



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**Técnicas ópticas de caracterización de semiconductores:
Microscopía Raman y Fotoluminiscencia. Aplicación a nuevos
óxidos para aplicaciones optoelectrónicas**

Autora: Teresa del Val de la Fuente

Tutores: Oscar Martínez Sacristán

Iván Santos Tejido

Año 2023

Resumen

Los últimos avances en la industria optoelectrónica han llevado a la aparición de nuevas generaciones de semiconductores, siendo las últimas las de los semiconductores de energía de gap grande, como el ZnO, y ultra grande, como el Ga₂O₃. Es importante conocer las características de estos materiales para poder utilizarlos tecnológicamente. De entre las distintas técnicas de caracterización de materiales, en este TFG nos hemos centrado en la espectroscopía Raman y la Fotoluminiscencia. Se ha pretendido comprender las bases conceptuales de ambas técnicas y las partes que componen un equipo micro-Raman/micro-PL, así como las posibilidades de ambas técnicas para la caracterización de diferentes semiconductores de gap grande y ultra grande. En primer lugar, usamos estas técnicas espectroscópicas para caracterizar a semiconductores bien conocidos como el Si, el GaAs, el AlGaAs y el GaN; y posteriormente para realizar un breve estudio de tres óxidos semiconductores de gap grande y ultra grande, el ZnO, el MgZnO y el Ga₂O₃.

Abstract

Recent advances in the optoelectronics industry have led to the emergence of new semiconductor generations, the latest being wide band gap, as ZnO, and ultra-wide band gap, as Ga₂O₃, semiconductors. It is important to properly know the characteristics of these materials to use them in technological applications. Among the different experimental techniques used for the characterization of materials, we focused on Raman spectroscopy and Photoluminescence in this TFG. The aim of this work is to understand the conceptual basis of both techniques and the parts that make up a micro-Raman/micro-PL equipment, as well as the possibilities of both techniques for the characterization of different large and ultra-large gap semiconductors. These spectroscopic techniques were first applied to well-known semiconductors such as Si, GaAs, AlGaAs and GaN; and then they were used to carry out a brief study of three large and ultra-large gap semiconductor oxides: ZnO, MgZnO and Ga₂O₃.

Índice

1. Introducción	1
2. Técnicas de caracterización	4
2.1. Espectroscopía Raman	4
2.2. Fotoluminiscencia	11
2.3. Montaje experimental	13
2.4. Casos de ejemplo: Si, GaAs, AlGaAs y GaN	15
3. Óxidos de banda ancha	28
3.1. Familia del óxido de zinc	28
3.1.1. Óxido de zinc (ZnO)	28
3.1.2. Óxido de zinc-magnesio (MgZnO)	29
3.2. Óxido de galio (Ga ₂ O ₃)	30
4. Resultados y discusión	32
4.1. ZnO y MgZnO	32
4.2. Ga ₂ O ₃	35
5. Conclusiones	40
6. Bibliografía	41

1. Introducción

La optoelectrónica se define como la rama que une la electrónica y la óptica y estudia los dispositivos electrónicos que son capaces de detectar y trabajar con la luz. En la actualidad, la optoelectrónica ha adquirido gran relevancia debido a sus múltiples aplicaciones y ventajas, ya que combina propiedades ópticas, como velocidad o detección a distancia, con electrónicas, como pequeño tamaño, coste, consumo y gran fiabilidad. La fabricación de dispositivos para la optoelectrónica requiere de materiales capaces de absorber y emitir fotones, siendo los semiconductores los materiales que cumplen con estos requerimientos. En el caso de los semiconductores directos las transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción son directas, mientras que en los semiconductores indirectos este proceso requiere la participación de un fonón para cumplir con la conservación del momento. Al ser un proceso a tres cuerpos es mucho más improbable, lo que implica, por ejemplo, que en los semiconductores indirectos las emisiones radiativas son mucho menos probables que en los directos, no siendo por tanto adecuados para la optoelectrónica. [1]

El desarrollo tecnológico de los siglos XX y XXI, con avances muy importantes en las técnicas de crecimiento y en los procesos de fabricación, así como gracias a la implementación de las técnicas de caracterización de materiales y dispositivos, ha dado lugar a diferentes generaciones de semiconductores para la optoelectrónica.

Podemos considerar la primera generación a la del silicio, material por excelencia para la industria microelectrónica, debido a su estabilidad, bajo coste, su resistencia a altas temperaturas y a la fiabilidad de los dispositivos fabricados con él. De hecho, este semiconductor sigue dominando el mercado de la microelectrónica y la electrónica de baja potencia. Sin embargo, su aplicabilidad a dispositivos que trabajan a altas frecuencias y voltajes es limitada debido a la baja movilidad de los portadores y a que su gap es pequeño (1,12 eV). En el campo de la optoelectrónica tiene la gran desventaja de ser un material de gap indirecto, por lo que la probabilidad de recombinación de portadores con emisión de luz es muy baja. Su principal aplicación en este campo se refiere a las células solares a nivel terrestre, siendo la tecnología de Si la que sigue copando el mercado debido a la abundancia del material y por tanto su bajo coste, con eficiencias del orden del 20-25 %. [2]

Las malas propiedades optoelectrónicas del Si llevaron a la segunda generación de semiconductores, como el GaAs o el InP, o compuestos ternarios como el AlGaAs. Aunque son más caros de fabricar, la alta movilidad de los portadores, su gran campo de ruptura, su resistencia al calor y la gran eficiencia de los dispositivos fabricados con estos materiales hacen que sean materiales muy adecuados para fabricar dispositivos de alta frecuencia, potencia y velocidad, así como dispositivos emisores de luz. En concreto, tanto el GaAs como el InP se utilizan como sustratos en dispositivos para comunicaciones ópticas como los láseres, los LEDs o los fotodiodos. Por ejemplo, los sustratos de GaAs son de muy buena calidad y son necesarios para la fabricación de láseres de AlGaAs en el infrarrojo. Sin embargo, el AlGaAs pasa a ser indirecto cuando supera una determinada concentración de aluminio, lo que limita el rango espectral de estos materiales. [3] Este es el principal problema de esta generación de semiconductores, ya que solo cubre la parte del infrarrojo próximo, así como el rango de longitudes de onda del rojo al amarillo en el rango visible.

La necesidad de semiconductores con emisión en el azul y en el verde, así como en el

ultravioleta, dio lugar al surgimiento de la tercera generación o la generación de los semiconductores de energía de gap grande. Semiconductores como el GaN, el SiC o el ZnO presentan un gap superior a 2 eV, bastante mayor al de generaciones anteriores. Se caracterizan por un alto campo de ruptura, alta conductividad térmica y resistencia a la radiación. Se usan para dispositivos que necesiten trabajar a altas temperaturas, frecuencias y potencias. [2] El GaN se utiliza principalmente en la fabricación de LEDs y láseres en el azul y en el ultravioleta, pero en la familia de los nitruros (InGaN, AlGaN,...) el cambio del parámetro de red con respecto al sustrato provoca una alta densidad de defectos, lo que complica la fabricación de dispositivos. Por otro lado, se pueden crecer cristales y capas epitaxiales de ZnO con muy buena calidad, lo que permite la fabricación de fotodiodos en el ultravioleta. En el caso del ZnO, con un gap de 3,37 eV, existe la posibilidad de ampliar dicho gap mediante el uso de aleaciones, como es el caso del MgZnO, cuyo gap varía desde los 3,37 eV hasta los 7,8 eV al aumentar la concentración de magnesio.

En la figura 1 se muestra de forma ilustrativa el gap y el parámetro de red de varias familias de semiconductores. La banda blanca inferior corresponde al infrarrojo, la superior al ultravioleta y la banda de color que las separa al visible.

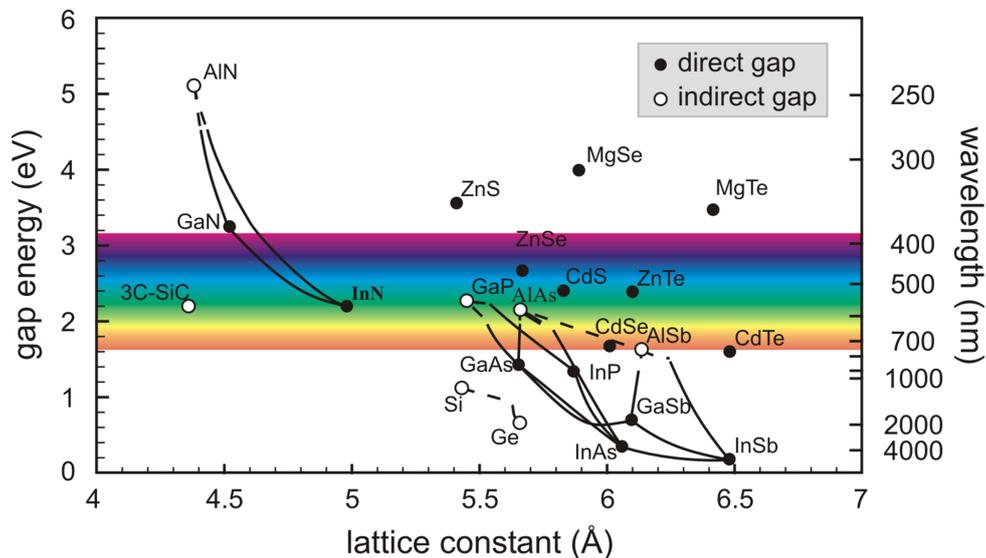


Figura 1: Energías del gap y parámetros de red de varias familias de las tres primeras generaciones de semiconductores para la optoelectrónica [4]

Aunque los semiconductores de gap grande ya se han comercializado, en la actualidad se están investigando nuevos semiconductores de energía de gap ultra grande, que darán lugar a una nueva generación. Algunas de sus propiedades son un gap mayor que 4 eV, lo que hace que sean transparentes a todo el rango visible, un campo crítico muy alto, y su estabilidad y su estructura electrónica, lo que les confiere buena conductividad y alta movilidad electrónica [5]. Todo ello les convierte en buenos candidatos para la computación cuántica, la fotovoltaica, la electrónica de alta frecuencia y potencia, la optoelectrónica en el ultravioleta o para dispositivos que trabajen en condiciones extremas. [6] Además, estos materiales son capaces de trabajar a mayores temperaturas y frecuencias, así como aguantar mayores voltajes, lo que supone que pueden ser más pequeños y requieren menos enfriamiento. [7] Dentro de estas nuevas familias de semiconductores, el Ga_2O_3 presenta un enorme interés en la actualidad ya que posee varias características únicas que harían

factible su aplicación a la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Por ejemplo, es el único óxido de metales de transición que puede doparse tipo n hasta estar degenerado, lo que permite modificar su conductividad. [8]

La figura 2 muestra la comparativa entre las principales características de cada generación de semiconductores. Todas las características del silicio han sido superadas por el resto de generaciones de semiconductores.

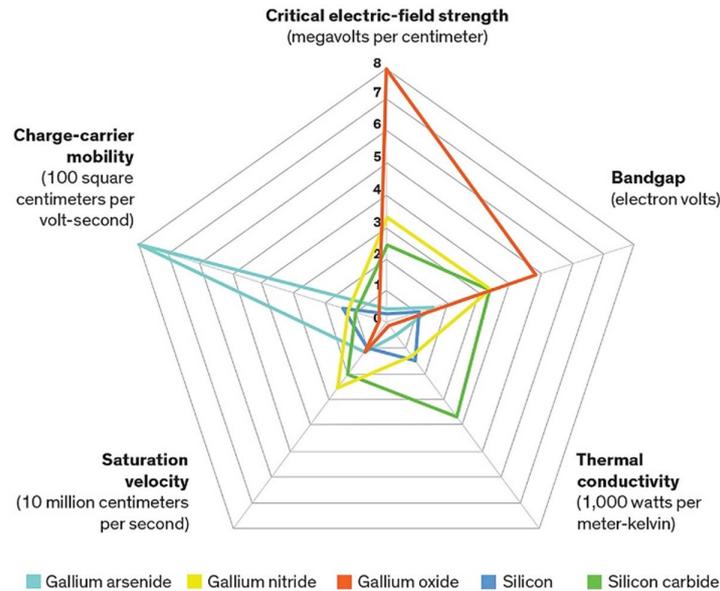


Figura 2: Gráfico comparativo de las principales propiedades entre Si, GaAs, SiC, GaN y Ga_2O_3 [9]

Es claro que las propiedades de los materiales afectan al funcionamiento de los dispositivos fabricados con ellos. Se necesita conocer con detalle su estructura, si presentan defectos, su dopado, si están sometidos a esfuerzos tanto durante la fabricación como en el funcionamiento del dispositivo, etc. Por ello, la caracterización de las propiedades (ópticas, eléctricas, térmicas, etc.) de los materiales es fundamental en el campo de la optoelectrónica. Entre las técnicas de caracterización óptica, la microscopía Raman y la Fotoluminiscencia son técnicas complementarias muy poderosas, que permiten obtener información sobre la estructura cristalina, orientación cristalográfica, presencia de defectos, dopado, niveles de energía, etc. Puesto que en ambas técnicas la luz es la fuente de excitación, actúan como sondas a distancia con resolución submicrométrica, lo que permite una caracterización avanzada de los semiconductores.

En este TFG se ha tratado de comprender el fundamento físico de estas dos técnicas, así como conocer sus posibles aplicaciones para la caracterización de semiconductores. En concreto, se ha manejado un equipo experimental común a ambas técnicas para estudiar de diferentes óxidos semiconductores de gap grande, como el ZnO/MgZnO o ultra grande, como el Ga_2O_3 .

2. Técnicas de caracterización

2.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización de semiconductores no destructiva demostrada teóricamente y experimentalmente por A. Smekal en 1923 y por C. Raman en 1930, respectivamente. [10]

En un sólido sobre el que incide luz monocromática, la luz se dispersa tanto elástica como inelásticamente. El primer caso corresponde a la dispersión Rayleigh: la frecuencia de la luz dispersada es igual a la frecuencia de la incidente, por lo que no proporciona información sobre la estructura del material. Por otra parte, la dispersión inelástica mediante la emisión o aniquilación de fonones produce un cambio en la frecuencia de la luz, permitiendo el estudio de los niveles vibracionales del material. A este tipo de dispersión se la denomina Raman.

Hay una gran diferencia entre la intensidad del espectro Rayleigh y la del Raman. Esto se debe a que la dispersión Raman es un fenómeno óptico de segundo orden mientras que la dispersión Rayleigh o la luminiscencia son de primer orden. Esto implica que de todos los fotones dispersados solo uno de cada 10^{12} se dispersa inelásticamente. Esto ha supuesto la necesidad de implementar sistemas y detectores adecuados para captar la señal Raman, que han evolucionado mucho a lo largo de los años. Por otro lado, esta baja intensidad puede resultar problemática ya que procesos ópticos como la Fotoluminiscencia, que describiremos más adelante, pueden llegar a enmascarar la señal Raman. [11]

La dispersión Raman puede describirse mediante una aproximación semiclásica o desde el punto de vista de la mecánica cuántica. Se expondrán ambas descripciones a continuación.

Descripción semiclásica y reglas de selección

Desde el punto de vista clásico, la radiación incidente lleva asociado un campo eléctrico que varía con el tiempo con una frecuencia angular ω_i . Este campo eléctrico \mathbf{E} induce una polarización \mathbf{P} en el material cuya susceptibilidad χ es un tensor de orden 2 y varía por las vibraciones y rotaciones de los átomos del material:

$$\mathbf{P}(\omega_s) = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}(\omega_i) \quad (1)$$

Haciendo un desarrollo en serie del tensor susceptibilidad respecto a las coordenadas normales de los átomos de la red cristalina u_{j0} y sustituyéndolo en la ecuación (1) se obtiene la siguiente expresión:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi^{(0)} \mathbf{E}_0 e^{i\omega_i t} + \varepsilon_0 \chi^{(1)} u_{j0} \mathbf{E}_0 e^{i(\omega_i \pm \omega_p) t} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} u_{j0}^2 \mathbf{E}_0 e^{i(\omega_i \pm 2\omega_p) t} + \dots \quad (2)$$

donde $\chi^{(n)}$ denota la derivada n-ésima de la susceptibilidad con respecto a las coordenadas normales, ω_i es la frecuencia angular de la luz incidente y ω_p es la frecuencia angular del fonón. El primer término del desarrollo depende solo de la frecuencia incidente y por tanto se corresponde con la dispersión Rayleigh. El efecto Raman de primer orden está descrito por el segundo término del desarrollo y solamente involucra un fonón. El término que implica a $\chi^{(2)}$ se corresponde con la dispersión Raman de segundo orden, en la que participan dos fonones, pero cuya intensidad es bastante menor que el término anterior

y por tanto en muchos casos no se considera. El resto de términos del desarrollo son los términos de órdenes superiores Raman, cuya intensidad es aun mucho menor que los dos primeros términos y por tanto suelen despreciarse.

El signo + y el - que acompañan a ω_p en la ecuación (2) dan cuenta de la aniquilación o emisión de fonones, respectivamente, y por tanto dividen la dispersión Raman en dos componentes. La componente Stokes hace referencia a la emisión de fonones y al aumento de frecuencia de la luz, la Anti-Stokes describe el caso contrario, figura 3.

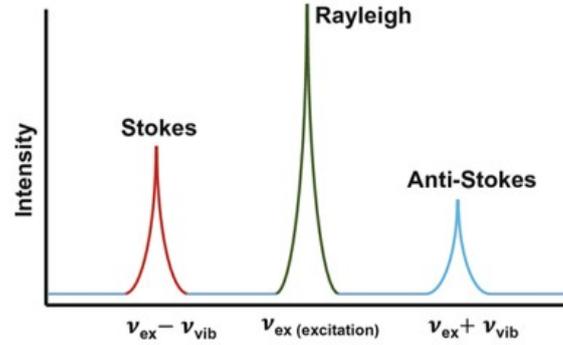


Figura 3: Esquema de la diferencia de frecuencia de las dos componentes de la dispersión Raman [12]

El efecto Raman de primer orden depende de la primera derivada de la susceptibilidad $\chi^{(1)}$. La sección eficaz diferencial Raman para la dispersión Raman Stokes viene dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = V^2 \left(\frac{\omega_s}{c} \right)^4 \left| \mathbf{e}_i \cdot \chi_{mn}^{(1)} \cdot \mathbf{e}_s \right|^2 (n_p + 1) \quad (3)$$

siendo V el volumen de scattering, ω_s la frecuencia de la luz dispersada, n_p el factor de ocupación de Bose-Einstein de los fonones, \mathbf{e}_i y \mathbf{e}_s las direcciones de polarización de la luz incidente y dispersada, y $\chi_{mn}^{(1)}$ la componente mn de la primera derivada del tensor polarizabilidad. Las condiciones que hacen que el término $\left| \mathbf{e}_i \cdot \chi_{mn}^{(1)} \cdot \mathbf{e}_s \right|$ no se haga nulo vienen determinadas por la simetría cristalina del material y por las direcciones de polarización de la luz incidente y dispersada. Se conocen como las reglas de selección Raman. La geometría de la difusión pueden expresarse de forma concisa con la notación de Porto ($\mathbf{a}(\mathbf{bc})\mathbf{d}$). [11] En esta notación, \mathbf{a} y \mathbf{d} son los vectores de propagación de la luz incidente y dispersada ($\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s$), respectivamente, y \mathbf{b} y \mathbf{c} son los vectores de polarización de la luz incidente y dispersada ($\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s$), respectivamente.

