-VI, como ZnSe y ZnTe [29], donde la separación LO-TO disminuye bajo presión. Además, el aumento en la carga efectiva transversal bajo presión es también sorprendente comparando con resultados obtenidos en otros semiconductores (GaN, AlN, GaAs, GaP), donde  $e_T^*$  muestra claramente una disminución o casi permanece constante bajo



presión. Esta inconsistencia con los resultados previamente publicados para el ZnO fue la motivación principal para revisar la dependencia de  $\epsilon_T^*$  bajo presión.

La Fig. 5.9 presenta la dependencia de la separación LO-TO para los modos Raman  $A_1$  y  $E_1$ . Para ambos modos podemos observar el mismo comportamiento bajo presión, los coeficientes encontrados son:  $-0.36(10) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  para el modo  $A_1$  y  $-0.47(7) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  para el modo  $E_1$ . Dentro del error experimental, podemos decir que los coeficientes son iguales. A pesar de la dispersión de los puntos experimentales, está claro que la separación LO-TO para ambos modos disminuye bajo presión hidrostática. Este resultado contradice al trabajo de Decremps [5] para la separación LO-TO del modo  $E_1$ .



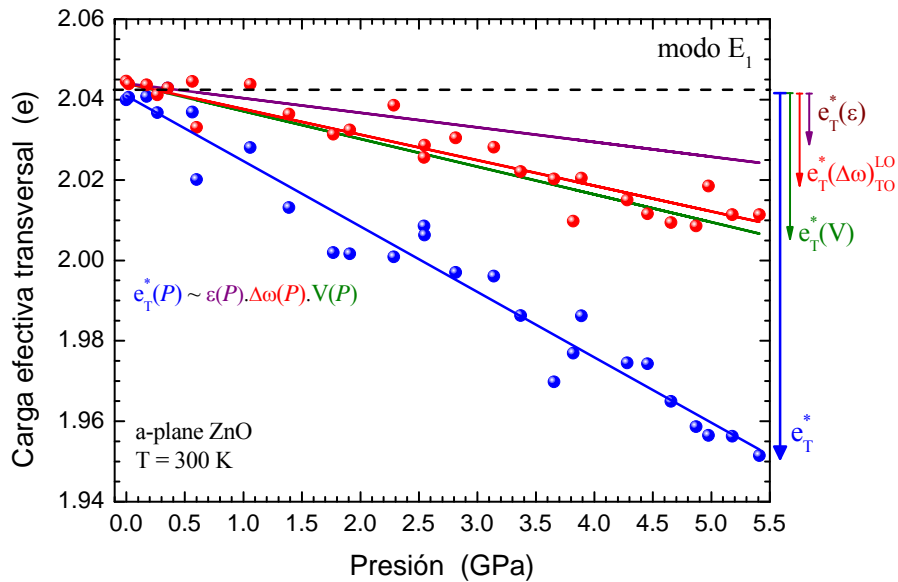
**Figura 5.9:** Dependencia en presión de la separación LO-TO para los fonones  $A_1$  y  $E_1$ . Las líneas continuas representan el *fitting* lineal de los datos obtenidos.

En el trabajo de Decremps, como hemos dicho en la subsección anterior, el problema se encuentra muy posiblemente en la determinación del coeficiente de presión del fonón  $E_1(LO)$ . Se puede ver por los espectros Raman de la referencia original que el fonón  $E_1(LO)$  tenía poca intensidad y un pico muy asimétrico para el modo  $E_2^{high}$ , su vecino, comprometiendo el proceso de ajuste de este modo debido a esta asimetría, y por lo tanto, afectando en el cálculo de la separación LO-TO. Este problema no ha ocurrido en nuestros resultados puesto que el modo  $E_1(LO)$  es bastante intenso en el sustrato crecido en el plano-*a*, la influencia para la forma asimétrica del modo  $E_2^{high}$  fue cuidadosamente considerada en el proceso de *fitting*.

Después de haber determinado el valor de la separación LO-TO, la carga efectiva transversal de Born puede ser calculada. De acuerdo con la Ec. 5.22, la carga efectiva depende de la separación LO-TO, del volumen de la celda unitaria y también de la constante dieléctrica de material. La dependencia en presión de la carga efectiva proviene de la combinación de esos tres valores que dependen de la presión.