Descripción cuántica. Fonones y relaciones de dispersión

Desde el punto de vista mecánico-cuántico los fotones de la luz incidente con frecuencia ω_i excitan los átomos del material a estados no estacionarios virtuales con tiempos de vida muy cortos, figura 4. Al desexcitarse, los átomos pueden volver al estado fundamental emitiendo un fotón de la misma frecuencia que la frecuencia absorbida, dando lugar al espectro Rayleigh. Por otra parte, el sólido puede absorber parte de la energía del fotón incidente, disminuyendo su frecuencia, y emitiendo por tanto un fonón. Esta diferencia de energía se debe a que el estado final es un nivel vibracional de mayor energía que el

fundamental. Esta se corresponde con la componente Stokes del espectro Raman. Por el contrario, si un átomo se encuentra inicialmente en un estado excitado, en concreto en un nivel vibracional, puede pasar a un estado virtual absorbiendo el fotón incidente para luego volver al estado fundamental. En este proceso se emite un fotón de mayor energía, debido a que el estado final tiene menor energía que el inicial, y esta pérdida de energía por parte del sólido se corresponde con la aniquilación de un fonón y por tanto con la componente Anti-Stokes. La figura 4 muestra un esquema de dichas transiciones energéticas.

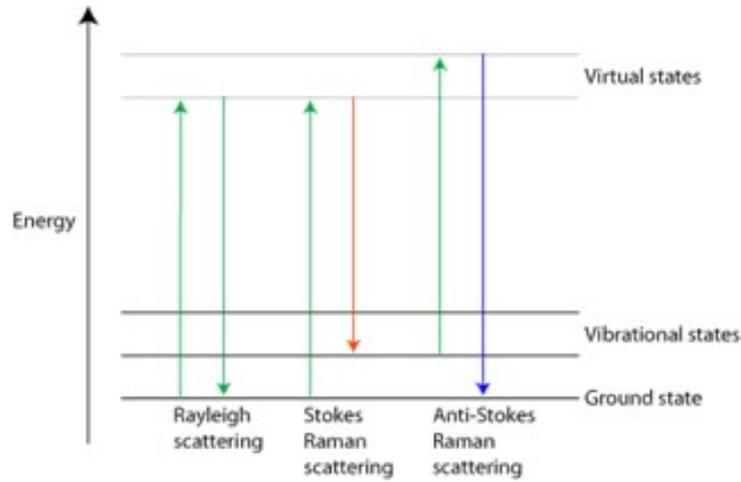


Figura 4: Esquema de las transiciones energéticas en los procesos Raman [13]

Debido a que en la componente Stokes el estado inicial es el fundamental, mientras que en la Anti-Stokes es un estado excitado, y por tanto mucho menos probable, la intensidad de la componente Anti-Stokes será mucho menor que la Stokes (figura 3).

Los niveles vibracionales tienen energías del orden de meV. Por conveniencia, en los espectros Raman las energías se expresarán en cm^{-1} .

En la dispersión Raman se deben cumplir las leyes de conservación de la energía y del momento. De esta forma:

$$\hbar\omega_i \pm \hbar\omega_p = \hbar\omega_s \quad (4)$$

$$\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q} = \mathbf{k}_s \quad (5)$$

siendo \mathbf{k}_i el vector de onda del fotón incidente, \mathbf{k}_s el del dispersado y \mathbf{q} el del fonón. Se aplica el signo + si el fonón se absorbe y el - si se emite. El valor máximo de \mathbf{q} en la zona de Brillouin es del orden de 10^8cm^{-1} , ya que es inversamente proporcional al parámetro de red del cristal, cuyo orden suele ser de 5Å . Teniendo en cuenta que la luz incidente utilizada en los experimentos Raman suele estar en el rango visible, considerando una disposición de retrodispersión en la que $\mathbf{k}_i = -\mathbf{k}_s$, y considerando que los semiconductores tienen un índice de refracción alto (≈ 4), el valor máximo para el vector de onda del fonón viene dado por:

$$q_{max} = \frac{4\pi n}{\lambda} \approx 10^6 \text{cm}^{-1} \quad (6)$$

Comparando ambos valores, se observa que el número de onda del fonón es dos órdenes de magnitud menor que el valor de q correspondiente a la primera zona de Brillouin, por lo

que a efectos prácticos puede considerarse que en la dispersión Raman solo participarán fonones del centro de zona (Γ).

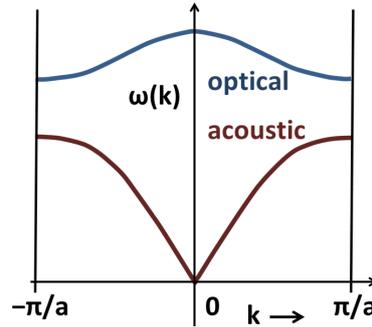


Figura 5: Esquema de las relaciones de dispersión [51]

En la relación de dispersión podemos observar tanto los fonones acústicos como los ópticos, figura 5. Si la vibración de los átomos es paralela a la dirección de propagación de la onda, a sus correspondientes fonones se les denomina acústicos; habrá uno longitudinal si la vibración es paralela al vector de onda del fonón \mathbf{q} y dos transversales si la vibración es perpendicular a \mathbf{q} . Estos fonones participan en la dispersión de Brillouin, por lo que no participan en la dispersión Raman del centro de zona. Los fonones ópticos (en cuyo caso los átomos vibran en la dirección perpendicular a la propagación de la onda), del centro de zona sí que aparecen en la dispersión Raman de primer orden. En tres dimensiones hay 3 modos acústicos y $3(N-1)$ modos ópticos, siendo N el número de átomos por celda. En el caso de la dispersión Raman de segundo orden, los dos fonones involucrados pueden no ser necesariamente del centro de zona, lo que hace posible la participación de fonones acústicos.

Resolución lateral y profundidad de penetración

La longitud de onda de la luz incidente va a determinar la intensidad de la señal Raman, ya que esta es proporcional a $1/\lambda^4$ (ecuación 3), pero también modifica tanto la resolución lateral como la profundidad de penetración, y por tanto el volumen de excitación V .

La resolución lateral depende de la longitud de onda del láser y de la apertura numérica del objetivo con el que se enfoca la luz en la muestra. El diámetro d del punto de enfoque del láser puede hallarse mediante la expresión:

$$d = \frac{1.22\lambda}{N.A.} \quad (7)$$

donde $N.A.$ es la apertura numérica del objetivo con el que se enfoca la luz. A menor longitud de onda menor serán el diámetro y el volumen de excitación.

La profundidad de penetración, por otra parte, depende del coeficiente de absorción del material α ; a medida que los fotones atraviesan el material su flujo decae exponencialmente. Aunque la dependencia de este coeficiente con la longitud de onda varía de unos semiconductores a otros, por regla general a menor longitud de onda menor será la profundidad de penetración. La figura 6 muestra los coeficientes de absorción de varios semiconductores, entre ellos el Si y el GaAs, en función de la longitud de onda.

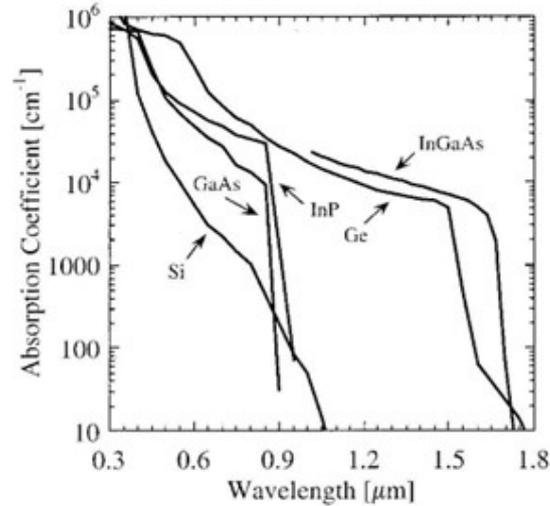


Figura 6: Coeficientes de absorción para varios semiconductores [36]

Resolución espectral

La resolución espectral en la espectroscopía Raman, va depender de la longitud de onda utilizada y de la red de difracción. Para una red de difracción dada, con un espaciado D entre las líneas, las posiciones angulares para el primer orden de difracción vienen dadas por:

$$\text{sen}(\theta) = \frac{\lambda}{D} \quad (8)$$

Por tanto, la dispersión aumenta con la longitud de onda. Esto supone que para una misma longitud de onda la ventana espectral es mayor a medida que disminuye la longitud de onda. Así, por ejemplo, en el caso del láser UV, los rayos se separan menos y por tanto abarca una ventana espectral mayor, de forma que su resolución espectral es menor que para los láseres en el visible y en el infrarrojo con la misma red de difracción. [11]

Raman resonante

Para modos Raman polares es posible aumentar la señal Raman en un factor $10^2 - 10^6$ si la longitud de onda de la fuente de excitación está lo suficientemente cerca de una transición electrónica, lo que se conoce como Raman resonante. En este proceso Raman, como ya se ha indicado, el electrón se excita desde el estado fundamental a un estado excitado para pasar a otro estado excitado de menor energía liberando un fonón. Si el fotón posee una energía lo suficientemente próxima a una transición electrónica, la susceptibilidad aumenta y con ello la señal Raman, figura 7.

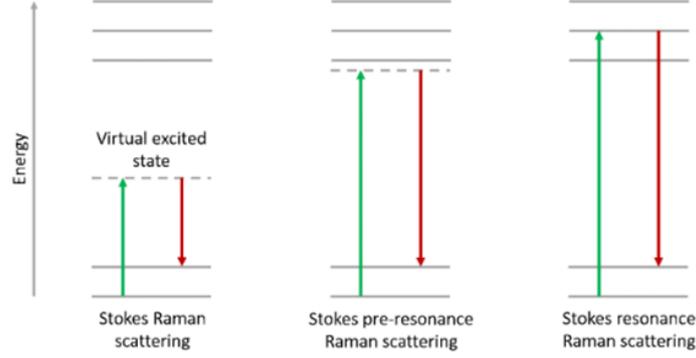


Figura 7: Esquema energético en el caso de Raman resonante [14]

Según la teoría de perturbaciones de tercer orden el tensor puede escribirse como:

$$\chi_{mn}(\omega_i, \omega_s) \propto \sum_{e,e'} \frac{\langle g|p_m|e' \rangle \langle e'|H|e \rangle \langle e|p_n|g \rangle}{(E_{e'} - \hbar\omega_s)(E_e - \hbar\omega_i)} \quad (9)$$

donde H es el hamiltoniano de interacción entre el electrón y el fonón, p_m y p_n son las componentes dipolares de la luz dispersada e incidente, e y e' son estados excitados con energías E_e y $E_{e'}$ respectivamente, y g es el estado fundamental.

Por tanto, si la luz incidente tiene una energía muy próxima una transición electrónica (E_e) el denominador se aproxima a cero, lo que aumenta la susceptibilidad.

Estudio del dopado

El dopado en semiconductores es un parámetro fundamental, ya que modifica sustancialmente la concentración y movilidad de portadores y, por consiguiente, la conductividad. Las uniones p-n son además fundamentales en el caso de la optoelectrónica. Resulta pues crucial disponer de técnicas que permitan estudiar el nivel de dopado del material. En este sentido, la espectroscopía Raman permite realizar un estudio local no invasivo del dopado de los materiales. Sin embargo, para concentraciones inferiores a 10^{17} cm^{-3} la sensibilidad Raman es bastante baja.

En el caso de materiales polares, es decir, aquellos cuyos átomos presentan una diferencia de electronegatividad que da lugar a un momento dipolar permanente [15], como el GaAs, aparecen en el espectro Raman los denominados modos acoplados plasmon-fonón. Los plasmones se definen como la cuantización de las oscilaciones de la nube electrónica de carga. La frecuencia de oscilación del plasma ω_p puede hallarse a partir de la expresión:

$$\omega_p = 4\pi n^2/m^* \varepsilon_0 \quad (10)$$

siendo n la concentración de electrones libres, ε_0 la permitividad eléctrica del vacío y m^* la masa efectiva del electrón.

Debido a que las oscilaciones de la nube electrónica son longitudinales, el campo eléctrico macroscópico de los plasmones puede interactuar con el de los fonones LO, dando lugar a dos modos acoplados plasmón-fonón longitudinales, L_+ y L_- . La frecuencia del modo L_+

varía desde la frecuencia del modo LO hasta la frecuencia del plasmón, mientras que para el modo L_- varía desde cero hasta la frecuencia del modo TO. En la figura 8 puede verse el comportamiento de ambos modos Raman en función de la concentración de portadores para el caso de GaAs.

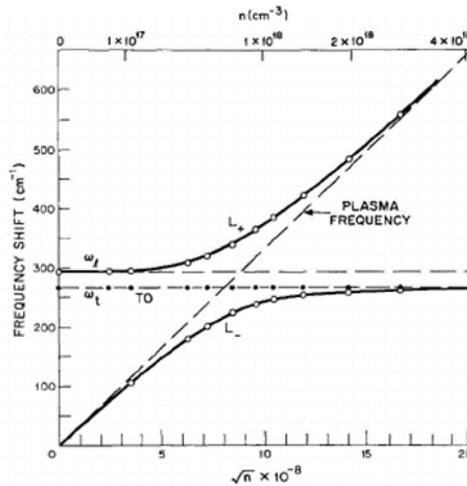


Figura 8: Cambio de las frecuencias de los modos L_+ y L_- con la concentración de portadores en GaAs dopado tipo n [11]

Por otra parte, la intensidad Raman es inversamente proporcional a la parte imaginaria de la permitividad eléctrica, que a su vez está relacionada con la concentración de portadores. Existen varios modelos, como el de Drude o el Hidrodinámico, que relacionan la permitividad con las frecuencias de los modos LO, TO y la frecuencia del plasma. Por tanto, puede hallarse la concentración de portadores a partir de la intensidad de estos modos.

Información obtenida a partir del espectro Raman

A partir de los espectros Raman puede extraerse la siguiente información.

- La frecuencia de las bandas depende de las fuerzas interatómicas que determinan la longitud de enlace. Cuando se produce una variación de la misma debido a tensiones o compresiones en la red, se produce un desplazamiento en la frecuencia. Si es una compresión la frecuencia aumenta y si es una tensión la frecuencia disminuye.
- La intensidad es proporcional a la sección eficaz Raman, al volumen de dispersión y al flujo incidente (es decir, la potencia del láser). Si la intensidad disminuye se puede atribuir a que el material está dañado, de forma que disminuye la polarizabilidad (por la rotura de enlaces).
- El ensanchamiento de las bandas disminuye con la cristalinidad de la red. Si la red cristalina presenta desorden, las bandas Raman se ensanchan debido a la relajación de las reglas de selección, de tal forma que también pueden participar fonones de fuera del centro de zona. Además, si hay distribuciones no uniformes de temperatura o tensión en el material, las bandas Raman pueden superponerse, dando lugar a una banda más ancha. [3]

2.2. Fotoluminiscencia

Un sólido puede emitir luz de varias formas, siendo la luminiscencia una de ellas. A diferencia de la incandescencia, en la que se emite luz por el calentamiento del material, la luminiscencia se debe a la excitación de los electrones del material por factores externos. En concreto, la Fotoluminiscencia (Photoluminescence, PL) es un tipo de luminiscencia en la que el material absorbe fotones, pasando los portadores a un estado excitado para posteriormente desexcitarse emitiendo otro fotón. [11], [16]. Para obtener este tipo de emisión es necesario que los fotones incidentes tengan una energía igual o mayor a la del gap del material, generando de esta forma un exceso de portadores. La figura 9 muestra un esquema con los diferentes mecanismos de recombinación.

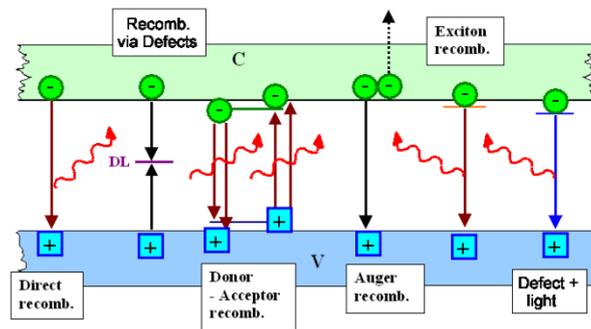


Figura 9: Esquema de los posibles mecanismos de recombinación [17]

Mecanismos contribuyentes a la Fotoluminiscencia

La recombinación de portadores no siempre produce la emisión de un fotón, ya que dependerá del tipo de niveles intrabanda que puedan existir en el semiconductor. Los niveles que dan lugar a la emisión de fotones se denominan radiativos (R). Pero pueden existir también niveles que no den lugar a la emisión de un fotón, denominándose entonces no radiativos (NR); en este caso la pérdida de energía ocurre a través de fonones. [18]

Entre los procesos radiativos, la recombinación banda a banda es el mecanismo radiativo más energético, por el cual un electrón del mínimo de la banda de conducción se recombina con un hueco del máximo de la banda de valencia, de forma que esta recombinación ocurre a energías cercanas al gap. En el caso de que los portadores ocupen posiciones más energéticas dentro de sus bandas la energía, la energía del fotón emitido será mayor a la del gap. A estos portadores se les denomina portadores calientes.

Los electrones y huecos generados en exceso pueden permanecer unidos por la atracción coulombiana, formando un excitón, es decir, un sistema similar al hidrógeno. Sin embargo, la observación de los niveles excitónicos solo se puede realizar a bajas temperaturas, ya que a medida que aumenta la temperatura los excitones se disocian.

Los defectos en el material juegan un papel muy importante en la PL ya que pueden dar lugar a varios mecanismos de recombinación creando niveles intrabanda. Según la posición del nivel con respecto a las bandas de valencia y de conducción se pueden clasificar en varios tipos.

La incorporación de impurezas donoras y aceptoras a la red cristalina provoca la aparición de un nivel donador, con energías ligeramente inferiores a las del borde de la banda de conducción, y de un nivel aceptor, situado levemente por encima del máximo de la banda de valencia, respectivamente. Se pueden tener en este caso transiciones desde la banda de conducción a un nivel aceptor, desde un nivel donador a la banda de valencia o desde un nivel donador a uno aceptor (denominadas estas últimas transiciones donador-aceptor, DAP). Puesto que la diferencia de energía de estos niveles con respecto a las bandas es del orden de meV, a estos niveles se les denomina superficiales y son responsables de las emisiones de fotones a energías ligeramente menores a la del gap.

Algunas impurezas en los materiales pueden dar lugar a recombinaciones no radiativas; este suele ser el caso de los centros profundos, situados energéticamente cerca del centro de la banda prohibida. En este caso, en el proceso de emisión de luminiscencia, habrá una competición entre centros radiativos (R) y no radiativos (NR), de forma que la intensidad de las emisiones radiativas disminuye por la presencia de centros NR. Este tipo de centros pueden neutralizarse bajo densidades de excitación lo suficientemente altas como para saturar esos niveles y por tanto favorecer las recombinaciones radiativas.

Otro mecanismo no radiativo es la recombinación Auger, en la que un electrón de la banda de conducción le cede su energía a otro electrón de esa misma banda, de tal forma que el primero se recombina sin emitir fotones y el segundo promociona dentro de la banda. Este mecanismo cobra importancia para los semiconductores muy dopados.

Resolución espacial y profundidad de penetración

En el caso de la PL, a diferencia de la espectroscopía Raman, la resolución espacial depende de la profundidad de penetración (que depende del coeficiente de absorción α) y de la longitud de difusión de los portadores, L_D .

$$d_{PL} = \frac{1}{\alpha} + L_D \quad (11)$$

En las medidas de PL es conveniente considerar la distribución del exceso de portadores ya que puede dar lugar a un ensanchamiento de las bandas en el espectro. También es muy importante a la hora de analizar los resultados de PL tener en cuenta las velocidades de recombinación en la superficie, ya que puede haber estados superficiales que creen estados no radiativos. El espectro de PL puede estar además afectado por la reabsorción de los fotones, lo que modificará el espectro de PL especialmente cuanto mayor sea la energía de los fotones incidentes debido al aumento del coeficiente de absorción.

Interpretación de los espectros

Al analizar los espectros de PL, algunas conclusiones que pueden extraerse son:

- El gap del material es susceptible de cambiar bajo varias circunstancias. En este sentido, tanto la temperatura como la presencia de tensiones son factores que pueden modificar el gap.
- También es posible detectar la presencia de defectos por la presencia de bandas de emisión a energías menores que el gap.

- Concretamente, la presencia de dopantes modifica el diagrama de bandas del material mediante la presencia de impurezas ionizadas y sus correspondientes portadores libres, de tal forma que el gap disminuye a medida que la concentración de dopantes aumenta. [19]
- Además, en el caso de los compuestos ternarios, debido a que al sustituir unos átomos por otros el gap cambia con la concentración (ver figura 1), es posible determinar esta concentración a partir del desplazamiento del gap.

Cabe destacar también que la PL no depende de la orientación de la muestra (no existen unas reglas de selección, puesto que se basa en la recombinación de portadores y es independiente de la estructura cristalina del material). Por último, mencionar que las recombinaciones son del orden de eV, por lo que se representará la longitud de onda en eV o en nanómetros, y no en cm^{-1} como ocurría en la espectroscopía Raman.

2.3. Montaje experimental

Por lo general, los equipos experimentales para la realización de espectroscopía Raman y Fotoluminiscencia son comunes, como es el caso del equipo experimental usado en este trabajo. Por ello, se hará una descripción de los elementos comunes de ambas técnicas, detallando las particularidades para cada técnica.

El equipo utilizado para la toma de espectros ha sido un equipo micro-Raman/micro-PL HORIBA Soleil, que consta de varios láseres de excitación, un microscopio óptico, redes de difracción, un detector, una mesa motorizada y un ordenador. La palabra "micro" hace referencia a que el equipo usa un microscopio para enfocar la luz en la muestra. Un esquema del equipo experimental puede verse en la figura 10.

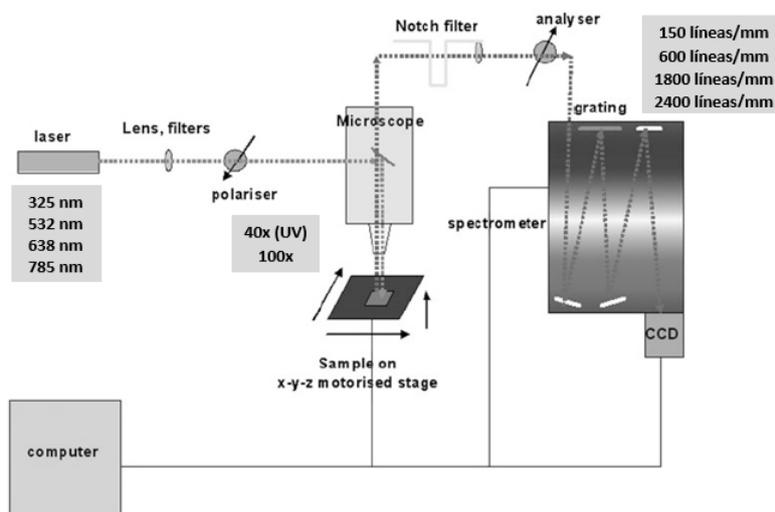


Figura 10: Esquema del equipo micro-Raman/micro-PL

Comenzando con la fuente de excitación, este equipo dispone de cuatro láseres, tres de ellos internos y uno externo. Los láseres internos tienen longitudes de onda en el visible o infrarrojo cercano, a 532 nm, 638 nm y 785 nm. El láser externo es un láser en el UV, a 325 nm. Como se explicó en el apartado 3.1., el coeficiente de absorción cambia con la longitud de onda, por lo que es conveniente disponer de diferentes láseres. Además,

para la realización de medidas de PL necesitamos excitar por encima del gap del material. Por ello el equipo tiene una combinación de láseres desde el IR cercano al UV cercano.

La luz del láser es conducida al objetivo del microscopio a través de diferentes espejos. El microscopio dispone de varios objetivos, diferentes para los láseres en el IR cercano y visible respecto a los usados para el láser UV. En este trabajo se han utilizado objetivos 5X y 100X para el IR cercano y visible y un objetivo 40X para el UV. La apertura numérica de los objetivos 100X y 40X es 0,95 y 0,4, por lo que el diámetro del láser es de aprox. $1 \mu\text{m}$ en ambos casos. La luz dispersada por la muestra también es recolectada por el mismo objetivo, tratándose por tanto de una configuración de retrodispersión. La luz dispersada pasa posteriormente por un filtro pasa banda, el cual deja pasar el rango de longitudes de onda deseado, para eliminar la componente Rayleigh. Finalmente, la luz dispersada llega a la red de difracción, situada antes del detector. El equipo dispone de cuatro redes, dos de ellas utilizadas para Raman, de 1800 líneas/mm y 2400 líneas/mm (en el caso del láser 785 nm sólo es posible usar la primera), y dos redes de 150 líneas/mm y 600 líneas/mm usadas para PL.

El detector multicanal es una CCD de silicio que detecta desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. La resolución espectral obtenida dependerá de la longitud de onda del láser y de la red utilizada.

El equipo cuenta con una mesa motorizada que permite el movimiento de la muestra en X, Y, Z, con un paso de $0.1 \mu\text{m}$ en cada eje. Esto permite el posicionado sencillo en distintos puntos de la muestra en estudio, así como la realización de perfiles o mapas, lo que es muy útil para estudiar la homogeneidad de las muestras con una resolución dada por la resolución lateral (función de λ y de la N.A. en el caso del Raman, y además de la LD en el caso de la PL).

Todo el equipo se encuentra sobre una mesa antivibratoria tratando de minimizar el efecto de las vibraciones sobre las medidas, particularmente en el caso de medidas largas o mapeos.

Para la realización de las medidas Raman, se selecciona en primer lugar el láser deseado, así como una red adecuada (2400 o 1800 l/mm) y se selecciona el rango de frecuencias a medir. La selección de filtros es automática. Para la realización de medidas de PL se selecciona, de la misma manera, el láser y la red de difracción (150 o 600 l/mm), y se fija el rango espectral deseado. En cada caso, se puede seleccionar la potencia del láser con la que se quiere medir. Las medidas se pueden hacer en continuo, con una única ventana espectral centrada en la posición del espectrómetro, en cuyo caso no se almacenan, o bien en modo medida, en cuyo caso se almacenan. En este modo se puede indicar la posición inicial y final (en frecuencias o longitudes de onda) y el espectrómetro se mueve de acuerdo con dicha instrucción. Se debe fijar siempre el tiempo de medida y el número de acumulaciones. En el caso de la realización de perfiles o mapas, se selecciona además el tamaño de la línea o cuadrícula y el interlineado entre puntos en X e Y.

Es muy importante, al inicio de una sesión de medidas, hacer un proceso de autoajuste y autocalibrado del sistema. El proceso de autoajuste consiste en centrar el láser, para lo cual el sistema mueve de forma automática los espejos y centra el láser, obteniendo un

enfoque óptimo. El proceso de autocalibrado consiste en hacer un ajuste de la posición espectral; para ello, el sistema está programado para usar el objetivo 100X y una muestra de Silicio, y mover ligeramente los espejos para ajustar la posición espectral del pico del Silicio (un pico muy intenso y muy bien definido, como se verá a continuación) a su valor de referencia. La ventaja del equipo HORIBA Soleil es que todo este proceso está automatizado y es muy sencillo de realizar para todos los láseres, aunque para el láser externo al equipo (325 nm), es necesario comprobar previamente que el camino óptico exterior es adecuado y el láser está entrando bien en el equipo.

Los datos se han tomado y analizado con el programa LabSpec6 que permite una visualización rápida de los espectros, así como el tratamiento de los mismos (corrección de la línea de base, ajuste de los picos, etc). La mayoría de los espectros se han tomado sobre un punto de la muestra pero también existe la posibilidad de hacer mapas tomando espectros en varios puntos de la muestra, pudiendo seleccionar el espaciado entre puntos, lo que resulta muy útil en estudios de homogeneidad de las muestras o en estructuras multicapa.

2.4. Casos de ejemplo: Si, GaAs, AlGaAs y GaN

El objetivo de este TFG estaba orientado al estudio de óxidos de gap ultra ancho, tales como el Ga_2O_3 , haciendo uso de las técnicas Raman y luminiscencia. Sin embargo, como se expondrá en el cap. 4, la estructura cristalina del Ga_2O_3 es compleja y el análisis Raman/luminiscencia no resulta sencillo, como se expondrá en la parte de resultados.

Con la idea de asimilar primero mejor los conceptos de las técnicas Raman y PL al estudio de materiales para la optoelectrónica, se analizaron primero con detalle semiconductores más sencillos de comprender. Así, en este apartado, se aplicarán los conceptos expuestos previamente a semiconductores como el Si, el GaAs, el AlGaAs y el GaN, presentando sus relaciones de dispersión, bandas de energía, reglas de selección Raman, etc. Se mostrarán los espectros Raman y PL obtenidos experimentalmente en diferentes condiciones experimentales, con el objetivo de comprender bien el modo de funcionamiento y las posibilidades de estas dos técnicas ópticas de caracterización de semiconductores.

Espectroscopía Raman

Estructuras cristalinas y relaciones de dispersión

Las figuras 11a y 11b muestran las estructuras cristalinas del Silicio y del GaAs, respectivamente. En ambos casos se trata de estructuras cúbicas donde los átomos forman enlaces tetraédricos. En el caso del Silicio, todos los átomos son iguales y cada átomo de Si está rodeado por otros cuatro átomos, también de Si, en una estructura tipo diamante. Su parámetro de red es $a_0 = 0,543$ nm. [20] Por su parte, el GaAs tiene una estructura cúbica con parámetro de red $a_0 = 0,565$ nm, en la que el galio y el arsénico forman enlaces tetraédricos, donde cada átomo de galio está rodeado por cuatro de arsénico situados en los vértices de un tetraedro, en una estructura denominada tipo zinc-blenda.

En el caso del AlGaAs, se trata de un compuesto ternario en el cual, partiendo del GaAs, se sustituyen átomos de galio por átomos de aluminio. Posee la misma estructura que el

GaAs, pero el parámetro de red varía con la concentración de aluminio, ver figura 1.[3]

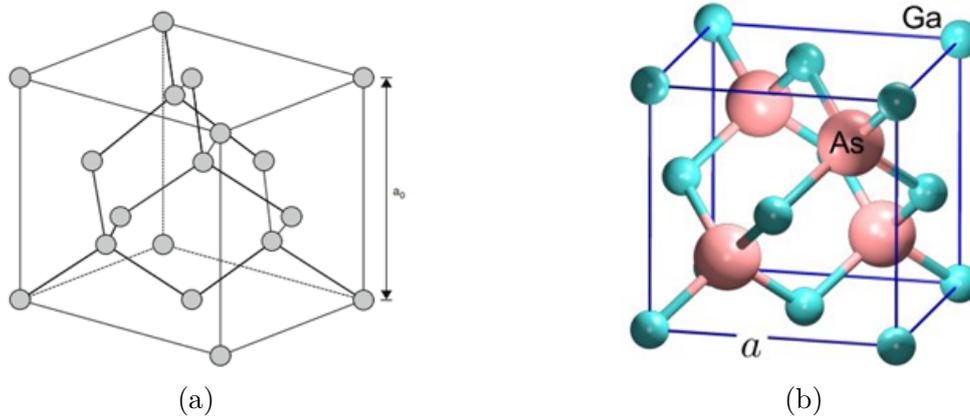


Figura 11: (a) Estructura tipo diamante (Si) [20], (b) Estructura tipo zinc-blenda (GaAs) [21]

La figura 12a muestra la relación de dispersión del Silicio. Como podemos observar, en el centro de zona los modos LO y TO están degenerados (por el hecho de ser un material no polar), de forma que en el espectro Raman de primer orden debe aparecer un único pico, situado a 521 cm^{-1} . Por otra parte, la figura 12b muestra el diagrama de bandas del Si. Debido a que la posición del máximo de la banda de valencia (situada en 0 eV según la gráfica) no se corresponde con el mínimo de la banda de conducción, implica que el Si es un semiconductor indirecto.

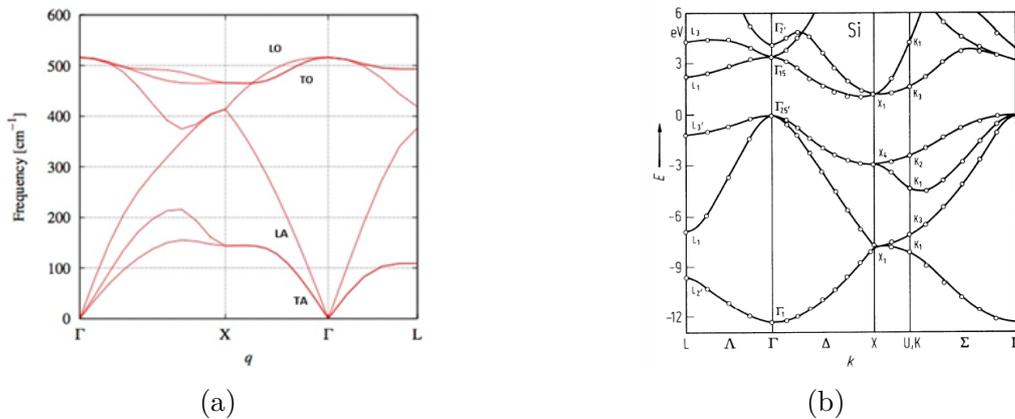


Figura 12: (a) Relación de dispersión del silicio (Si) [22], (b) Estructura de bandas del silicio (Si) [23]

La figura 13a muestra la relación de dispersión del GaAs. Al tratarse de una estructura polar, los modos LO y TO no coinciden en el centro de zona. De esta forma, en el espectro Raman de primer orden del GaAs se observarán dos picos, a 268 cm^{-1} (TO) y 292 cm^{-1} (LO). [3] La figura 13b muestra la estructura de bandas del GaAs, donde podemos observar que se trata de un semiconductor de gap directo.

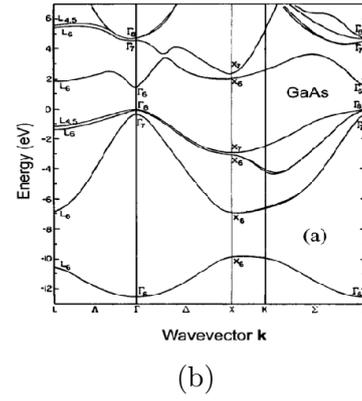
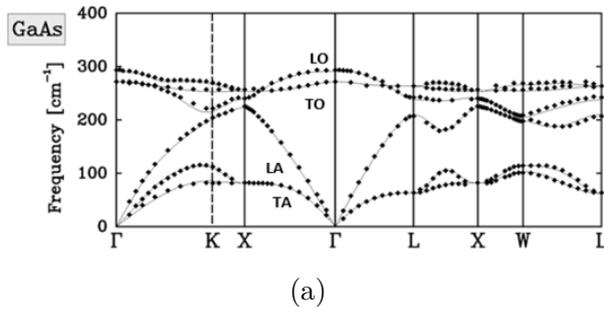


Figura 13: (a) Relación de dispersión del GaAs [24], (b) Estructura de bandas del GaAs [26]

Para el análisis del espectro Raman del AlGaAs hay que tener en cuenta las relaciones de dispersión del GaAs y del AlAs. La figura 14a muestra la relación de dispersión del AlAs, similar a la del GaAs, pero donde las frecuencias de los modos ópticos TO y LO en el centro de zona difieren de los del GaAs, siendo 363 cm^{-1} (TO) y 400 cm^{-1} (LO). El espectro Raman del AlGaAs contendrá cuatro picos, denotados como TO-tipo GaAs, TO-tipo AlAs, LO-tipo GaAs y LO-tipo AlAs. [25] La figura 14b muestra la estructura de bandas del AlAs, el cual también es un semiconductor indirecto al igual que el Silicio.

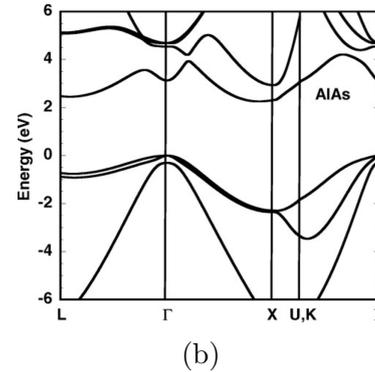
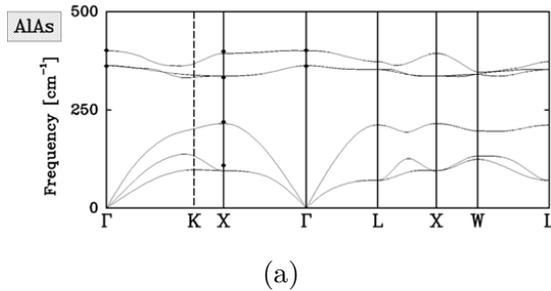


Figura 14: (a) Relación de dispersión del AlAs [24], (b) Estructura de bandas del AlAs [27]

En la tabla 1 se recogen los números de onda de los fonones del centro de zona para el Si, GaAs y AlAs.

q/cm^{-1} en Γ	LO	TO
Si	521	521
GaAs	292	272
AlAs	400	363

Tabla 1: Número de onda de los modos Raman TO y LO en el centro de zona para los semiconductores Si, GaAs y AlAs

El GaN tiene una estructura hexagonal tipo wurtzita. Cada átomo de galio está rodeado por cuatro átomos de nitrógeno formando un tetraedro. [28] Sus parámetros de red son $a_0 = b_0 = 0,3242 \text{ nm}$, $c_0 = 0,528 \text{ nm}$. [25]

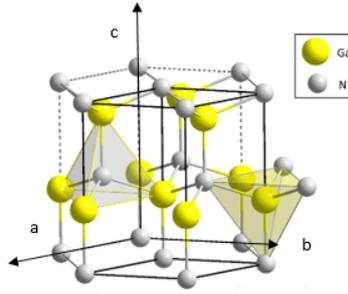


Figura 15: Estructura tipo wurtzita [29]

La estructura wurtzita presenta los modos de vibración A_1 , B_1 , E_1 y E_2 . Se subdividen en función de si la vibración es paralela al eje c , como ocurre con los modos A_1 y B_1 , o si es perpendicular, siendo este el caso de los modos E_1 y E_2 . El modo B_1 no es activo Raman. A su vez estos modos pueden clasificarse en polares (A_1 , E_1) y no polares (B_1 , E_2). En el caso de los modos no polares, los modos LO y TO están degenerados en el centro de zona. Si el modo es polar los modos LO y TO se separan en el centro de zona, debido al efecto del campo eléctrico. La figura 16 muestra la clasificación de estos modos en el caso del ZnO, con la misma estructura wurtzita. Para obtener el caso del GaN bastaría con sustituir los átomos de Zn por los de Ga y los de O por los de N. [30]

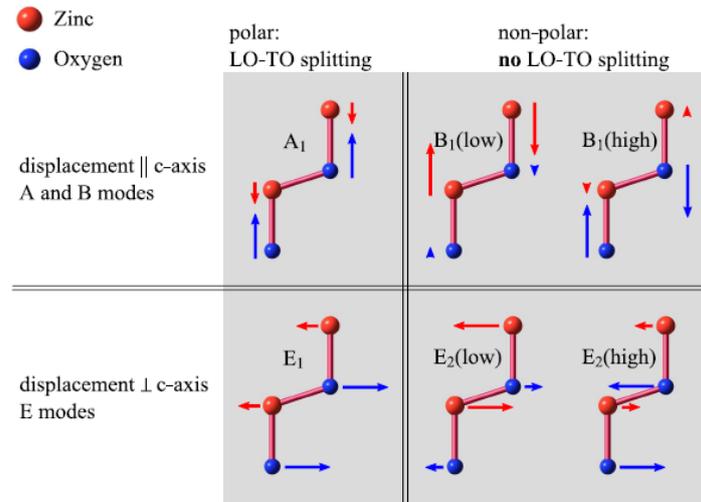


Figura 16: Modos de vibración activos Raman en el caso de estructura wurtzita [30]

Finalmente, los modos E_2 , en los cuales solo un tipo de átomo vibra, se separan en los modos low y high, debido a la diferencia de masa entre las dos subredes. El modo low corresponderá a la vibración de la subred más pesada mientras que el modo high corresponde a la más ligera.