El cambio en función de la presión hidrostática de la separación LO-TO ha sido determinado en esta subsección (Fig. 5.9). El cambio del volumen de la celda unitaria  $V$  se puede calcular usando la ecuación de estado de Murnaghan (5.18) juntamente con el valor del módulo de Bulk de la referencia [9] dando la compresión del volumen en función de la presión hidrostática. Generalmente, la Ec. 5.18 se desarrolla hasta segundo orden para describir la dependencia en presión de los fonones. Sin embargo, el comportamiento lineal de los fonones ópticos en función de la presión hidrostática descrito en la Fig. 5.7 permite que utilicemos solamente el término de 1er orden en la ecuación de Murnaghan, ya que los términos de 2º orden son obviamente despreciables. Para la constante dieléctrica de alta frecuencia  $\epsilon_\infty$ , no hay datos disponibles de su dependencia en presión. En su lugar, hemos utilizado la dependencia del índice de refracción óptico  $n_0$  medido hasta 0.7 GPa [30] para obtener el coeficiente de presión  $\partial\epsilon_\infty/\partial P = -0.014 \text{ GPa}^{-1}$ .

Como podemos notar, las tres cantidades descritas anteriormente presentan un coeficiente de presión negativo, por tanto, la carga efectiva transversal  $e_T^*$  de ZnO debe tener una **dependencia negativa con presión**, usando la Ec. 5.22. La disminución de la carga efectiva transversal bajo presión se muestra en la Fig. 5.10.



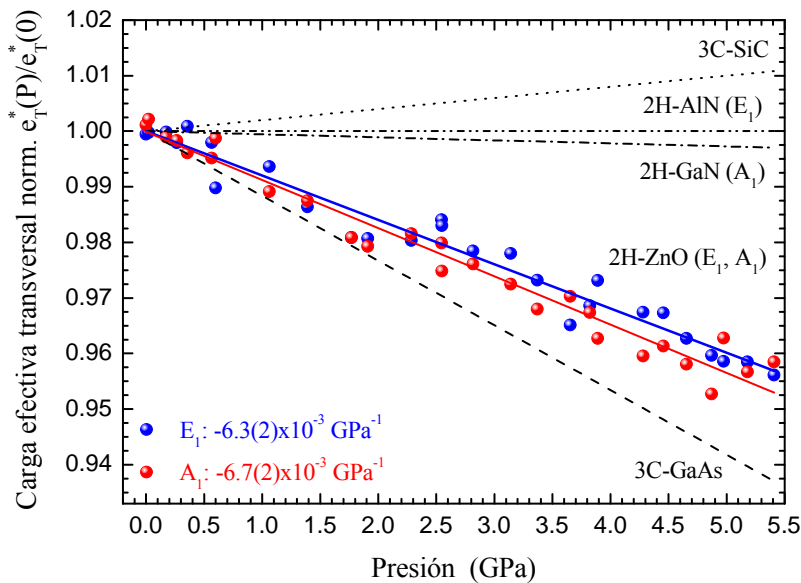
**Figura 5.10:** Carga efectiva transversal  $e_T^*(P)$  en función de la presión hidrostática (símbolos azules). La dependencia en presión de cada contribución: separación LO-TO,  $\Delta\omega(P)$  (línea roja); del volumen  $V(P)$  de la celda unitaria (línea verde), y de la constante dieléctrica  $\epsilon_\infty(P)$  (línea morada), pueden ser visualizadas.

La reducción de carga efectiva bajo presión puede expresarse mediante los siguientes ajustes lineales de los puntos experimentales:  $e_T^*(A_1) = 2.17 - 14.6 \times 10^{-3} P / GPa$  y  $e_T^*(E_1) = 2.04 - 13.7 \times 10^{-3} P / GPa$  (en unidades de carga elemental  $e$ ) para los modos  $A_1$  y  $E_1$ , respectivamente. Estos valores están en acuerdo con los cálculos *ab initio* realizados por Dal Corso *et al.* [31], donde obtuvieron un valor de  $2.05 e$  para ZnO.

Para una visualización intuitiva, la carga efectiva transversal del modo  $E_1$  esta presentada en la Fig. 5.10 junto con las contribuciones de cada parámetro en función de la presión. Aparentemente, la separación LO-TO y la compresión del volumen contribuyen de maneras casi similares a la dependencia de  $e_T^*$  bajo presión. La contribución más pequeña viene de la constante dieléctrica. La contribución relativa de cada uno de los parámetros puede ser estimada y son cerca de 40%, 38% y 22% para el volumen, separación LO-TO y constante dieléctrica, respectivamente.

Más importante que calcular la dependencia en presión de la carga transversal efectiva de ZnO es compararla a otros semiconductores tipo IV y III-V. Con este fin, vamos a normalizar la carga efectiva del ZnO a su valor a presión cero y como se indica en la Fig. 5.11, vamos a compararla con los datos de los semiconductores SiC, AlN, GaN y GaAs, que fueron extraídos de la referencias [32,33,34].