La relación de dispersión del GaN puede verse en la figura 17a y las frecuencias de sus modos Raman vienen recogidas en la tabla 2. La figura 17b muestra la estructura de bandas del GaN como semiconductor directo.

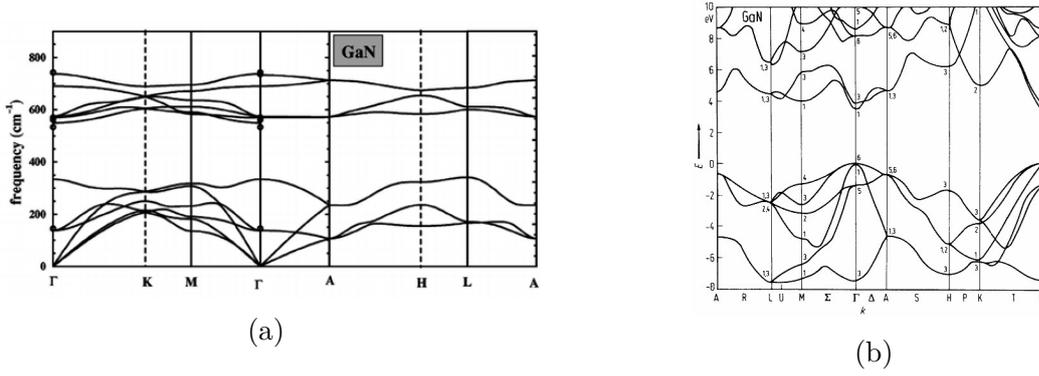


Figura 17: (a) Relación de dispersión del GaN [31], (b) Estructura de bandas del GaN [32]

q/cm^{-1} en Γ	$A_1(LO)$	$A_1(TO)$	$E_1(LO)$	$E_1(TO)$	E_2 (low)	E_2 (high)
GaN	735	533	743	561	144	569

Tabla 2: Número de onda de los modos Raman en el centro de zona para el GaN [33]

Espectro Raman del centro de zona y segundos órdenes

Como se mencionó anteriormente, los únicos fonones que participan en la dispersión Raman de primer orden son los del centro de zona. En la figura 18 se muestra el espectro Raman del silicio obtenido con el láser 532 nm, objetivo 100X, y red de difracción de 2400 l/mm, con un pico muy intenso en 520 cm^{-1} , que efectivamente corresponde con lo observado en la relación de dispersión, figura 12a. Sin embargo, podemos observar también otros picos Raman muy débiles, que se muestran ampliados en las parte superior derecha de la figura 18. Estas bandas se corresponden con órdenes Raman superiores, tal como se describió anteriormente. En la primera figura comenzando por la izquierda se ha ampliado la zona cercana a 300 cm^{-1} , donde aparece un pico que se corresponde al modo $TA_{1,2}(X,\Sigma)$. [34] En la segunda figura se ha ampliado la zona entre 900 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} , donde aparece una convolución de modos Raman de segundo orden. En 930 cm^{-1} el modo es $TO(X)$, el de $945\text{-}955\text{ cm}^{-1}$ $TO(W)$, y el de 980 cm^{-1} es $TO(L)$. [35]

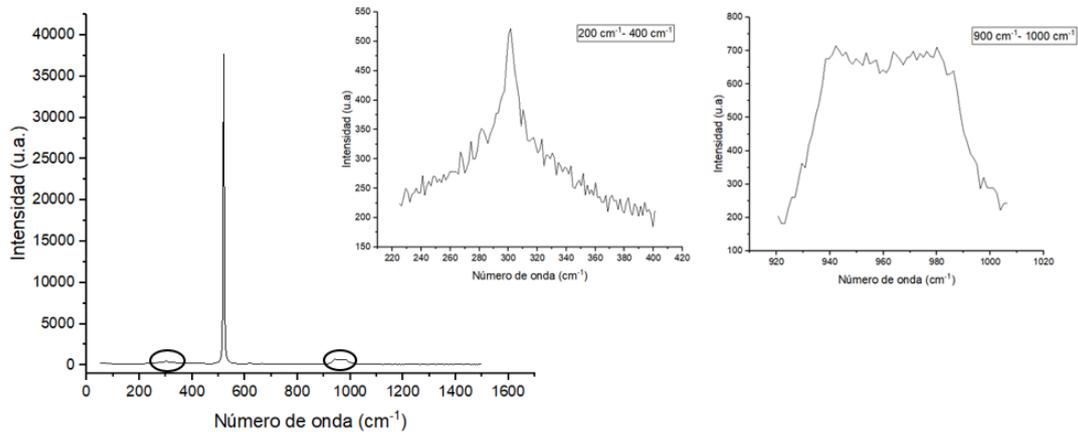


Figura 18: Espectro Raman del Si (láser 532 nm (5.7 mW), obj. 100X, red 2400 l/mm, 1 s)

Penetración del láser

Tal y como se describió, la profundidad de penetración depende del coeficiente de absorción. La tabla 3 recoge los valores del coeficiente de absorción (en cm^{-1}), así como la profundidad de penetración del haz (en nm) en los casos del Si y GaAs, para las longitudes de onda de los láseres del equipo Raman utilizado.

λ/nm	325		532		638		785	
	α/cm^{-1}	d_p/nm	α/cm^{-1}	d_p/nm	α/cm^{-1}	d_p/nm	α/cm^{-1}	d_p/nm
Si	$1,24 \cdot 10^6$	8,04	$1,02 \cdot 10^4$	$9,81 \cdot 10^2$	$3,54 \cdot 10^3$	$2,83 \cdot 10^3$	$1,12 \cdot 10^3$	$8,92 \cdot 10^3$
GaAs	$7,35 \cdot 10^5$	13,60	$7,99 \cdot 10^4$	$1,25 \cdot 10^2$	$3,68 \cdot 10^4$	$2,72 \cdot 10^2$	$1,43 \cdot 10^4$	$7,02 \cdot 10^2$

Tabla 3: Valores del coeficiente de absorción y profundidad de penetración en Si y GaAs calculados para las longitudes de onda del equipo Raman

La figura 19a muestra los espectros Raman del Si obtenidos con los cuatro láseres del equipo, utilizando una potencia de excitación similar en todos los casos. La intensidad disminuye con la longitud de onda ya que, aunque aumente el volumen de excitación, la intensidad disminuye en un factor de $1/\lambda^4$. Sin embargo, el espectro ultravioleta no sigue esta tendencia. Para las tres primeras longitudes de onda, en el IR cercano y visible, el coeficiente de absorción del silicio aumenta de forma más o menos lineal en ese rango espectral; sin embargo, en el ultravioleta el coeficiente aumenta de forma muy marcada, por lo que la profundidad de penetración es muy pequeña, lo que explica que se reduzca mucho la señal Raman, ya que esta es proporcional al volumen de excitación.

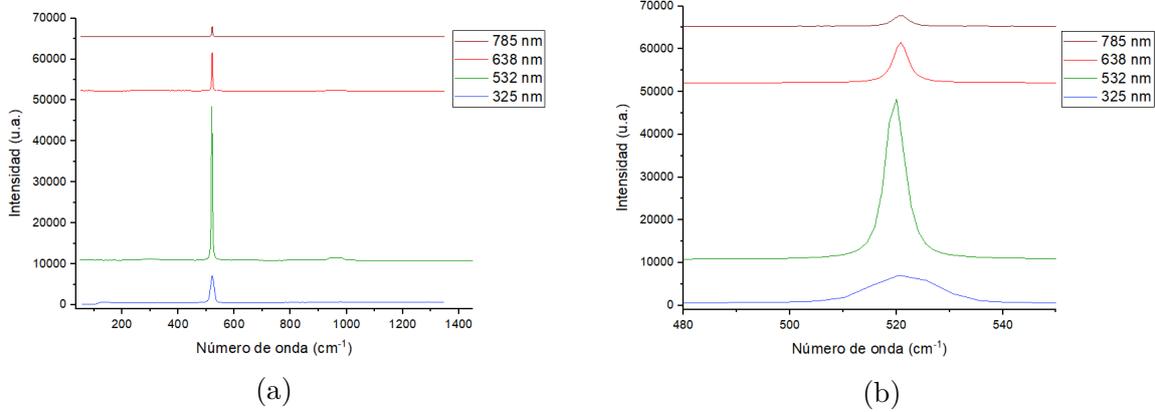


Figura 19: (a) Espectro Raman del Si a varias longitudes de onda (obj. 100X para las long. de onda 532 nm (5,7 mW), 638 nm (5,1 mW) y 785 nm (4,3 mW), 40X para 325 nm (4,9 mW); red 2400 l/mm para las long. de onda 532 nm, 638 y 325 nm, 1800 l/mm para 785 nm), (b) Zoom entre 480 cm^{-1} y 550 cm^{-1}

La figura 24 muestra los espectros Raman del GaAs obtenidos con diferentes longitudes de onda. Puede observarse el mismo efecto que antes, ya que su coeficiente de absorción tiene un comportamiento similar al del silicio. Cabe destacar que no ha sido posible obtener el espectro Raman del GaAs con el láser 785 nm. Esta longitud de onda se encuentra ya muy cercana al gap del material (873 nm), de forma que la cola de la luminiscencia hace que sature el detector, resultando imposible captar el espectro Raman.

Podemos observar cómo, al disminuir la longitud de onda, la ventana espectral es mayor y la resolución espectral disminuye.

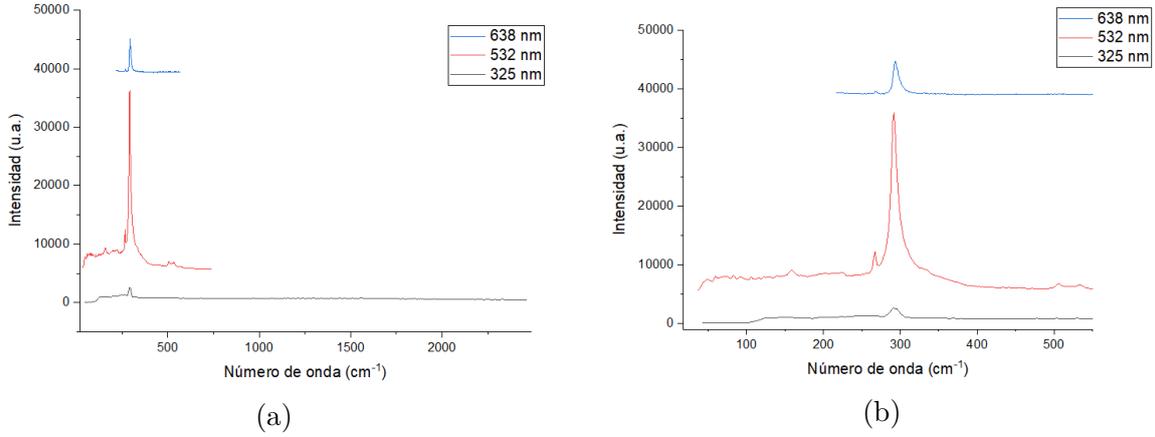


Figura 20: (a) Espectro Raman de GaAs a varias longitudes de onda (obj. 100X para las long. de onda 532 nm (5,7 mW) y 638 nm (5,1 mW), 40X para 325 nm (4,9 mW); red 2400 l/mm), (b) Zoom entre 0 cm^{-1} y 550 cm^{-1}

Reglas de selección (estructura diamante o zinc-blenda)

A la estructura tipo zinc-blenda del GaAs le corresponden los siguientes tensores Raman: [37]

$$LO_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a \\ 0 & a & 0 \end{pmatrix} LO_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 \end{pmatrix} LO_z = \begin{pmatrix} 0 & a & 0 \\ a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (12)$$

donde a es la polarizabilidad Raman. La dirección X hace referencia al plano (100), la Y al (010) y la Z al (001). A partir de estos tensores Raman, las tablas 4 y 5 muestran las reglas de selección para las superficies (100) y (010), en las que los modos permitidos se indican con un tick y los no permitidos con una cruz.

e_i	e_s	Porto	LO	TO
[110]	[110]	$z(y'y)\bar{z}$	√	⊗
[110]	[110]	$z(x'y)\bar{z}$	⊗	⊗
[010]	[010]	$z(y y)\bar{z}$	⊗	⊗
[010]	[100]	$z(y x)z$	√	⊗

Tabla 4: Reglas de selección para el plano (100) [11]

e_i	e_s	Porto	LO	TO
[010]	[010]	$z(y y)\bar{z}$	NO	NO
[010]	[100]	$z(y x)\bar{z}$	NO	SÍ
[100]	[100]	$z(x x)\bar{z}$	NO	NO
[100]	[010]	$z(x y)\bar{z}$	NO	SÍ

Tabla 5: Reglas de selección calculadas para el plano (010) [52]

En la figura 22 se compara el espectro del GaAs en el plano (100) y en el (010) obtenidos con $\lambda = 532 \text{ nm}$, red 2400 l/mm. Se ha multiplicado el espectro del plano (010) por diez para visualizarlo mejor. En el caso del plano (100), se observa muy intenso el modo LO en 292 cm^{-1} tal y como indican las reglas de selección Raman. Sin embargo, se observa también un débil modo TO a 268 cm^{-1} , lo que se debe a la gran apertura numérica del objetivo 100X, lo que significa que en realidad no estamos en una configuración de retrodispersión perfecta. Por su parte, para la superficie (010) observamos ambos modos

TO y LO intensos. El modo TO, sí que está permitido según las reglas de selección, pero la aparición del modo LO puede deberse a la superficie rugosa de la cara (010) analizada (muestra puesta de canto, sin un corte limpio). En los espectros puede observarse también un pico Raman a 157 cm^{-1} , que se corresponde con un modo de segundo orden cuyos fonones son $TA_{1,2}(\Sigma)$, así como picos a 509 cm^{-1} y 536 cm^{-1} que se corresponden con los modos de segundo orden cuyos fonones son $TO_{1,2}(L)$ y $TO_{1,2}(\Gamma)$, respectivamente. El símbolo entre paréntesis indica la zona a la que pertenecen los fonones, $TA_{1,2}$ indica que son fonones acústicos transversales no degenerados. [38]

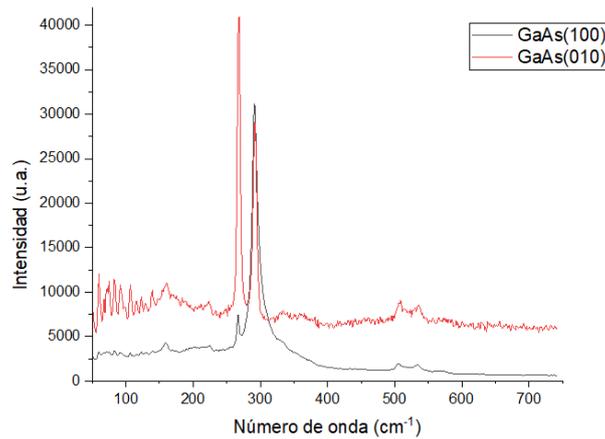


Figura 22: Espectro Raman de GaAs (100) y (110) obtenidos con el láser 532 nm (5,7 mW y 20s), obj. 100X, red 2400 l/mm

Materiales binarios y ternarios

Para ilustrar la aparición de nuevos modos Raman en compuestos ternarios se compara el espectro del GaAs y del AlGaAs (con una concentración del 40 % de Al). En el espectro del AlGaAs aparece un modo LO-tipo GaAs en 284 cm^{-1} y un modo TO-tipo AlAs en 369 cm^{-1} por lo que la concentración de Al será aproximadamente de un 15 % [39]. El pico en 266 cm^{-1} se corresponde con el modo TO-tipo GaAs.

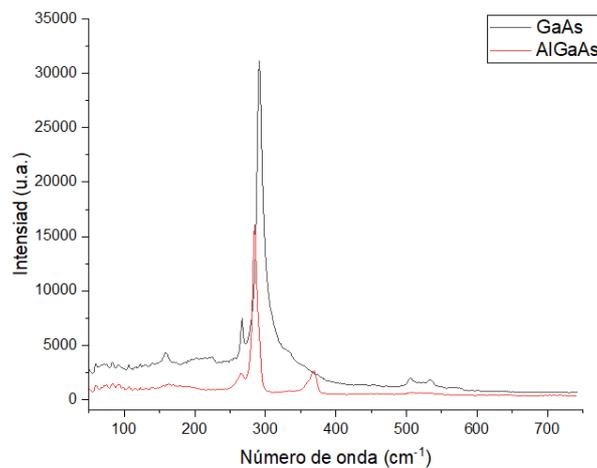


Figura 23: Espectro Raman de GaAs (100) y AlGaAs con láser 532 nm (5,7 mW), obj. 100X, red 2400 l/mm

Dopado en materiales polares

El GaAs es un semiconductor polar, por lo que si está dopado se podrán observar los modos L_+ y L_- . La figura 24 muestra la comparativa entre el espectro Raman de una muestra de GaAs débilmente dopada y una muestra de GaAs fuertemente dopada (en ambos casos tipo n). Para la muestra fuertemente dopada puede observarse el modo L_+ como una banda entre 400 cm^{-1} y 700 cm^{-1} , mientras que el modo L_- debe estar apareciendo superpuesto al modo TO. En el espectro se observan en concreto dos picos, que se corresponden con los modos $\text{TO}+L_-$ y LO. La aparición de los modos TO y LO del GaAs se debe a la zona de vaciamiento de carga de la superficie de la muestra analizada. Se ha multiplicado por x3 el espectro de la muestra dopada para una mejor visualización del mismo.

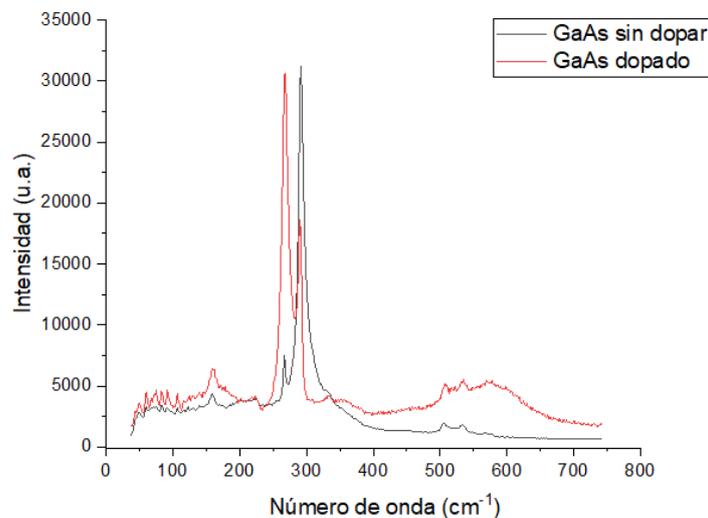


Figura 24: Espectro Raman de GaAs sin dopar y dopado; láser 532 nm (5,7 mW), obj. 100X, red 2400 l/mm

Raman resonante

En la figura 25 se muestra el espectro Raman una capa epitaxial de GaN crecida sobre zafiro, con los láseres 532 nm y 325 nm. El espectro con el láser 325 nm se ha obtenido con una potencia muy baja para no saturar el pico de fotoluminiscencia. Para comparar mejor ambos espectros, se ha multiplicado por x10 el obtenido con el láser 325 nm. En el espectro con λ 532 nm aparecen picos a frecuencias a 144 cm^{-1} , 539 cm^{-1} y a 735 cm^{-1} que se corresponden con $E_2(\text{low})$, $E_2(\text{high})$, $A_1(\text{LO})$ (ver tabla 2), así como un pico adicional a 416 cm^{-1} . Debido a que el láser 532 nm es muy poco absorbido por la muestra de GaN, el láser penetra hasta el sustrato. El pico Raman a 416 cm^{-1} se corresponde justamente con el pico Raman del zafiro. El pico a 1476 cm^{-1} del espectro con el láser 325 nm se corresponde con el modo $2A_1(\text{LO})$.