Podemos observar en la Fig. 5.11 que el SiC es el único compuesto que exhibe un incremento de su carga efectiva transversal con el aumento de presión, todos los otros semiconductores muestran una disminución, o para el caso del AlN un valor constante de  $e_T^*$ . La magnitud del coeficiente de presión de la carga efectiva transversal está correlacionado con la polaridad de los enlaces químicos. Para los cuatro materiales: SiC, AlN, GaN y ZnO, la polaridad química  $\alpha_p$ , tal como está definida por Harrison [35] aumenta con los valores  $\alpha_p = 0.26, 0.58, 0.60$  y  $0.78$ , respectivamente.

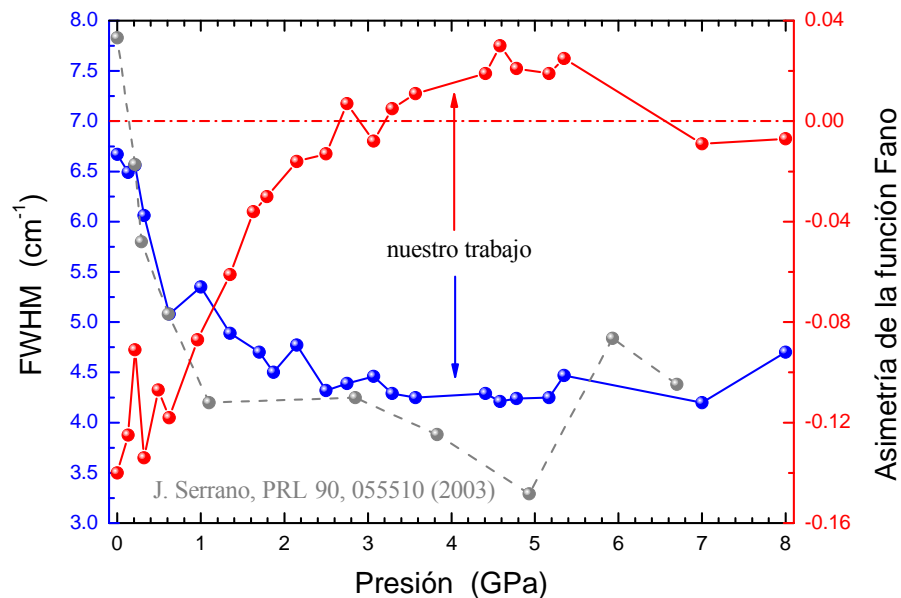


**Figura 5.11:** Dependencia en presión de la carga efectiva transversal  $e_T^*$  normalizada a su valor a presión ambiente. Las líneas negras corresponden a los resultados experimentales obtenidos para SiC, AlN, GaN y GaAs extraídos de las referencias [32,33,34].

Para compuestos semiconductores heteropolares descritos por la fórmula  $A^N B^{8-N}$  y con los aniones perteneciendo a la primera fila de la tabla periódica, se puede correlacionar la polaridad del enlace con la carga efectiva transversal. Para valores de  $\alpha_p < 0.6$ , la carga efectiva transversal va pasando de tener una dependencia negativa (ZnO y GaN), tornase constante (AlN) y posteriormente crece bajo presión (SiC). Para valores de  $\alpha_p > 0.6$  la carga efectiva crece con el aumento de la polaridad química (GaAs). La dependencia de la carga efectiva transversal de Born de ZnO encontrada en nuestro trabajo se correlaciona a su polaridad química en excelente acuerdo a otros compuestos semiconductores.

### 5.5.3 Asimetría del modo $E_2(\text{high})$

Además de los parámetros de Grüneisen y de la dependencia en presión de la carga efectiva transversal, la asimetría presente en la forma de pico  $E_2^{\text{high}}$  en función de la presión hidrostática también ha sido investigada. Como se ha dicho previamente, el modo  $E_2^{\text{high}}$  exhibe una forma de línea asimétrica en los espectros Raman sin presión. Ese modo fue ajustado por una curva tipo Fano, la Fig. 5.12 muestra como la anchura  $FWHM$  (del inglés, *full width at half maximum*), símbolos azules, y la asimetría del pico (símbolos rojos) dependen bajo presión, desde 0 hasta 8 GPa.



**Figura 5.12:** Anchura de la línea (símbolos azules) y asimetría de la curva Fano (símbolos rojos) para el modo  $E_2^{high}$  en función de la presión hidrostática. La línea roja punteada marca el cero de asimetría. Los puntos grises fueron tomados de la referencia [36]. Las líneas entre los puntos son solamente una guía visual.