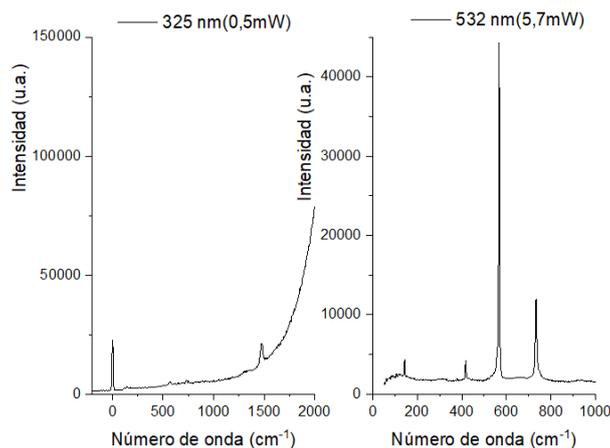


Figura 25: Espectro Raman de GaN con los láseres 325 nm y 532 nm (obj. 100X para 532 nm (5,7 mW), 40X para 325 nm (0,49 mW); red 2400 l/mm)

En la figura 26 se ha ampliado el espectro obtenido con el láser 325 nm entre 100 cm^{-1} y 800 cm^{-1} . Se observa un pico a 736 cm^{-1} , que se corresponde con el modo Raman $A_1(\text{LO})$. Esto es debido a la resonancia con el láser 325 nm, que se encuentra muy próximo al gap del GaN.

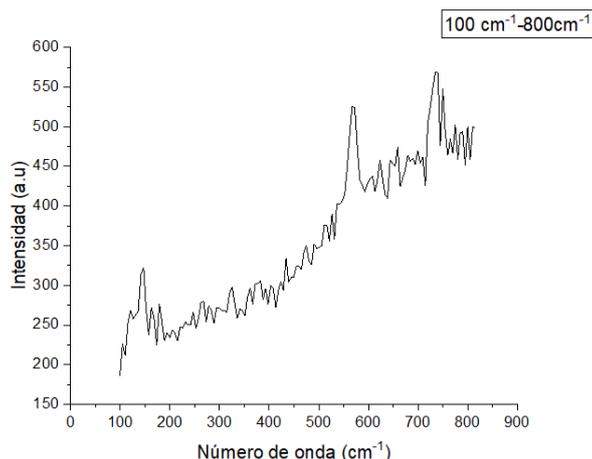


Figura 26: Espectro Raman de GaN a 325 nm en el rango de 100 cm^{-1} a 800 cm^{-1}

Fotoluminiscencia

Dopado

La figura 29 muestra el espectro de PL de las muestras de GaAs débilmente dopada y fuertemente dopada (ambas tipo n). El pico de PL se corresponde con las transiciones banda a banda. Como se puede observar, la forma del espectro de PL del GaAs no dopado es muy asimétrica, mostrando un corte en los valores de longitudes de onda grandes (bajas energías), debido al gap de energías prohibidas, mientras que está ensanchado en la zona de bajas longitudes de onda (altas energías) debido a niveles energéticos por encima de la banda de conducción. Para la muestra fuertemente dopada, la intensidad de luminiscencia es varios órdenes de magnitud superior (nótese que se ha obtenido con una potencia 1000 veces menor); además, el espectro de PL se desplaza hacia bajas longitudes de onda (altas

energías), debido a la fuerte degeneración por el dopado. El efecto del dopado provoca además una forma mucho más simétrica ahora.

Se ha ampliado también la zona de bajas longitudes de onda, figura 27b, lo que nos permite observar los picos Raman (próximos a la longitud de onda de excitación). Como puede observarse experimentalmente, la intensidad del espectro Raman es varios órdenes de magnitud menor que la luminiscencia. Más aún, la elevada luminiscencia de la muestra de GaAs dopada dificulta incluso la observación de los picos Raman.

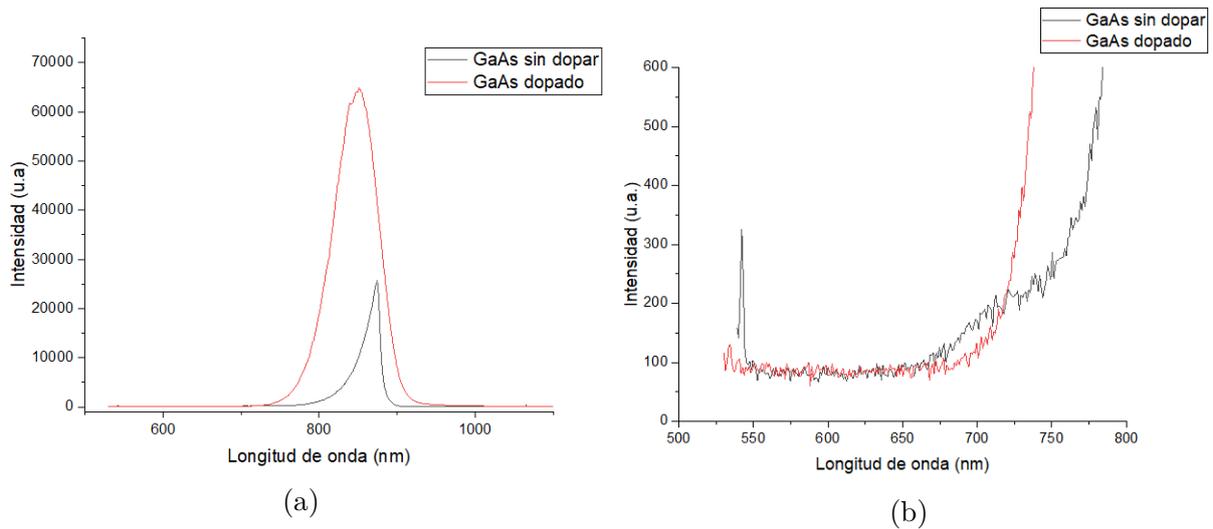


Figura 27: (a) Espectro PL de GaAs dopado (5,7 mW y 0,5 s) y sin dopar (5,7 μ W y 0,5 s) obtenido con el láser 532 nm, obj. 100X, red 150 l/mm., (b) Zoom entre 500 nm y 800 nm

Gap del material

La figura 28 muestra los espectros de PL de la muestra de GaAs y AlGaAs ([Al] = 40%) obtenidos con el láser 532 nm, red 150 l/mm. Podemos observar claramente el desplazamiento del pico (banda a banda) en el caso del AlGaAs, respecto del GaAs, debido al aumento del gap por la incorporación de Al. La posición del pico de luminiscencia nos daría una estimación del contenido de Al de la muestra.

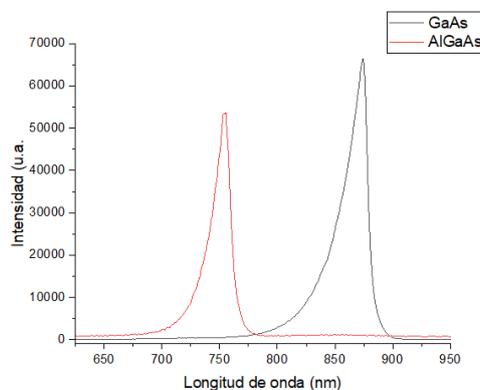


Figura 28: Espectro PL de GaAs (5,7 mW y 0,5 s) y AlGaAs (5,7 μ W y 1 s) obtenidos con el láser 532 nm, red 150 l/mm. Espectro de AlGaAs multiplicado por diez.

Penetración del láser y difusión de portadores

La figura 29 muestra los espectros de PL del GaAs obtenidos con los cuatro láseres del equipo. La línea roja indica la longitud de onda del láser en cada caso. Como ya se describió, el coeficiente de absorción en el caso del GaAs varía de forma casi lineal para todas las longitudes de onda utilizadas (menos para el ultravioleta) y la profundidad de penetración aumenta de unas decenas de nm para el láser 325 nm, hasta miles de nm para el láser 785 nm. En el caso del láser 325 nm, el elevado valor del coeficiente de absorción da lugar a una profundidad de penetración muy pequeña. El espectro de PL tiene en este caso una intensidad muy pequeña (nótese que se ha utilizado una potencia muy elevada, 15 mW, y un tiempo de adquisición de 1 s). Puede observarse además una emisión de luminiscencia con varias emisiones (ver figura 30), lo que en principio podría asociarse a transiciones asociadas a donores y/o aceptores, aunque se precisa un análisis más detallado. Cabría suponer que esta diferencia está relacionado con el hecho de estar analizando en este caso un espesor muy pequeño de la muestra (aproximadamente 8 nm, ver tabla 5), correspondiente con la capa más superficial. Para el láser 785 nm, con una penetración mucho mayor, hemos tenido que disminuir mucho el tiempo de adquisición (manteniendo aproximadamente la potencia).

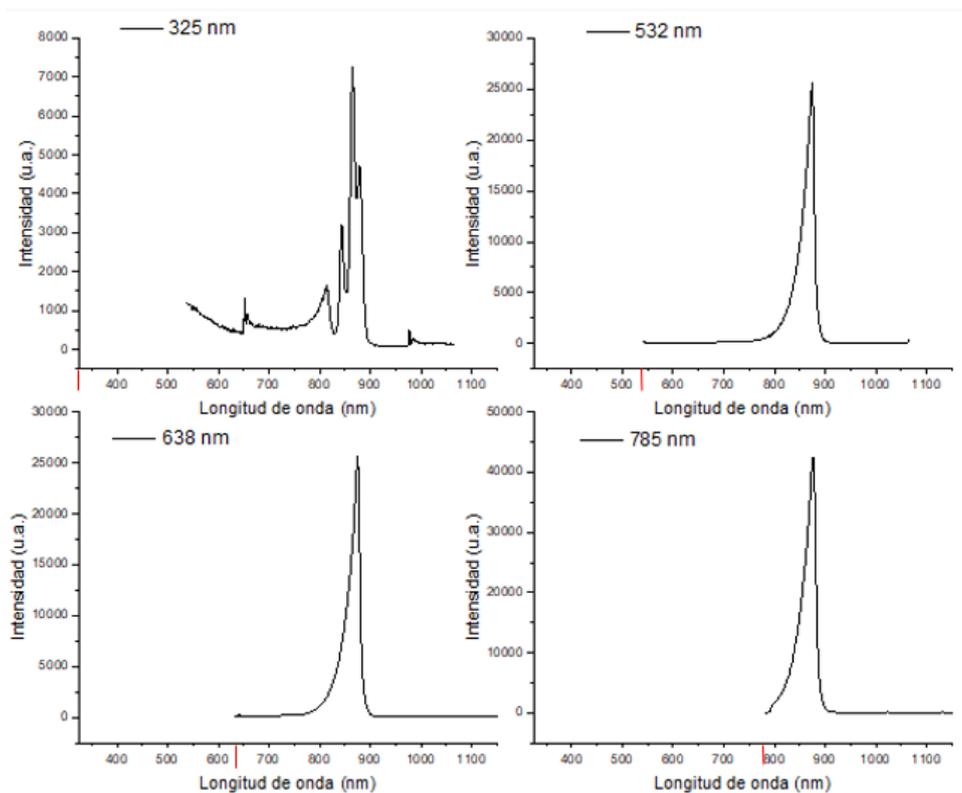


Figura 29: Espectro de PL de GaAs con el láser 325nm (15 mW y 1 s), obj. 40X, y con los láseres 532 nm (0,57 mW y 0,5 s), 638 nm (0,41 mW y 0,5 s) y 785 nm (0,39 mW y 0,01 s), obj. 100X, red 150 l/mm.

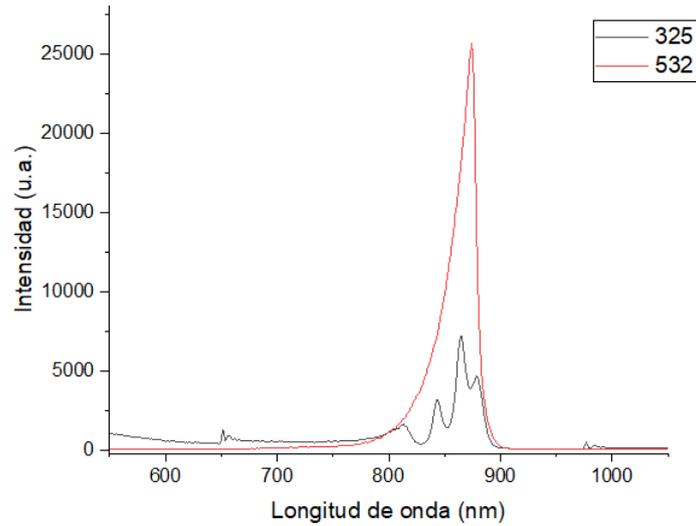


Figura 30: Espectro de PL de GaAs con el láser 325nm (15 mW y 1 s), obj. 40X, y con el láser 532 nm (0,57 mW y 0,5 s) (obj. 100X), red 150 l/mm.

Gap del material y λ de excitación

La figura 31 muestra el espectro de PL del GaN. Debido a su elevado gap de 3.4 eV (365 nm), sólo es posible observar la emisión banda a banda si excitamos con un láser con una energía mayor (long. de onda menor), lo que podemos realizar también con este equipo usando el láser 325 nm. Puede observarse una emisión intensa a 362 nm, que se corresponde con las transiciones banda a banda.

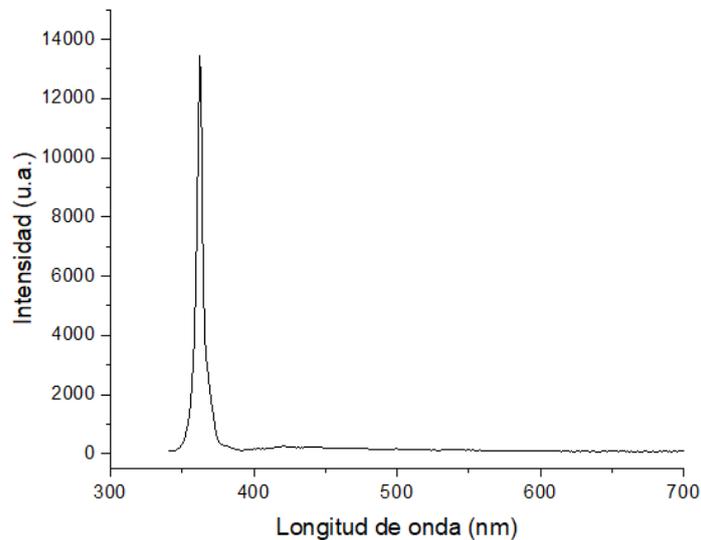


Figura 31: Espectro PL de GaN obtenido con el láser 325 nm (0,15 mW y 0,1 s), obj. 40X, red 150 l/mm.

3. Óxidos de banda ancha

3.1. Familia del óxido de zinc

3.1.1. Óxido de zinc (ZnO)

El ZnO es un óxido semiconductor de estructura hexagonal tipo wurtzita con parámetros de red $a = b = 0,325$ nm y $c = 0,521$ nm a temperatura ambiente, ver figura 15, aunque durante el crecimiento o al estar sometido a tensiones puede presentar una estructura tipo zinc-blenda. [30] El oxígeno y el zinc forman enlaces muy cortos y energéticos, lo que dotan al ZnO de un punto de fusión muy alto, a 1975°C ; además, son elementos muy electronegativos dotando al ZnO de reactividad a altas temperaturas. Su bajo coste, no toxicidad y su resistencia a la radiación hacen que sea un material más competitivo que el SiC o el diamante. Una técnica de crecimiento habitual para este semiconductor es el crecimiento hidrotermal. Los cristales que se analizarán en el siguiente capítulo han sido crecidos mediante esta técnica.

Respecto a sus propiedades ópticas, su gap de 3,37 eV permite su uso en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos en el rango ultravioleta. Tiene un gap muy similar al GaN (3,39 eV), y parámetros de red similares, por lo que es posible usar el ZnO como sustrato para capas epitaxiales de GaN y viceversa. [28]

Al tener la misma estructura que el GaN, presenta los mismos modos de vibración, cuyos números de onda (tabla 6) vendrán dados por su relación de dispersión (figura 32).

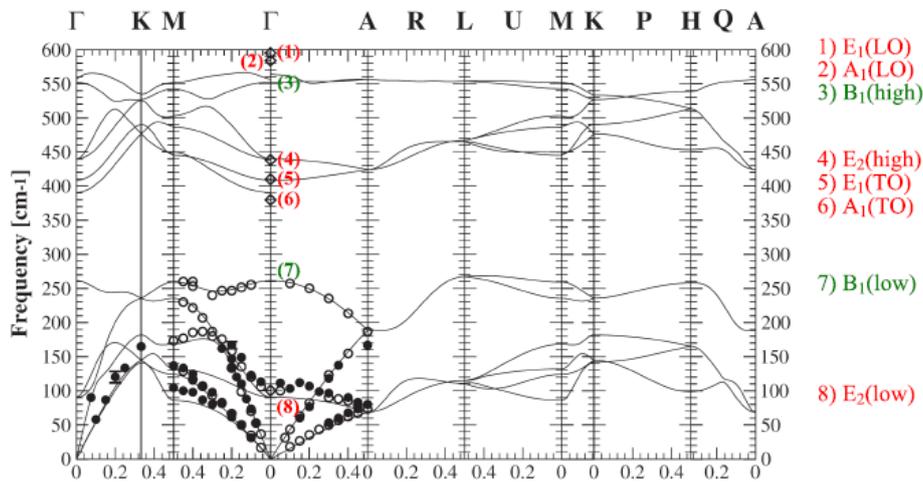


Figura 32: Relación de dispersión del ZnO [30]

q/cm^{-1} en Γ	A1(LO)	A1(TO)	E1(LO)	E1(TO)	E2(low)	E2(high)
ZnO	574	378	590	561	99	438

Tabla 6: Número de onda de los modos Raman en el centro de zona para el ZnO

La simetría de la estructura wurtzita da lugar a los siguientes tensores Raman y reglas de selección:

$$E_1(LO_x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & a \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix} E_1(LO_y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix} A_1(LO_z) = \begin{pmatrix} a' & 0 & 0 \\ 0 & a' & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$$

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

Porto	E ₂	A ₁ (LO)	A ₁ (TO)	E ₁ (LO)	E ₁ (TO)
z (x x) \bar{z}	√	√	⊗	⊗	⊗
z (x y) \bar{z}	√	⊗	⊗	⊗	⊗
x (y y) \bar{x}	√	⊗	√	⊗	⊗
x (z y) \bar{x}	⊗	⊗	⊗	⊗	√
x (z y) \bar{y}	⊗	⊗	⊗	√	√

Tabla 7: Reglas de selección para estructura wurtzita

Otra característica que hace tan interesante al ZnO es la posibilidad de modificar su gap a partir de aleaciones. Si bien puede reducirse desde los 3,3 eV hasta los 2,9 eV al sustituirse el Zn por Cd hasta una concentración de cadmio del 8% [40], también puede aumentarse mediante la incorporación de Mg. Este aspecto se detallará en la sección 4.1.2.