Como podemos observar en la gráfica, el modo sin presión posee una anchura de  $6.7 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor decrece a  $\sim 4.2 \text{ cm}^{-1}$  para una presión de 3 GPa y permanece constante para presiones más altas. Nuestros resultados fueron comparados al estudio de Serrano *et al.* [36], y están representados por puntos grises en la Fig. 5.12. Basado en un gran número de datos experimentales y comparándolos a la referencia [36], nuestros resultados no solamente ha permitido la observación de la reducción de la anchura para el modo  $E_2^{high}$ , sino también se establece que su valor se vuelve constante para  $P \geq 3 \text{ GPa}$ . Además, podemos decir que la asimetría presente en ese modo disminuye de acuerdo con la disminución de la anchura del pico, transformando una curva Fano en una Lorentziana simétrica para  $P \geq 3 \text{ GPa}$ .

La dependencia en presión puede ser explicada considerando posibles decaimientos del modo  $E_2^{high}$  a fonones acústicos. Cálculos *ab initio* han mostrado que la frecuencia del modo  $E_2^{high}$  en la densidad de estados está cerca de una combinación de dos fonones acústicos (TA+LA) en la vecindad del punto  $K$  de la zona de Brillouin [16,36]. Por su posición en la densidad de estados, un mecanismo de decaimiento anarmónico da lugar a una asimetría del pico en el lado de bajas energías. La aplicación de presión hidrostática cambia el modo  $E_2^{high}$  con una dependencia de  $5.04(3) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  (Tabla 5.2), sin embargo para la densidad de estados de los fonones acústicos (TA+LA), esperamos un coeficiente de presión negativo [16]. Como esta dependencia en presión es negativa, se espera una reducción de energía en la densidad de estados de dos fonones para el modo  $E_2^{high}$ , suprimiendo así los decaimientos anarmónicos en modos acústicos TA+LA. Para el espectro Raman, este hecho se correlaciona con la reducción en la asimetría de pico  $E_2^{high}$  y el respectivo estrechamiento del pico.

## 5.6 Resumen

En este capítulo, se ha estudiado la dinámica de la red de ZnO bajo la influencia de presión hidrostática. Se pudieron determinar los valores de coeficientes de presión y de los parámetros de Grüneisen con una precisión excelente debido a la cuidadosa elección del tipo de sustrato de ZnO utilizado. Debido el sustrato estar orientado en el eje-*a*, se ha permitido estudiar la separación LO-TO y la carga efectiva de Born para los fonones  $E_1$  y  $A_1$  con excelente control del ajuste. La dependencia de esos parámetros con presión encontrados en este trabajo difiere de un importante trabajo publicado en la literatura. Al haber encontrado cómo esa dependencia decrece con el aumento de presión, se ha podido correlacionar ese resultado con la polaridad química y con la dependencia en presión de la carga efectiva de otros semiconductores, como SiC, AlN, y GaN. Además de la dependencia negativa de la carga efectiva transversal, el estrechamiento y la forma del pico  $E_2^{high}$  fue investigada con el aumento de presión. Este resultado fue explicado por la diferente dependencia bajo presión del modo  $E_2^{high}$  y de la densidad de estados de dos fonones acústicos a valores elevados de presión.

## Referencias

- [1] D. C. Reynolds, D. C. Look, and B. Jogai, "Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO", *Solid State Commun.* 99, 873 (1996).
- [2] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, and T. Goto, "Optically pumped lasing of ZnO at room temperature", *Appl. Phys. Lett.* 70, 2230 (1997).
- [3] H. J. Bolink, E. Coronado, D. Repetto, and M. Sessolo, "Air stable hybrid organicinorganic light emitting diodes using ZnO as the cathode", *Appl. Phys. Lett.* 91, 223 501 (2007).
- [4] C. Lao, Y. Li, C. P. Wong, and Z. L. Wang, "Enhancing the electrical and optoelectronic performance of nanobelt devices by molecular surface functionalization", *Nanoletters* 7, 1323 (2007).
- [5] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A. M. Saitta, J.-C. Chervin, and A. Polian, "Highpressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO", *Phys. Rev. B* 65, 092 101 (2002).
- [6] J. F. Nye, *Physical properties of crystals*, Oxford Univ. Press, Oxford, p. 134 (1969).
- [7] F. Decremps, J. Zhang, B. Li, and R. C. Liebermann, "Pressure-induced softening of shear modes in ZnO", *Phys. Rev. B* 63, 224 105 (2001).
- [8] A. Zaoui and W. Sekkal, "Pressure-induced softening of shear modes in wurtzite ZnO: A theoretical study", *Phys. Rev. B* 66, 174 106 (2002).
- [9] S. Desgreniers, "High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters", *Phys. Rev. B* 58, 14 102 (1998).
- [10] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, "Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures", *Phys. Rev. B* 53, 11 425 (1996).
- [11] A. Janotti and C. G. V. de Walle, "Absolute deformation potentials and band alignment of wurtzite ZnO, MgO, and CdO", *Phys. Rev. B* 75, 121 201(R) (2007).
- [12] F. D. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures", *Proc. Nat. Acad. Sci.* 30, 244 (1944).
- [13] R. Loudon, "The Raman effect in crystals", *Advances in Physics* 13, 423 (1964).
- [14] P. Bruesch, "Phonons: Theory and Experiments I", edited by M. Cardona, P. Fulde, H.J. Queisser, Springer series in solid-state sciences, Berlin 34, 117 (1982).
- [15] R. H. Lyddane, R. G. Sachs, and E. Teller, "On the polar vibrations of alkali halides", *Phys. Rev.* 59, 673 (1941).
- [16] J. Serrano, F. J. Manjón, A. H. Romero, A. Ivanov, M. Cardona, R. Lauck, A. Bosak, and M. Krisch, "Phonon dispersion relations of zinc oxide: Inelastic neutron scattering and ab initio calculations", *Phys. Rev. B* 81, 174 304 (2010).
- [17] A. W. Hewat, "Lattice dynamics of ZnO and BeO", *Solid State Commun.* 8, 187 (1970).
- [18] J. Serrano, F. Widulle, A. H. Romero, A. Rubio, R. Lauck, and M. Cardona, "Dependence of phonon widths on pressure and isotopic mass: ZnO", *Phys. Stat. Sol. B* 235, 260 (2003).
- [19] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, "Raman effect in ZnO", *Phys. Rev.* 142, 570 (1966).

- [20] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, and S. P. S. Porto, "First-order Raman effect in wurtzite-type crystals", *Phys. Rev.* 181, 1351 (1969).
- [21] J. M. Calleja and M. Cardona, "Resonant Raman scattering in ZnO", *Phys. Rev. B* 16, 3753 (1977).
- [22] R. Cusco, E. Alarcon-Llado, J. Ibanez, L. Artus, J. Jimenez, B. Wang, and M. J. Callahan, "Temperature dependence of Raman scattering in ZnO", *Phys. Rev. B* 75, 165 202 (2007).
- [23] R. H. Callender, S. S. Sussman, M. Selders, and R. K. Chang, "Dispersion of Raman cross section in CdS and ZnO over a wide energy range", *Phys. Rev. B* 7, 3788 (1973).
- [24] J. E. Jaffe and A. C. Hess, "Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure", *Phys. Rev. B* 48, 7903 (1993).
- [25] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, and A. C. Hess, "LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO", *Phys. Rev. B* 62, 1660 (2000).
- [26] J. L. Birman, "Simplified LCAO method for zincblende, wurtzite, and mixed crystal structures", *Phys. Rev.* 115, 1493 (1959).
- [27] B. A. Weinstein and R. Zallen, "Light scattering in solids IV", edited by M. Cardona and G. Güntherodt, Springer, Berlin, Heidelberg p. 463 (1984).
- [28] H. Morkoc and U. Özgür, "Zinc oxide - fundamentals, materials and device technology", Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009).
- [29] S. S. Mitra, O. Brafman, W. B. Daniels, and R. K. Crawford, "Pressure-induced phonon frequency shifts measured by Raman scattering", *Phys. Rev.* 186, 942 (1969).
- [30] K. Vedam and T. A. Davis, "Pressure dependence of the refractive indices of the hexagonal crystals beryl,  $\alpha$ -CdS,  $\alpha$ -ZnS, and ZnO", *Phys. Rev.* 181, 1196 (1969).
- [31] A. D. Corso, M. Posternak, R. Resta, and A. Baldereschi, "Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO", *Phys. Rev. B* 50, 10 715 (1994).
- [32] A. R. Goñi, H. Siegle, K. Syassen, C. Thomsen, and J.-M. Wagner, "Effect of pressure on optical phonon modes and transverse effective charges in GaN and AlN", *Phys. Rev. B* 64, 035205 (2001).
- [33] R. Trommer, H. Müller, M. Cardona, and P. Vogl, "Dependence of the phonon spectrum of InP on hydrostatic pressure", *Phys. Rev. B* 21, 4869 (1980).
- [34] D. Olego, M. Cardona, and P. Vogl, "Pressure dependence of the optical phonons and transverse effective charge in 3C-SiC", *Phys. Rev. B* 25, 3878 (1982).
- [35] W. A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids*, Dover, New York, p. 175 (1989).
- [36] J. Serrano, F. J. Manjon, A. H. Romero, F. Widulle, R. Lauck, and M. Cardona, "Dispersive phonon linewidths: The E2 phonons of ZnO", *Phys. Rev. Lett.* 90, 055510 (2003).