3.1.2. Óxido de zinc-magnesio (MgZnO)

El Mg_xZn_{1-x}O es una aleación de ZnO (estructura wurtzita) y MgO (estructura cúbica f.c.c), que conserva la estructura del ZnO a bajas concentraciones de Mg y cuyo gap puede aumentarse desde los 3,37 a los 7,8 eV al sustituir zinc por magnesio (el MgO tiene un gap de 7,8 eV). [41] Gracias a esa variación del gap, puede actuar como barrera en pozos cuánticos de ZnO.

El gran inconveniente que presenta este semiconductor se debe a la diferencia entre los parámetros de red del MgO y del ZnO, lo que dificulta el crecimiento de MgZnO sobre un sustrato de ZnO. Como consecuencia, el crecimiento del MgZnO con estructura wurtzita presenta un límite superior en la concentración Mg de 37%, mientras que en el caso del MgZnO con estructura cúbica la concentración mínima de Mg es de un 62%, figura 33a. Si se supera cualquiera de los dos límites el MgZnO tiende a separarse en una mezcla de ZnO wurtzita y MgO cúbico durante el crecimiento. Por ello, inicialmente no se podía conseguir un gap entre 4,28 a 5,4 eV, que sin embargo se pudo obtener mediante un crecimiento cuasihomoepitaxial. Al ser un compuesto ternario, también se debe considerar la relación de dispersión del MgO, ver figura 33b, cuyas frecuencias son 723 cm⁻¹ para el modo LO y 393 cm⁻¹ para el modo TO [42].

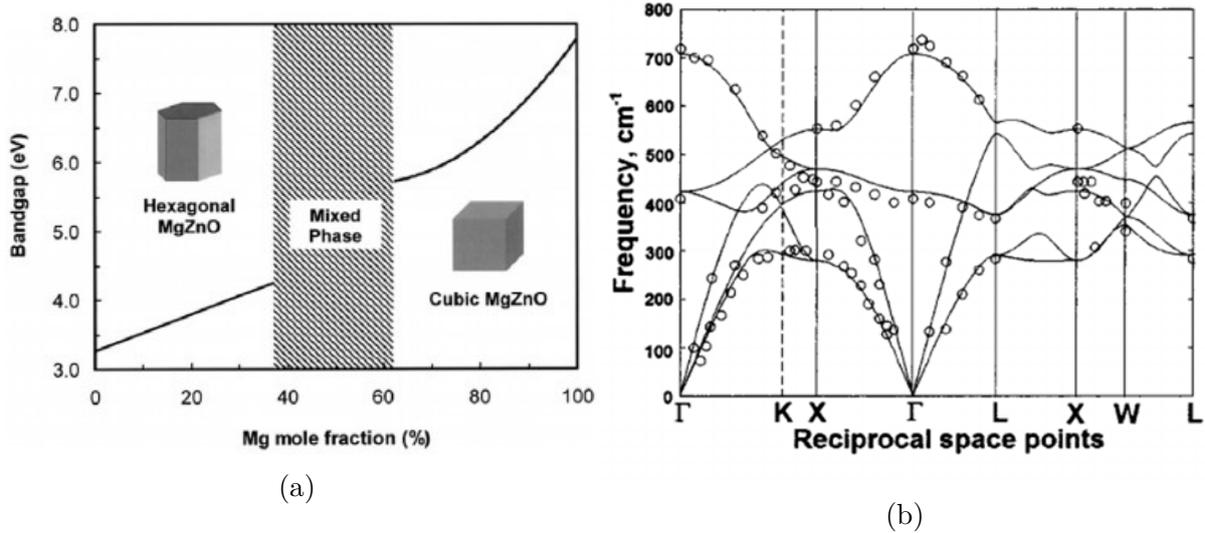


Figura 33: (a) Segregación de fases en el MgZnO, (b) Relación de dispersión del MgO [43]

3.2. Óxido de galio (Ga₂O₃)

Como se mencionó previamente, el Ga₂O₃ es el semiconductor de gap ultra grande más investigado actualmente gracias a los avances en las técnicas de crecimiento que han permitido la obtención de cristales y capas epitaxiales de buena calidad. Posee varias características a destacar, como un campo de ruptura muy elevado (8 MV/cm), lo que favorece su uso en electrónica de alta potencia, la gran precisión en el dopado tipo n, así como un gap mayor a 4 eV, convirtiéndolo en un candidato para la fabricación de dispositivos en el ultravioleta. Sus mayores limitaciones son su baja movilidad de portadores y su baja conductividad térmica que puede provocar el sobrecalentamiento del dispositivo si el calor no es disipado.

A diferencia de los casos anteriores, el óxido de galio puede formar varias estructuras diferentes (polimorfismos) bajo distintas condiciones de presión y temperatura. En concreto presenta seis polimorfismos: β (monoclínica), α (corindón), γ (espinela), δ (bixbyíta), ε (hexagonal), κ (ortorrómbica). La tabla 8 los parámetros de red de los polimorfismos del Ga₂O₃ y la figura 34 muestra sus correspondientes estructuras. [44]

Polymorph	System	Space Group	Lattice Parameters
α	hexagonal	R $\bar{3}c$	$a = b = 4.98\text{--}5.04 \text{ \AA}, c = 13.4\text{--}13.6 \text{ \AA},$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
β	monoclinic	C2/m	$a = 12.12\text{--}12.34 \text{ \AA}, b = 3.03\text{--}3.04 \text{ \AA}, c = 5.80\text{--}5.87 \text{ \AA},$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 103.8^\circ$
γ	cubic	Fd $\bar{3}m$	$a = b = c = 8.24\text{--}8.30 \text{ \AA},$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
δ	cubic	Ia $\bar{3}$	$a = b = c = 9.40\text{--}10.1 \text{ \AA},$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ε	hexagonal	P63mc	$a = 5.06\text{--}5.12 \text{ \AA}, b = 8.69\text{--}8.79 \text{ \AA}, c = 9.3\text{--}9.4 \text{ \AA},$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
κ	orthorhombic	Pna2 ₁	$a = 5.05 \text{ \AA}, b = 8.69 \text{ \AA}, c = 9.27 \text{ \AA},$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabla 8: Estructura cristalográfica de los polimorfismos del Ga₂O₃ [45]

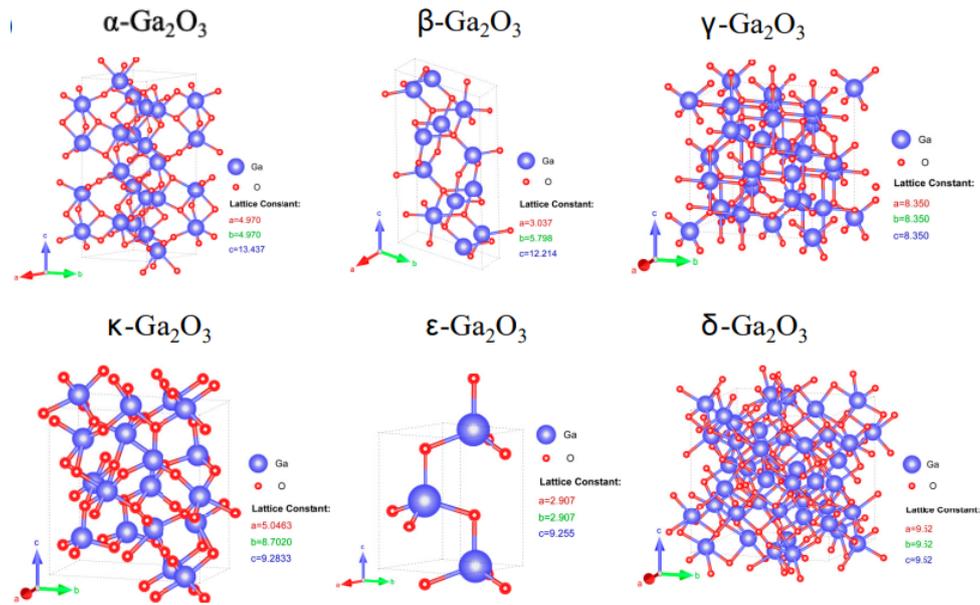


Figura 34: Polimorfismos del Ga_2O_3 [45]

De estos polimorfismos, la fase beta es la más estudiada ya que es la más termodinámicamente estable, mientras que el resto se convierten en la fase β a determinadas temperaturas como puede verse en la figura 35a.

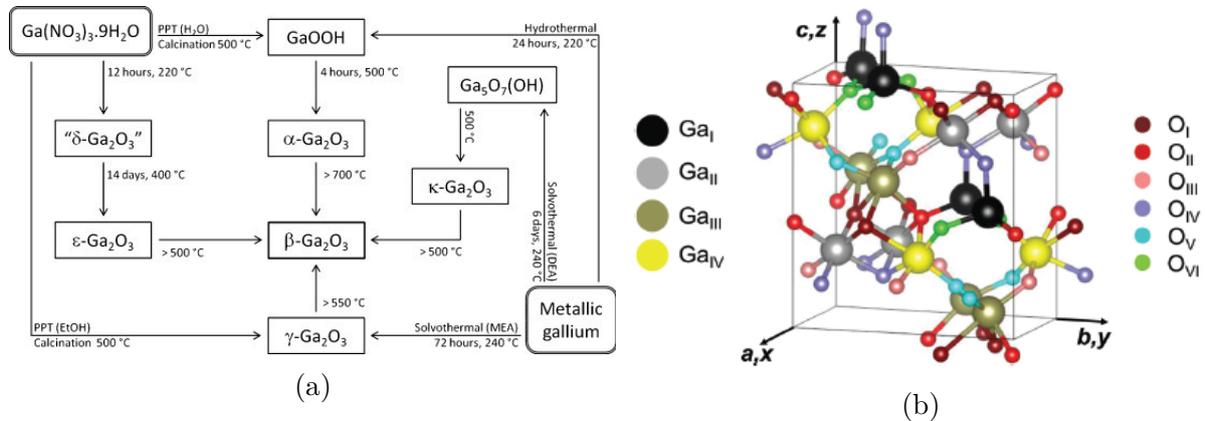


Figura 35: (a) Cambios de fase del Ga_2O_3 [44], (b) Estructura ortorrómbica κ del Ga_2O_3 [47]

La fase ortorrómbica κ es la siguiente fase más estable. Las muestras estudiadas en este trabajo tienen esta estructura. La fase κ ha sido a menudo confundida con la ϵ . De hecho, a la fase ϵ se le asociaba inicialmente una estructura ortorrómbica, aunque finalmente se ha logrado distinguir ambas estructuras mediante difracción de rayos X. [46] Si la resolución espacial de la técnica de análisis es mayor que el tamaño de los dominios (en este caso, regiones con simetría ortorrómbica) es posible confundir la estructura ortorrómbica con una estructura desordenada de simetría hexagonal ya que los dominios rotados 120° unos respecto de otros forman un patrón pseudo-hexagonal. Debido a que la fase ϵ tiene seis átomos de galio por área mientras que la fase κ tiene cuatro átomos, en el crecimiento epitaxial del Ga_2O_3 la fase resultante dependerá de la cantidad de galio incorporado o de

la tasa de crecimiento. [46]

La estructura ortorrómbica está formada por átomos de Ga rodeados por átomos de O formando tetraedros (Ga_I), y otros átomos de O formando octaédros (Ga_{II} , Ga_{III} , Ga_{IV}), ver figura 35b. [47] Las capas de galio octaédricas se intercalan con capas octaédricas y tetraédricas y separadas por capas de oxígeno paralelas al plano (001). [44] Debido a que la fase κ tiene cuarenta átomos por celdilla, y teniendo en cuenta su simetría, hay 117 fonones ópticos cuyas frecuencias pueden verse en la ref [47].

Esta estructura presenta los siguientes tensores Raman y reglas de selección:

$$A_1(z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} A_2 = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} B_1(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix} B_2(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \quad (13)$$

Plane	Polarization $\vec{k}_i(\vec{e}_i\vec{e}_s)\vec{k}_s$	Allowed modes
(100)	$a(bb)\bar{a}$, $a(cc)\bar{a}$ $a(bc)\bar{a}$, $a(cb)\bar{a}$	$A_1(\text{TO})$ $B_2(\text{TO})$
(010)	$b(aa)\bar{b}$, $b(cc)\bar{b}$ $b(ac)\bar{b}$, $b(ca)\bar{b}$	$A_1(\text{TO})$ $B_1(\text{TO})$
(001)	$c(aa)\bar{c}$, $c(bb)\bar{c}$ $c(ab)\bar{c}$, $c(ba)\bar{c}$	$A_1(\text{LO})$ A_2

Tabla 9: Reglas de selección del $\text{Ga}_2\text{O}_3(\kappa)$ [47]

La fase ortorrómbica κ es también interesante, debido a que tiene una mayor simetría y mejores condiciones de crecimiento epitaxial que la fase β , su bandgap es ligeramente mayor (4,91-5,04 eV) (frente a 4,8 eV de la β). Además, es un material ferroeléctrico con polarización espontánea en el eje c, que puede usarse para fabricar transistores de efecto de campo con heteroestructuras. [47]

4. Resultados y discusión

4.1. ZnO y MgZnO

La tabla 10 muestra el listado de muestras de ZnO y MgZnO analizadas. Se trata en todos los casos de cristales crecidos por el método hidrotermal [28]. Varios de ellos son pedazos pequeños de cristales, bastante inhomogéneos y sin caras pulidas. En concreto, se han analizado cuatro cristales de ZnO (no dopados y dopados con diferentes elementos), así como dos cristales de MgZnO. Teniendo en cuenta las reglas de selección, el espectro Raman depende fuertemente de la cara estudiada, ver tabla 7. En este sentido, y dado lo irregular de algunas de las caras de los cristales estudiados, no ha sido posible hacer un estudio detallado y reproducible de todas las orientaciones. Se muestran en la figura 36a los espectros de las muestras ZnO 92, ZnO 32 y ZnO 82, donde de acuerdo a los modos Raman observados estaríamos analizando una misma orientación cristalográfica, y por otra parte, en la figura 36b, los espectros tomados en otra tanda de medidas de las

muestras ZnO 92, ZnO 96, MgZnO 76 y MgZnO 88, donde estaríamos también analizado una misma orientación cristalográfica, diferente al caso anterior.

Muestra	ZnO 92	ZnO 32	ZnO 96	ZnO 82	MgZnO 76	MgZnO 88
Dopado	No	Hierro	Indio	Galio	No	No

Tabla 10: Muestras de ZnO y MgZnO.

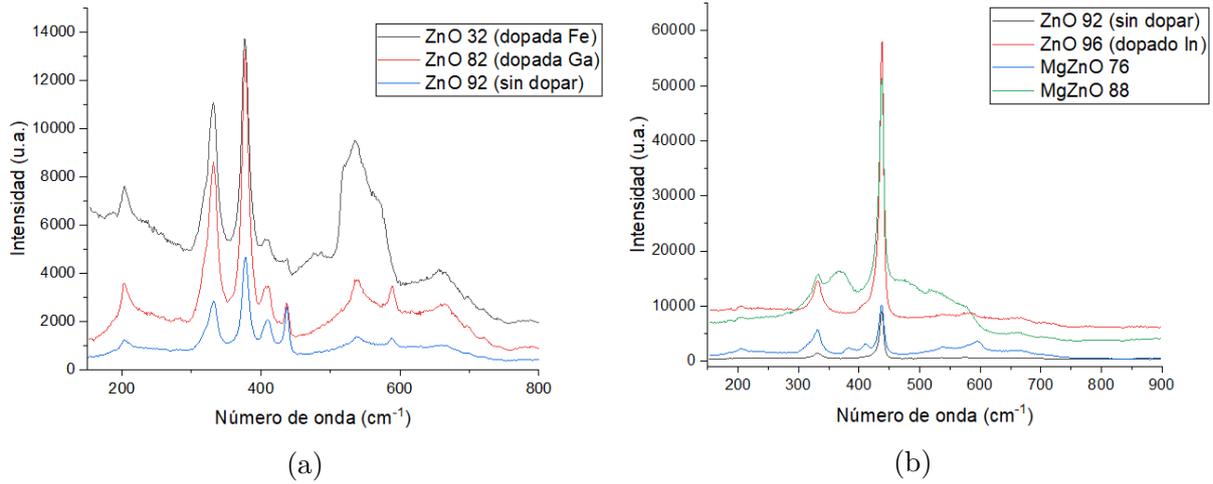


Figura 36: (a) Espectro Raman de las muestras de ZnO 92, 32 y 82 (láser 532 nm, obj. 100X, red 2400 l/mm), (b) Espectro Raman de las muestras de ZnO 92 y 96 y de las muestras de MgZnO 76 y 88 (láser 532 nm, obj. 100X, red 2400 l/mm)

Tal y como se observa en la figura 36a, las tres muestras de ZnO presentan modos Raman comunes a 203 cm^{-1} , 331 cm^{-1} , 377 cm^{-1} , 410 cm^{-1} y 666 cm^{-1} , que se adscriben a los modos A_1 ($2TA(L,M)$), $E_2^{high} + E_2^{low}$ (Γ), A_1 ($TO(\Gamma)$), E_1 ($TO(\Gamma)$) y $E_1 + E_2$ ($TA+LO(L,M)$), respectivamente. [48] Por otra parte, en la región entre 450 cm^{-1} y 600 cm^{-1} hay importantes variaciones en el espectro de las tres muestras, principalmente en la muestra 32. Podemos, a falta de un análisis más detallado, atribuir estas variaciones al efecto del dopado con Ga y Fe de estas dos muestras. En concreto, el dopado con Fe parece introducir cambios notables en la estructura cristalina. Por otra parte, la figura 36b pone de manifiesto que las muestras de MgZnO presentan modos diferenciados respecto a las muestras de ZnO. En concreto, la muestra MgZnO 76 presenta dos picos a 382 y 410 cm^{-1} , y la muestra MgZnO 88 presenta una banda ancha a 370 cm^{-1} . La presencia de una banda tan ancha en la muestra MgZnO 88 podría ser indicativa de bastante desorden en esta muestra.

Teniendo en cuenta el cambio de los espectros Raman con la orientación cristalina de la muestra, se analizaron con más detalle las muestras de ZnO 92 y 82. Las figuras 37a y 37b muestran los espectros Raman de cada una de ellas por separado, cambiando la cara analizada. En el caso de la muestra 82, se obtuvieron espectros en tres caras diferentes (denotadas aquí por orientaciones 1, 2 y 3). Los picos comunes a todas las orientaciones son los picos a 99 cm^{-1} (E_2 (low)), 202 cm^{-1} , 332 cm^{-1} , 379 cm^{-1} (A_1 (TO)), 410 cm^{-1} y a 439 cm^{-1} (E_2 (high)). Las orientaciones 1 y 2 tienen además en común los picos a 537 cm^{-1} y a 590 cm^{-1} (E_1 (LO)). La figura 37b muestra los espectros obtenidos en dos

caras diferentes en la muestra ZnO 92. La primera orientación presenta picos a 99 cm^{-1} (E_2 (low)), 202 cm^{-1} , 332 cm^{-1} y a 439 cm^{-1} (E_2 (high)). En este caso, en la segunda orientación observamos bastantes zonas que daban la sensación de microcristales. Los picos Raman en el primer punto se encuentran a 99 cm^{-1} (E_2 (low)), 202 cm^{-1} , 332 cm^{-1} , 377 cm^{-1} (A_1 (TO)), 410 cm^{-1} , 439 cm^{-1} (E_2 (high)), 540 cm^{-1} y en 590 cm^{-1} (E_1 (LO)), es decir, tiene los mismos picos que la muestra 82 de ZnO, mientras que en el segundo punto, los picos están a 99 cm^{-1} (E_2 (low)), 358 cm^{-1} , 439 cm^{-1} (E_2 (high)), 526 cm^{-1} y en 624 cm^{-1} (E_1 (LO)). El espectro obtenido en en los microcristales pone de manifiesto un cambio sustancial del tipo de compuesto formado en esas zonas.

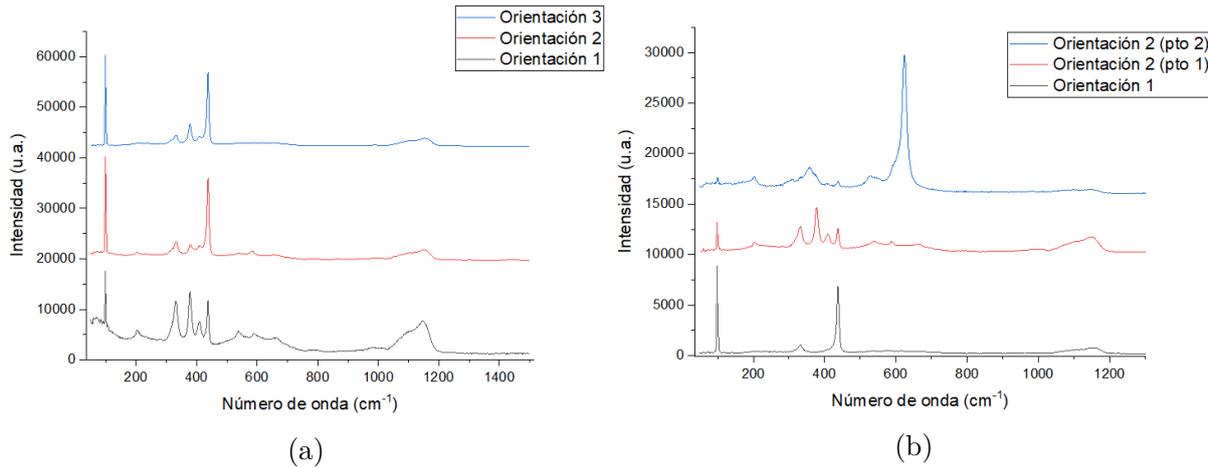


Figura 37: (a) Espectro Raman de la muestra 82 de ZnO con el láser 532 nm, obj. 100X, red 2400 l/mm en tres orientaciones diferentes, (b) Espectro Raman de la muestra 92 de ZnO con el láser 532 nm, obj. 100X, red 2400 l/mm en dos orientaciones diferentes; en una orientación se han estudiado dos puntos distintos

Las figuras 38a y 38b muestran los espectros de PL obtenidos en las muestras analizadas. La figura 38a muestra los espectros de PL en las cuatro muestras de ZnO. Los espectros muestran una emisión banda a banda, situada a 375 nm en las muestras 92 y 32, y a 377 nm en las muestras 96 y 82, así como emisiones de defectos entre 400 y 800 nm . En concreto, la muestra 92 presenta una débil emisión a 540 nm , la muestra 96 presenta una banda muy intensa a 544 nm , la muestra 82 presenta una emisión muy intensa a 515 nm , y la muestra 32 presenta una banda muy intensa a 412 nm y bandas menos intensas entre 450 y 600 nm y entre 650 y 800 nm . La relación entre la emisión banda a banda (BB) y las bandas de defectos (BD) cambia de forma notoria de unas muestras a otras. La muestra 92 (sin dopar) presenta una ratio I_{BB}/I_{BD} muy alta. En las otras tres muestras, la ratio es menor que 1, poniendo de manifiesto la introducción de niveles de defectos en la banda prohibida de energías debido al dopado. Cabe destacar que la muestra 32 (dopada Fe) presenta una emisión por encima del gap del ZnO, que se debe analizar con más detalle (esta muestra presentaba un espectro Raman notoriamente diferente a la muestra 92, sin dopar). La figura 38b muestra los espectros de PL de las muestras de MgZnO comparados con la muestra ZnO 92 (sin dopar). Las tres muestras presentan las emisiones banda a banda y una banda asociada a defectos, en los tres casos centrada en 536 nm . La muestra MgZnO 76 presenta un pequeño desplazamiento de la emisión banda a banda, que debemos asociar a la presencia de una pequeña cantidad de Mg en el ternario. La ratio I_{BB}/I_{BD} disminuye respecto a la muestra ZnO 92, lo que parece indicar la presencia de defectos debido a la incorporación del Mg en la estructura. Por otra parte,

la muestra MgZnO 88 presenta un comportamiento bastante diferente. Sigue presentando la emisión banda a banda a 378 nm, pero presenta adicionalmente una emisión a mayor energía, a 350 nm. La observación de ambas bandas de forma simultánea pondría de manifiesto una mezcla de ambos compuestos, ZnO y MgZnO, lo que indicaría un cristal de baja calidad. Esta observación cuadra con la banda Raman muy ancha observada a aprox. 370 cm^{-1} .

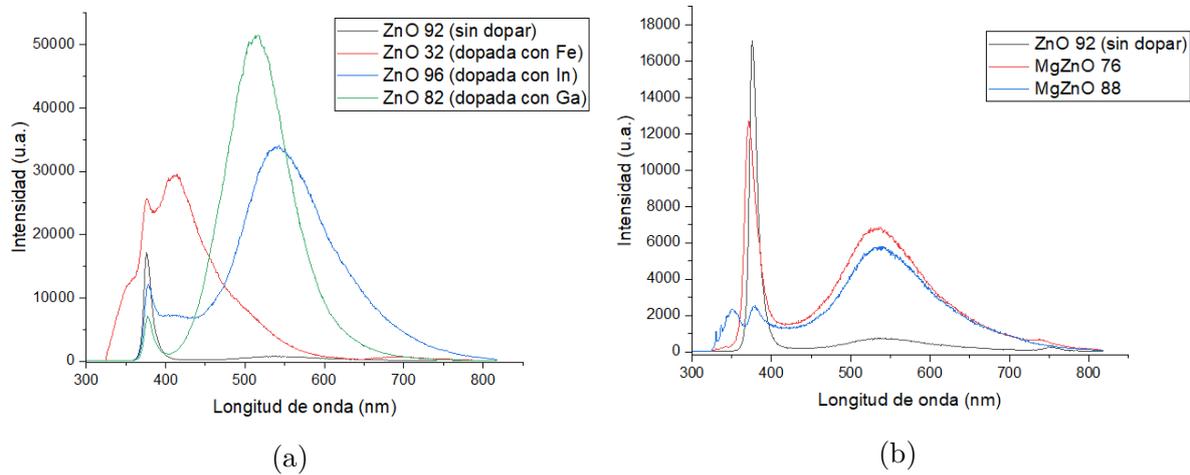


Figura 38: (a) Espectro de PL de muestras de ZnO (láser 325 nm, obj. 40X, red 150 l/mm), (b) Espectro de PL de muestras de MgZnO y de la muestra ZnO 92 (sin dopar) (láser 325 nm, obj. 40X, red 150 l/mm),

Los resultados presentados pretenden simplemente mostrar la potencialidad de las técnicas Raman y PL para el estudio de estos semiconductores de gap grande, siendo necesario un análisis mucho más detallado de los espectros Raman y PL. Sería además necesario un análisis de PL a baja temperatura, así como análisis complementarios con otras técnicas de caracterización.

4.2. Ga_2O_3

Las muestras estudiadas son capas epitaxiales de Ga_2O_3 crecidas sobre un sustrato de zafiro mediante la técnica *Metal Organic Chemical Vapour Deposition* (MOCVD). La tabla 11 muestra los espesores de las distintas muestras analizadas; se indican también otros parámetros del crecimiento.

Muestra (#)	Espesor (μm)	T (K)	P (mbar)	Tiempo (min)	Gas portador	P_{TMGa}	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{TMGa}$	SiH_4 flow (sccm)
425	6	610	60	320	H_2	$2,43 \cdot 10^{-5}$	$9,49 \cdot 10^{-5}$	349	0
426	1	610	60	60	H_2	$9,49 \cdot 10^{-5}$	$3,31 \cdot 10^{-2}$	349	0,005
430	1	610	60	60	H_2	$9,49 \cdot 10^{-5}$	$3,31 \cdot 10^{-2}$	349	0,0125
431	0,9	610	60	60	H_2	$9,49 \cdot 10^{-5}$	$3,31 \cdot 10^{-2}$	350	0,025
348	0,8	610	75	120	N_2	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$3,87 \cdot 10^{-2}$	233	0,0125
342	0,45	600	80	120	N_2	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-2}$	218	0,005

Tabla 11: Muestras de Ga_2O_3 . Espesor y parámetros de crecimiento.

La figura 39 muestra los espectros Raman obtenidos en cada una de las capas, utilizando el láser 532 nm, obj. 100X, red 2400 l/mm. Se muestra además, de forma comparativa, el espectro Raman del zafiro. Debido al pequeño espesor de las capas de Ga_2O_3 analizadas,

su ancho gap, y la longitud de onda utilizada, cabía esperar que el láser atravesase toda la capa y llegase hasta el sustrato. Además, debido al pequeño espesor de las capas y su alta transparencia, el láser apenas es absorbido, y para las capas de menor espesor no tenemos apenas señal Raman de la capa de Ga_2O_3 . En el caso de las capas con espesores de $1 \mu\text{m}$ y $6 \mu\text{m}$, el espectro Raman muestra ya picos intensos que podemos atribuir a la capa de Ga_2O_3 .

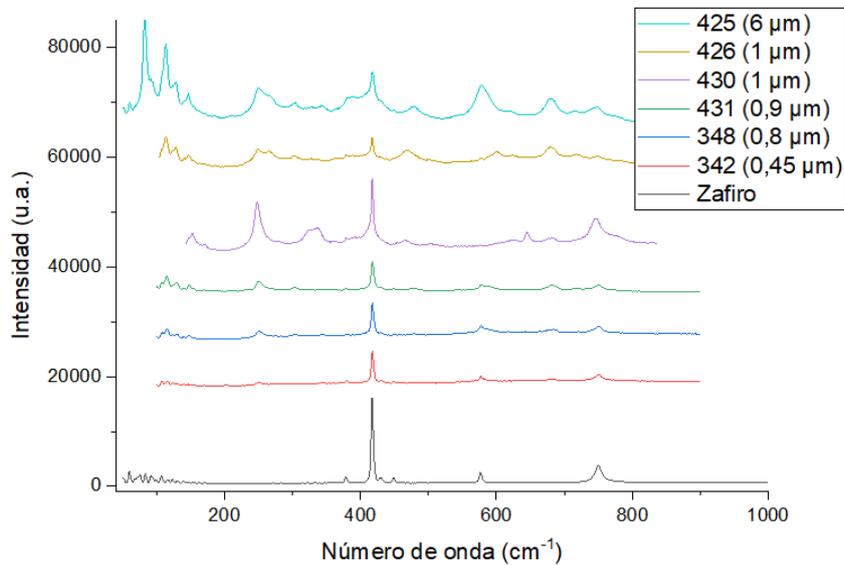


Figura 39: Espectro Raman de las muestras 425 (18 mW y 30 s), 426 (28 mW y 30 s), 430 (28 mW y 30 s), 431 (23 mW y 20 s), 348 (23 mW y 20 s), 342 (23 mW y 20 s) de Ga_2O_3 y zafiro (28 mW y 30 s), obtenidos con el láser 532 nm, obj. 100X, red 2400 l/mm

La tabla 12 muestra los picos Raman observados en cada muestra, así como en el zafiro. Claramente, los picos Raman a 378 cm^{-1} , 417 cm^{-1} , 430 cm^{-1} , 448 cm^{-1} , 577 cm^{-1} y 749 cm^{-1} , corresponden con picos del zafiro. El resto de picos se deben asociar a picos Raman de las capas de Ga_2O_3 . Salvo los picos Raman a 152 cm^{-1} , 265 cm^{-1} , 479 cm^{-1} , 577 cm^{-1} , 680 cm^{-1} que no han podido asignarse a ningún modo comparándolos con los picos experimentales de la ref 47, los picos Raman a 82 cm^{-1} , 113 cm^{-1} , 128 cm^{-1} , 146 cm^{-1} , 148 cm^{-1} , 303 cm^{-1} , 468 cm^{-1} , 645 cm^{-1} y 717 cm^{-1} se corresponden al modo A_1 para la fase κ .

Frecuencia (cm^{-1}) /Muestra	82	113	128	146	152	248	265	303	378	417	430	448	468	479	577	645	680	717	749
425	sí	sí	sí	sí	NO	sí	NO	sí	sí	sí	sí	sí	NO	sí	sí	NO	sí	NO	sí
426	NO	sí	sí	sí	NO	sí	NO	sí	NO	sí	sí	sí							
430	-	-	-	NO	sí	sí	NO	NO	sí	sí	sí	sí	sí	NO	sí	sí	sí	NO	sí
431	NO	sí	sí	sí	NO	sí	NO	sí	sí	sí	sí	sí	NO	sí	sí	NO	sí	sí	sí
348	NO	sí	sí	sí	NO	sí	NO	sí	sí	sí	sí	sí	NO	sí	sí	NO	sí	NO	sí
342	NO	sí	sí	NO	NO	sí	NO	sí	sí	sí	sí	sí	NO	sí	sí	NO	sí	NO	sí
Zafiro	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	sí	sí	sí	sí	NO	NO	sí	NO	NO	NO	sí

Tabla 12: Frecuencias de los modos Raman observados en las muestras de Ga_2O_3 .

La figura 40 muestra los espectros obtenidos con el láser 325 nm. Puede observarse que en este caso sólo la capa de mayor espesor presenta algunos picos diferentes a los observados en el zafiro. La tabla 13 muestra las posiciones de los picos observados en el zafiro y en la muestra 425 ($6 \mu\text{m}$) corregidos (12 cm^{-1} menos), de acuerdo a la calibración realizada con

la muestra de Si. Los picos de la muestra 425 observados con el láser 325 nm coinciden con los obtenidos con el láser 532 nm, aunque la resolución espectral es menor.

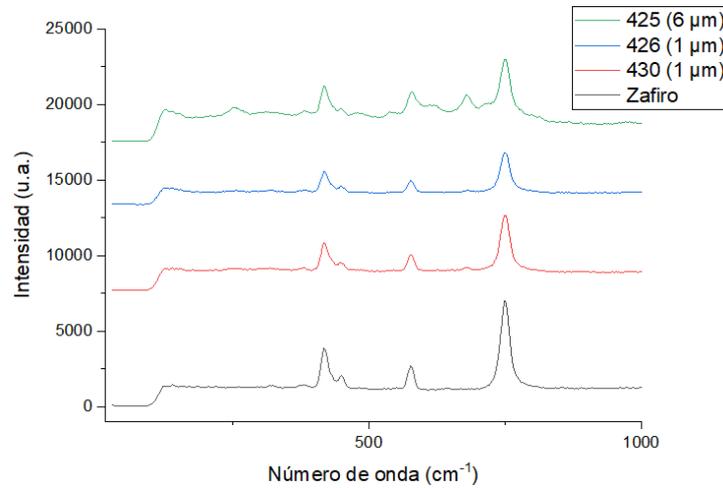


Figura 40: Espectro Raman de las muestras 425, 426 y 430 de Ga_2O_3 y del zafiro, obtenidos con el láser 325 nm, obj. 40X, red 2400 l/mm

Muestra	Frecuencia (cm^{-1})								
425	257	418	449	481	541	578	619	678	749
Zafiro	-	418	449	-	-	578	-	-	749

Tabla 13: Número de onda de los modos de la muestras 425 de Ga_2O_3 y de zafiro con el láser 325 nm.

La figura 41 muestra la comparativa de los espectros Raman del zafiro obtenidos con los láseres 532 nm y 325 nm. Si comparamos los picos del zafiro obtenidos con ambos láseres, para el láser 325 nm solo se observan los cuatro picos más intensos observados con el láser 532 nm, lo que tiene que ser debido a que la profundidad de penetración es menor y el volumen de excitación disminuye. Como puede verse, el pico a 418 cm^{-1} (modo A_{1g}) aparece muy intenso con el láser 532 nm, mientras que este pico aparece más débil que el pico a 749 cm^{-1} (modo E_g) en el caso del láser 325 nm. [49]

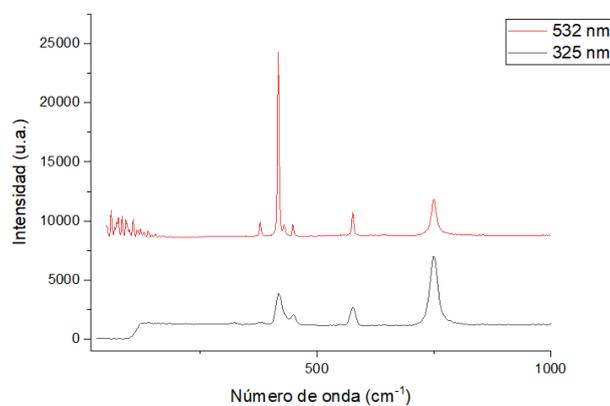


Figura 41: Espectro Raman del zafiro con láser 325 nm, obj. 40X, y láser 532 nm, obj. 100X, red 2400 l/mm

También se obtuvo el espectro Raman con el láser 638 nm, tratando de ver si había alguna diferencia respecto a los otros dos láseres. La figura 42 muestra los espectros Raman obtenidos en la capa de mayor espesor (muestra 425) con los láseres 325 nm (obj. 40X), 532 nm y 638 nm (obj. 100X). Como puede observarse, el espectro Raman es mucho menos intenso con el láser 638 nm, y los picos Raman de la muestra están peor definidos, obteniéndose el mejor resultado con el láser 532 nm, obj. 100X.