# Capítulo 6

## Conclusiones finales

En este capítulo se describirá las conclusiones más relevantes para los tres tipos de semiconductores que han sido investigados. Los compuestos inorgánicos caracterizados por mediciones espectroscópicas bajo la aplicación de presión hidrostática fueron la principal técnica experimental aplicada. Como se ha descrito en los Capítulos 3, 4 y 5; el objetivo fue alcanzado pues se ha logrado sacar resultados innovadores para los sistemas estudiados, donde la aplicación de presión a mediciones ópticas convencionales (PL y Raman) ha generado nuevos avances en los temas investigado.

El principal tema investigado en esta Tesis fue los nanocristales de Si embebidos en matrices de  $\text{SiO}_x$  y descritos en el Capítulo 3. Básicamente se puede decir que este tema estuvo presente durante los cuatro años del doctorado, donde inicialmente se estudiaba nanocristales crecidos en matrices de  $\text{SiO}_x$  con  $x \approx 2$  y después de entender que estos tipos de matrices no podrían presentar nanocristales de Si, se ha cambiado en tipo de matriz, pasando a crecer los nanocristales en  $\text{SiO}_x$  con  $x \approx 1$ , donde la comprensión de los mecanismos microscópicos que llevan a emisión de luz en el rango visible fue la motivación principal. La aplicación de experimentos sencillos como la iluminación con láser en vacío y experimentos de reflectividad en infrarrojo ayudaron muchísimo para entender el origen de la PL proveniente de la matriz, donde se puede separar cada una de las contribuciones presentes en espectro de fotoluminiscencia (PL) y también para el ajuste de los datos de PL bajo presión. El resultado que se ha obtenido para la dependencia en presión de cada una de las emisiones, asignadas como  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$  por sus números cuánticos principales (estados de un pozo cuántico) debido a los nanocristales nos llevó a pensar en un modelo basado en la estructura de bandas del silicio *bulk*, pero las distintas dependencias en presión no pueden ser explicadas pensando solamente en las transiciones principales entre los puntos  $\Gamma$ , X y L. El carácter enlazante y antienlazante de los estados tienen papel principal, donde la presencia de estados tipo-*p* de la banda de conducción cercanos al centro de zona de Brillouin (punto  $\Gamma$ ) genera coeficientes de presión menos negativos para transiciones de PL corridas hacia mayores energías, en comparación a la dependencia en presión de la transición  $\Gamma$ -X del Si *bulk*. El modelo que se ha propuesto fue confirmado a través de una colaboración con un Grupo Teórico, donde cálculos *ab initio* fueron realizados en nanocristales de Si de diversos tamaños y sometidos a altas presiones. La teoría también ha confirmado que el coeficiente de presión es una entidad que solamente depende del *gap* de energía (entre estados en el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia), y no tanto del tamaño del nanocristal, pues se observa de la PL que un estado excitado de un cristal con tamaño grande o una transición fundamental de un cristal pequeño presenta igual dependencia de su emisión en función de la presión. Finalmente, se ha realizado mediciones de TEM, donde se confirmó que el tamaño de los nanocristales presentes en ese tipo de matriz están de acuerdo con las transiciones observadas de la PL y

también con los resultados de reflectividad en infrarrojo. Estas mediciones nos dicen que no se esperaría nanocristales con tamaños muy distintos entre las muestras estudiadas en cuestión. Valores de densidad, número de nanocristales de Si presentes en el volumen de excitación, ancho de la banda de PL y estimativas respecto a las tasas de emisión y eficiencia de los nanocristales también fueron confirmadas por las mediciones de microscopia electrónica, cerrando el trabajo de una manera bastante completa y de una manera innovadora. El origen de la PL en el rango visible para nanocristales de Si presentes en matrices de  $\text{SiO}_x$  y tratadas a temperaturas bien inferiores ( $T_{\text{ann.}} < 1000^\circ \text{C}$ ) a las reportadas en la gran mayoría de los trabajos presentes en la literatura ha sido explicada a partir de un resultado innovador de presión, donde los datos experimentales y cálculos teóricos se superponen con una precisión excelente. Un tema aún en abierto dentro de este gran conjunto de datos es el origen del aumento de la PL en las matrices de  $\text{SiO}_x$  con  $x \approx 2$ , los experimentos realizados por iluminación por láser logran separar las contribuciones provenientes de los nanocristales y de la matriz, pero los mecanismos que conllevan a aumentar muchísimo la intensidad de PL tras iluminar con láser aún debe ser estudiada con otras técnicas, por ejemplo, experimentos de absorción con diferentes fuentes de excitación.

A través de colaboraciones con grupos de investigaciones en Bariloche (Centro Balseiro–Argentina) y Berlín (TU - Berlín), los resultados presentados en los Capítulos 4 y 5 representan trabajos complementarios al tema principal de esta Tesis. La importancia de investigar diferentes tipos de semiconductores inorgánicos (columnas IV, III–V y II–VI) y manufacturados de diversas maneras (nanocristales, *superred* y *bulk*) nos ha dado experiencia y conocimiento. La caracterización óptica de la *superred* de  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As}/\text{AlAs}$  crecida en la dirección [311] bajo presión, a parte de los resultados obtenidos y ya publicados, ayudó mucho a ganar experiencia en nuestro laboratorio debido a la necesidad de realizar mediciones de presión a bajas temperaturas, posibilitando la activación de un criostato especialmente diseñado para estos tipos de mediciones donde la transferencia de helio para el interior de la celda de presión ha requerido mucho tiempo y estudio. La posibilidad de estudiar las transiciones teóricamente “prohibidas”, como habían sido asignadas en trabajos publicados en años anteriores para esta *superred* nos posibilitó corregir y aportar nuevos resultados respecto al campo piezoeléctrico presente de forma permanente en la muestra. Los datos de presión revelaron de forma clara la mala asignación de estas transiciones, pues el coeficiente de presión negativo y con baja magnitud que ha sido encontrado imposibilita la asignación publicada anteriormente. Además de la correcta asignación de las transiciones  $X_{1,2}$  (como descritas en el Cap. 4), también se ha observado que ocurre un apantallamiento del campo piezoeléctrico debido a la presión. Los nuevos resultados corroboraron las mediciones de fonones Raman acústicos ya publicados, donde una mejor comprensión del mecanismo que genera este acoplamiento puede ser atribuida a las transiciones ópticas  $X_{1,2}$  investigadas en este trabajo.

La colaboración con la TU–Berlín se dio en estudios de los fonones de sustratos de ZnO bajo aplicación de presión (Capítulo 5). La existencia de una muestra de ZnO crecida a partir de una orientación cristalográfica distinta nos ha permitido la observación de todos los fonones Raman y con muy buena calidad. La posibilidad de investigar la separación entre fonones ópticos (longitudinales y transversales) con una mejor precisión nos llevó a excelentes resultados para el ajuste de los espectros medidos. Se ha encontrado una dependencia negativa para la separación LO–TO de dos pares de fonones

( $E_I$  y  $A_I$ ), un resultado distinto a un importante artículo publicado (incluyendo un *review* de ZnO), donde ellos presentaron una dependencia en presión contraria a que se ha observado aquí. La dicha separación está vinculada a la carga efectiva transversal de este material, donde una dependencia negativa en presión es mucho más creíble cuando comparamos ZnO a otros semiconductores inorgánicos. El hecho de poseer una muestra crecida de manera distinta y debido a las reglas de selección de los fonones de ZnO, el ajuste realizado en los fonones longitudinales (aquí visualizados de forma bien clara) presentaron resultados bastante buenos. En cambio, los resultados presentados en la literatura fueron obtenidos en muestras convencionales, donde la visualización de los fonones longitudinales era muy débil, llevando a valores de frecuencia poco fiables y resultando por eso en una dependencia en presión errónea para el cálculo de la carga efectiva transversal.

La dependencia en presión para las propiedades ópticas estudiadas en los tres tipos de sistemas ha llevado a resultados donde hemos podido aportar nuevas informaciones. La investigación en sus propiedades ópticas (nanocristales de Si y la superred de  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{As}/\text{AlAs}$ ) y vibracionales (sustratos de ZnO) nos ha posibilitado ganar mucha experiencia en el tema de nuevos métodos para caracterización de semiconductores. La enorme base de datos presente para semiconductores e investigados bajo presión permiten que el coeficiente de presión sea una marca que pueda identificar y caracterizar propiedades electrónicas y vibracionales de los materiales, posibilitando investigar cómo se comportan cuando esos presentan baja dimensionalidad. La investigación de este parámetro en diferentes tipos de nanoestructuras lleva a pensar en nuevos modelos para comprender fenómenos característicos y que aun no habían sido estudiados por completo.

## Lista de Publicaciones

- ✚ **Capítulo 3:** L. R. Muniz, J. S. Reparaz, J. R. Viejo, J. Arbiol, M. Garriga, M. I. Alonso y A. R. Goñi. “*On the origin of the visible photoluminescence from Si nanocrystals in a SiO<sub>x</sub> matrix: high pressure experiments and ab-initio bandstructure calculations*”, en proceso de escritura.
  
- ✚ **Capítulo 4:** J. S. Reparaz, L. R. Muniz, A. R. Goñi, M. I. Alonso, G. Rozas and A. Fainstein, S. Saravanan and P. O. Vaccaro. “*Pressure dependence of the electronic structure of a [311] piezoelectric Ga<sub>0.85</sub>In<sub>0.15</sub>As/AlAs superlattice*”, *Physical Review B* **82**, 125306 (2010).
  