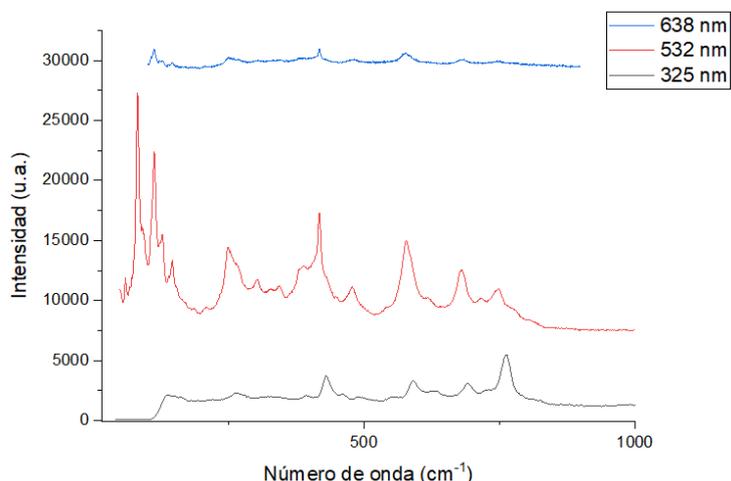


Figura 42: Espectro Raman de la muestra 425 de Ga_2O_3 con el láser 325 nm, obj. 40X, y los láseres 532 nm y 638 nm, obj. 100X, red 2400 l/mm

La Figura 43 muestra los espectros Raman para las tres capas de mayor espesor. Aunque los espectros de las muestras 425 y 426 son similares, la muestra 430 presenta picos que no aparecen en las otras muestras, como el pico a 645 cm^{-1} o la banda que parece la convolución de dos picos, uno a 320 cm^{-1} y otro a 337 cm^{-1} , los cuales podrían asignarse a los modos B_g^5 , A_g^5 y A_g^5 de la fase β respectivamente. [50]

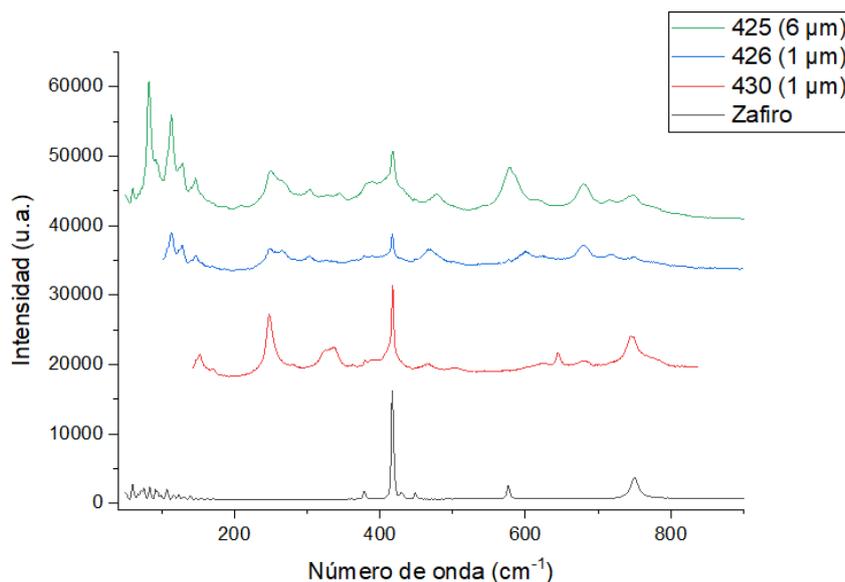


Figura 43: Espectro Raman de las muestras 425, 426 y 430 de Ga_2O_3 y del zafiro con el láser 532nm, obj. 100X, red 2400 l/mm

Para tratar de obviar la influencia del sustrato de zafiro, las muestras se analizaron también en sección transversal, usando tanto el láser 532 nm (obj. 100X) como el láser 325 nm (obj. 40X). El espaciado entre puntos se escogió de 3 μm en el primer caso y de 1 μm en el segundo caso. Sin embargo, solo se han representado unos pocos espectros, por claridad. Como puede verse en la figura 51, los puntos a 8,9 y 11,9 μm (respecto del origen tomado en el zafiro) se corresponden con el espectro Raman más intenso, que asignamos a la capa de Ga_2O_3 . La posición de los picos Raman se encuentran a 152 cm^{-1} , 388 cm^{-1} , 414 cm^{-1} , 467 cm^{-1} , 505 cm^{-1} , 624 cm^{-1} , y a 681 cm^{-1} que se asignan al modo Raman A_1 salvo el pico a 414 cm^{-1} que no puede asignarse a ningún modo experimental, pero podría asignarse a un modo B_2 calculado teóricamente. [47]

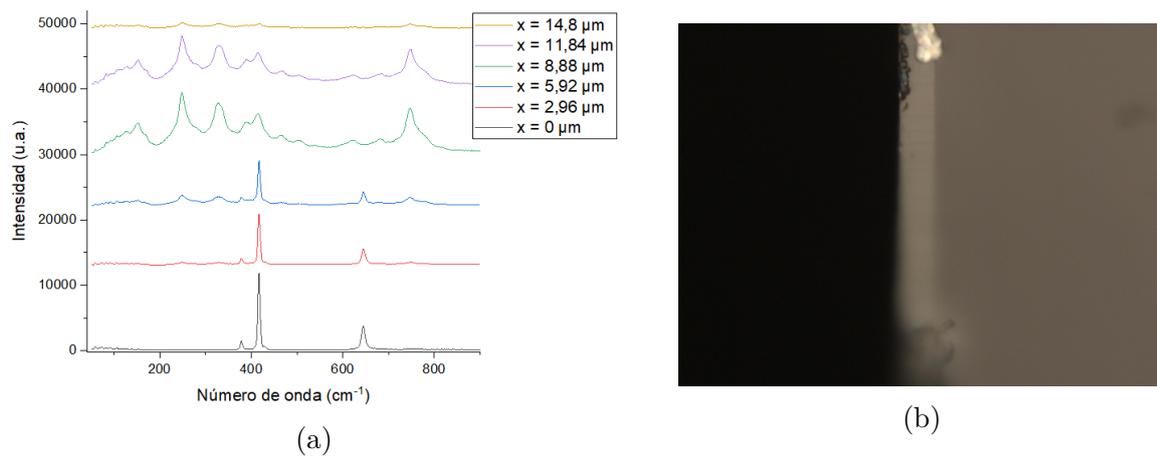


Figura 44: (a) Espectro Raman de la muestra 425 de Ga_2O_3 en sección transversal y de zafiro con el láser 532 nm, obj. 100X, red 2400 l/mm, (b) Imagen óptica de la muestra 425 de Ga_2O_3 en sección transversal

Por último, en la muestra de mayor espesor (425) se observaron algunas estructuras de diversas formas, tanto rectangulares como hexagonales. La figura 45a muestra los espectros Raman obtenidos a lo largo de un perfil atravesando una estructura rectangular. Aunque los cambios son pequeños, en el interior de la estructura se observa una mayor contribución de la capa de Ga_2O_3 respecto al exterior (ver por ejemplo el pico Raman a 250 cm^{-1}), lo que en principio indicaría un mayor espesor de la capa en la estructura rectangular.

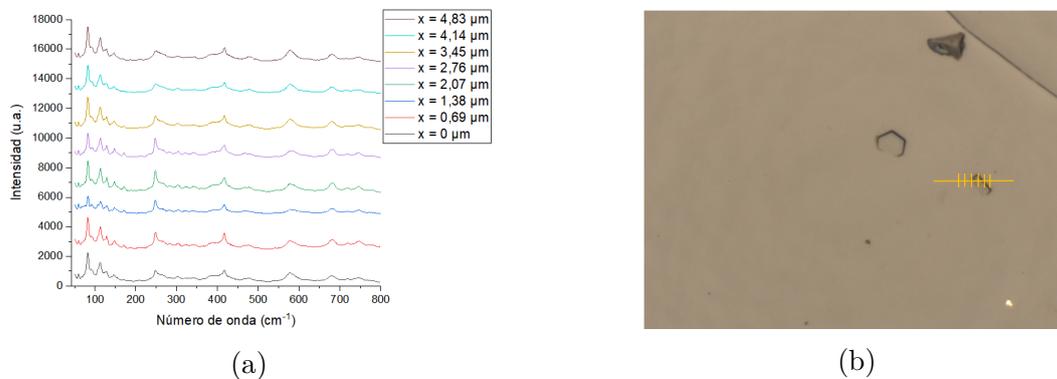


Figura 45: (a) Espectro Raman de la muestra 425 de Ga_2O_3 en un rectángulo con el láser 532 nm, obj. 100X, red 2400 l/mm, (b) Imagen óptica del rectángulo de la muestra 425 de Ga_2O_3 en plano

5. Conclusiones

Con el objetivo de estudiar dos técnicas ópticas muy potentes de caracterización de semiconductores como la espectroscopía Raman y la Fotoluminiscencia, en este TFG se han detallado las bases conceptuales de estas técnicas, así como el equipo experimental utilizado y el procedimiento de medida seguido. Ambas técnicas usan sondas de luz enfocadas en la muestra a través de un microscopio óptico, con una resolución de hasta $1\ \mu\text{m}$. Esto resulta de gran utilidad para analizar las propiedades de los materiales a escala micrométrica. La espectroscopía Raman da información a escala de unos pocos parámetros de red de las estructuras cristalinas, permitiendo obtener información sobre la calidad cristalina de los materiales, presencia de impurezas, dopado, tensiones, orientaciones cristalográficas, etc. La longitud de onda del láser modifica el volumen de excitación y puede dar lugar a efectos como Raman resonante. Por su parte, la Fotoluminiscencia da información sobre los procesos de recombinación radiativa de portadores, permitiendo obtener información sobre la presencia de niveles radiativos en el gap de energías prohibidas del material, como tanto de niveles superficiales como profundos. La posibilidad que ofrece el equipo empleado de usar diferentes láseres permite excitar por encima de la energía del gap un amplio conjunto de materiales.

Sentadas las bases conceptuales de las dos técnicas, y con el objetivo de comprender mejor su uso, aplicabilidad y potencial, se han medido e interpretado los espectros Raman y de Fotoluminiscencia de semiconductores ampliamente conocidos como el Si, el GaAs, el AlGaAs y el GaN.

Finalmente, se ha realizado una breve descripción de dos óxidos de gap grande, el ZnO y el MgZnO, y de un óxido de gap ultra grande, el Ga₂O₃, describiendo sus posibles estructuras así como algunas de sus propiedades más interesantes. Se trata de materiales con estructuras complejas, especialmente en el caso del Ga₂O₃. Los resultados de los análisis Raman y Fotoluminiscencia en varios cristales de ZnO y MgZnO y en varias capas epitaxiales de Ga₂O₃ no han pretendido hacer un estudio muy detallado de las muestras analizadas, sino tratar de ver la potencialidad de las técnicas usadas para el estudio de sus propiedades. Así, mediante las técnicas Raman y Fotoluminiscencia ha sido posible tener información de su estructura, niveles energéticos, concentración de Mg en el caso del compuesto ternario MgZnO, presencia de defectos, etc. El estudio llevado a cabo sentaría las bases para poder hacer análisis mucho más detallados y sistemáticos de las muestras y de los espectros obtenidos. Además, siempre resulta fundamental poder obtener información complementaria con otras técnicas, por lo que sería interesante complementar las medidas con, por ejemplo, Fotoluminiscencia a baja temperatura y Catodoluminiscencia (para obtener información complementaria de los niveles radiativos en el gap de energías prohibidas), o difracción de Rayos X (para obtener información complementaria y detallada de las estructuras cristalinas).

6. Bibliografía

- [1] B. Saleh; C. M. Teich. (2007). Fundamentals of Photonics, 2nd Edition.
- [2] J. Green. Detailed Introduction to Three Generations of Semiconductor Materials. Último acceso: 18/06/2022 URL: <https://www.sputtertargets.net/blog/introduction-to-the-generations-of-semiconductors.html>
- [3] P. M. Pérez. (1997). Estudio de microinhomogeneidades de crecimiento en semiconductores iii-v mediante microscopia raman e interferometria.
- [4] H. Ibach; H. Lüth. (2003). Solid-State Physics. Springer Verlag.
- [5] J. Shi; J Zhang; L. Yang, M. Qu, D. Qi,; K. H. L. Zhang. (2021). Wide Bandgap Oxide Semiconductors: from Materials Physics to Optoelectronic Devices. Adv. Mater.
- [6] M. Xu et Al. (2022). A review of ultrawide bandgap materials: properties, synthesis and devices, Oxford Open Materials Science, Volume 2, Issue 1, itac004.
- [7] M. Slovick. (2019). Wide Bandgap Semiconductors: Gallium Oxide is Next in Line. Último acceso: 17/06/2023 URL: <https://passive-components.eu/wide-bandgap-semiconductors-gallium-oxide-is-next-in-line/>
- [8] A. Perez-Tomas; F. H. Teherani; P. Bove; V. Sandana; E. Chikoidze; M. Jennings; D. Rogers; S. Russell. (2018). Wide and ultra-wide bandgap oxides: where paradigm-shift photovoltaics meets transparent power electronics. DOI:10.1117/12.2302576
- [9] G. Jessen; K. Chabak; A. Green; J. McCandless; S. Tetlak; K. Leedy; R. Fitch; S. Mou; E. Heller; S. Badescu; A. Crespo; N. Moser. (2017). Toward realization of Ga₂O₃ for power electronics applications. DOI:10.1109/DRC.2017.7999397.
- [10] J. A. Calvo. (2013). Transporte térmico y caracterización Raman de nanohilos semiconductores de silicio y Silicio-Germanio.
- [11] J. Jimenez; J. W. Tomm. (2016). Spectroscopic Analysis of Optoelectronic Semiconductors. DOI:10.1007/978-3-319-42349-4
- [12] Y. Cho; S. Ahn. (2020). Fabricating a Raman spectrometer using an optical pickup unit and pulsed power. Scientific Reports. DOI:10.1038/s41598-020-68650-7.
- [13] University of Cambridge. (2004-2023). Raman scattering. Último acceso: 21/06/2023 URL: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/raman_scattering.php
- [14] E. Smith; G. Dent. (2019). Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach. DOI:10.1002/9781119440598
- [15] K. H. J. Buschow; R. W. Cahn; M. C. Flemings; B. Ilschner; E. J. Kramer; S. Mahajan; P. Veyssiére. (2001). Encyclopedia of Materials: Science and Technology.
- [16] G. Hitkari; S. Singh; G. Pandey. (2019). Nanoparticles: An Emerging Weapon for Mitigation/Removal of Various Environmental Pollutants for Environmental Safety. DOI:10.1007/978-981-10-8669-4_16.

- [17] H. Föll. Important Principles and Technologies. Último acceso: 20/06/2023 URL: https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semitech_en/kap_9/backbone/r9_2_1.html
- [18] G.D. Gilliland. (1997). Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors, Materials Science and Engineering: R: Reports. Volume 18, Issues 36. DOI:10.1016/S0927-796X(97)80003-4
- [19] Bo E. Sernelius. (1986). Band-gap shifts in heavily p-type doped semiconductors of the zinc-blende and diamond type. DOI:10.1103/PhysRevB.34.5610
- [20] V. Sverdlov. (2011). Strain-Induced Effects in Advanced MOSFETs. DOI:10.1007/978-3-7091-0382-1
- [21] Y. Du; S. Sakong; P. Kratzer. (2013). As vacancies, Ga antisites, and Au impurities in zinc blende and wurtzite GaAs nanowire segments from first principles. Physical Review B. DOI:10.1103/PhysRevB.87.075308.
- [22] Phonon and Thermal Properties: Converged Results for Si. Último acceso: 25/06/2023 URL: <http://exciting.wikidot.com/lithium-phonon-and-thermal-properties-si>
- [23] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz. (2002) Semiconductors û Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part b - Electronic, Transport, Optical and Other Properties. DOI:10.1007/b80447
- [24] S. Baroni; S. de Gironcoli; D. Corso; Andrea; Giannozzi; Paolo. (2001). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. Rev. Mod. Phys. DOI:10.1103/RevModPhys.73.515.
- [25] Y. Zhao; K. Lu; J. Yao; J. Ning; B. Chen; H. Lu; C. Zheng. (2023). Strain evolution and confinement effect in InAs/AlAs short-period superlattices studied by Raman spectroscopy. Scientific Reports. 13. DOI:10.1038/s41598-022-26368-8.
- [26] F. Shakir; K. Al-Ammar; H. Jappor. (2012). Electronic structure of gallium arsenide under pressure. Atti Della Fondazione Giorgio Ronchi Anno LXVII N.2
- [27] S. Boyer-Richard; F. Raouafi; A. Bondi; L. Pedesseau; C. Katan; J. Jancu; J. Even. (2011). 30-band kp method for quantum semiconductor heterostructures. Applied Physics Letters. DOI:10.1063/1.3600643.
- [28] E. A. Lladó. (2009). Vibrational properties of ZnO, group III-nitrides and dilute nitride alloys.
- [29] Gallium nitride. Último acceso: 23/06/2023 URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Gallium_nitride
- [30] M. Schumm. (2009). ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures.
- [31] C. Bungaro; K. Rapcewicz; J. Bernholc. (2000). Ab initio phonon dispersions of wurtzite AlN, GaN, and InN. DOI:10.1103/PHYSREVB.61.6720

- [32] Band structure of GaN. Último acceso: 25/06/2023 URL: <http://lampx.tugraz.at/~hadley/psd/problems/band2012/s.html?>
- [33] T. Azuhata; T. Matsunaga; K. Shimada; K. Yoshida; T. Sota; K. Suzuki, S. Nakamura. (1996). Optical phonons in GaN. *Physica B: Condensed Matter*, Volumes 219220. DOI: 10.1016/0921-4526(95)00789-X.
- [34] C.S. Wang; J.M. Chen; R. Becker; A. Zdetsis. (1973). Second order Raman spectrum and phonon density of states of silicon. *Physics Letters A*, Volume 44, Issue 7. DOI:10.1016/0375-9601(73)91001-3.
- [35] I. Iatsunskyi; G. Nowaczyk; S. Jurga; V. Fedorenko; M. Pavlenko; V. Smyntyna. (2015). One and two-phonon Raman scattering from nanostructured silicon. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. 126. DOI:10.1016/j.ijleo.2015.05.088.
- [36] E. D. Palik. (1985). *Handbook of Optical Constants of Solids*.
- [37] N. Roisin; M. Colla; J. Raskin; D. Flandre. (2022). Raman Strain-Shift Measurements and Prediction from First-Principles in Highly-Strained Silicon.
- [38] T. Sekine; K. Uchinokura; E. Matsuura. (1997). Two-phonon Raman scattering in GaAs. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 38, Issue 9. DOI:10.1016/0022-3697(77)90216-5.
- [39] G. S. Solomon; D. Kirillov; H. C. Chui; J. S. Harris, Jr. (1994). Determination of AlAs mole fraction in Al_xGa_{1-x}As using Raman spectroscopy and xray diffraction. DOI:10.1116/1.587092
- [40] B. Wang; M. J. Callahan; L. O. Bouthillette. (2006). Hydrothermal Growth and Photoluminescence of Zn_{1-x}Mg_xO Alloy Crystals. DOI:10.1021/cg0504004
- [41] O.E. Taurian; M. Springborg; N.E. Christensen. (1985). Self-consistent electronic structures of MgO and SrO. *Solid State Communications*, Volume 55, Issue 4. DOI:10.1016/0038-1098(85)90622-2.
- [42] M. McCarthy; N. Harrison. (1994). Ab initio determination of the bulk properties of MgO. *Physical Review B - PHYS REV B*. 49. DOI:10.1103/PhysRevB.49.8574.
- [43] A. Oganov; M. Gillan; G. Price. (2003). Ab initio lattice dynamics and structural stability of MgO. *The Journal of Chemical Physics*. DOI:10.1063/1.1570394.
- [44] M. Vincenzo. (2019) Films of ϵ -Ga₂O₃: thermal stability, physical properties and defects.
- [45] J. Zhu; X. Zhihao; S. Ha; D. Li; K. Zhang; H. Zhang; F. Jijun. (2022). Gallium Oxide for Gas Sensor Applications: A Comprehensive Review. *Materials*. DOI:10.3390/ma15207339.
- [46] Y. Hsu; W. Wu, K. Lin; Y. Chen; Y. Lin; P. Liu; C. Hsiao; R. Horng. (2022). ϵ Ga₂O₃ Grown on cPlane Sapphire by MOCVD with a Multistep Growth Process. DOI:10.1021/acs.cgd.1c01395

- [47] B. Janzen; P. Mazzolini; R. Gillen; V. Peltason; L. Grote; J. Maultzsch; O. Bierwagen; R. Fornari; M. Wagner. (2021). Comprehensive Raman study of orthorhombic κ/ε -Ga₂O₃ and the impact of rotational domains. *Journal of Materials Chemistry C*. DOI:10.1039/D1TC03500B.
- [48] R. Cuscó; L. Alarcon; Esther; J. Ibañez; L. Artús; J. Jimenez; B. Wang; M. Callahan. (2007). Temperature Dependence of Raman Scattering in ZnO. *Phys. Rev. B*. 75. DOI:10.1103/PhysRevB.75.165202.
- [49] C. Lai; C. Lo; T. Hsieh; W. Tsai; D. Nguyen; Y. Ma. (2016). Ligand-Driven and Full-Color-Tunable Fiber Source: Toward Next-Generation Clinic Fiber-Endoscope Tomography with Cellular Resolution. *ACS Omega*. DOI:10.1021/acsomega.6b00146.
- [50] B. Janzen; P. Mazzolini; R. Gillen; A. Falkenstein; M. Martin; H. Tornatzky; O. Bierwagen; M. Wagner. (2020). Isotopic study of Raman active phonon modes in beta-Ga₂O₃.
- [51] Phonon. Último acceso: 26/06/2023 URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Phonon>
- [52] J.A. Steele; P. Puech; R.A. Lewis. (2016). Polarized Raman backscattering selection rules for (hhl)- oriented diamond- and zinblende-type crystals. *Journal of Applied Physics*. DOI:10.1063/1.4959824