- ✚ **Capítulo 5:** J. S. Reparaz, L. R. Muniz, M. R. Wagner, A. R. Goñi, M. I. Alonso, A. Hoffmann, and B. K. Meyer. “*Reduction of the transverse effective charge of optical phonons in ZnO under pressure*”, *Applied Physics Letters* **96**, 231906 (2010).

## Conferencias

- ✚ XLVII – European High Pressure Research Group (EHPRG). “*Pressure dependence of the electronic subband structure of piezoelectric GaInAs/AlAs superlattices*”. Paris, 2009.
- ✚ 30th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS). “*Reduction of the transverse effective charge of optical phonons in ZnO under pressure*”. Seúl, 2010.
- ✚ 30<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS). “*High pressure study of the electronic structure of piezoelectric [311] Ga<sub>0.85</sub>In<sub>0.15</sub>As/AlAs superlattices*”. Seúl, 2010.
- ✚ 15<sup>th</sup> High Pressure in Semiconductor Physics (HPSP). “*On the origin of the visible photoluminescence from Si nanocrystals in a SiO<sub>x</sub> matrix: high pressure experiments and ab-initio bandstructure calculations*”. Montpellier, 2012.

# *Agradecimientos*

Es complicado lograr entender la importancia que tienen los agradecimientos en una tesis doctoral, solo lo sabes cuando esta se ha terminado. Es entonces cuando te das cuenta de cuánto tienes que agradecer y a cuanta gente. Intentaré sintetizar en breves líneas mi sincera gratitud a todas las personas que han estado presentes durante esa etapa, haciendo posible lo que hoy deja de ser un sueño y pasar a ser una realidad.

A los jefes del Grupo de Propiedades Ópticas, principalmente al profesor Alejandro Goñi y a la profesora Ma. Isabel Alonso. Por la paciencia, comprensión y ayuda que me brindaron durante la dura etapa que marco mi vida, en la que los problemas personales me pusieron a prueba a lo largo de mi doctorado, gracias porque siempre tuvieron disposición para ayudarme en estos tiempos tan difíciles.

Quiero expresar mi especial gratitud al profesor Alejandro Goñi por toda su ayuda y todo el conocimiento transmitido en estos cuatro años y medio. Ale, muchas gracias, ¡de verdad!, ahora puedo decir con toda certeza que todas las críticas, consejos y discusiones que hemos tenido ha valido mucho la pena. Como dijo un amigo en su tesis, “es una pena que el doctorado termina cuando se empieza a entender algo”, es la pura verdad.

Al doctor Juan Sebastián Reparaz (Sebas), no tengo palabras para agradecer todo lo que has hecho por mí, todas la ayuda con las mediciones, discusiones de resultados, escritura de papers, y principalmente su amistad y cariño que siempre me ayudaron.

A los miembros del grupo, Miquel, Sebas, Paul, Mariano, Carmen, Malte y los que ya no están, muchas gracias por todo. Siempre me sentí como en familia y los momentos vividos siempre los recordare con mucho cariño.

Mis compañeros durante el doctorado Malte y Carmen, muchas gracias por todo el apoyo en los momentos difíciles y principalmente por todos los almuerzos y tardes en los que hemos compartido más que cafés, consejos, discusiones y preocupaciones vuestra amistad la llevaré para siempre conmigo.

Quiero dar muchas gracias a todos los funcionarios del ICMAB por la colaboración a lo largo de estos años. Quisiera expresar también mis agradecimientos al Prof. Javier Rodríguez de la UAB por ayudarme amablemente no solo con las muchas

muestras de los nanocristales de silicio, sino también por las discusiones científicas que siempre hemos tenido.

En el apartado personal, no sé cómo puedo, empezar a expresar mi gratitud y amor a mi esposa compañera y amiga, por lo que has hecho por mí en los últimos tres años y medio creo que te quedaré debiendo siempre. Maria Esthela, muchas gracias por el inestimable apoyo, cariño, comprensión, respeto, amistad, compañerismo y principalmente amor. Esta Tesis te la dedico a ti y a nuestra hija, el regalo de Dios más grande que he recibido en mi vida. Isabella me dio el motivo para continuar y terminar esta etapa...y estoy seguro que valió la pena. Mi familia en Brasil y mi otra familia en Colombia, muchas gracias por toda la ayuda y el apoyo que ustedes me han dado en estos años.

Finalmente, agradezco a mi Beca JAE-PreDOC del CSIC por el soporte financiero que he tenido en los últimos cuatro años y también por haber posibilitado hacer una estancia en Berlín.

*“Muito obrigado a todos por tudo...”*