

Sintonización del Color en Dispositivos LED Mediante los Efectos de Tensión¹

Color Tuning in LED Devices Through Strain Effects

N. E. Sánchez, D. C. Gálvez, C. Vargas

Marzo 10 de 2103 – Aceptado Mayo 30 de 2013

Resumen - En las últimas décadas se ha intensificado el estudio de materiales semiconductores por sus potenciales aplicaciones en electrónica, optoelectrónica, celdas solares, entre otros. Este tipo de heteroestructura es importante ya que su emisión óptica abarca un amplio rango de longitudes de onda del espectro visible. Se estudió la variación de la energía del estado base para electrones y huecos pesados teniendo en cuenta los efectos de tensión. Los resultados se compararon con los obtenidos cuando no se tienen en cuenta efectos de tensión y para esto se realizaron simulaciones empleando el lenguaje de programación FORTRAN. Para las simulaciones se tuvo en cuenta la aproximación de masa efectiva; además se empleó una función de prueba tipo hidrogenoide. Se obtuvieron resultados para pozos cuánticos basados en la heteroestructura CdTe/ZnTe bajo efectos de tensión con diferentes espesores definidos en capas atómicas en función del ancho del pozo y la altura de la barrera. Los resultados de la simulación indican que para películas con efectos de tensión se presenta un aumento considerablemente en las propiedades de confinamiento cuántico para huecos y una disminución importante en estas propiedades para electrones comparada con películas sin efectos de tensión.

Palabras clave - Efectos de tensión, Heteroestructuras, Pozos Cuánticos

Abstract - In the last decades, the study of semiconductor materials has been intensified due to their potential applications in electronic mechanisms, optoelectronic devices and solar cells, among others. This type of heterostructure is important because its emission can accomplish a large range of wave lengths in visible spectrum. The ground state energy variation was studied for electrons and heavy-holes under strain effects, the results obtained were compared to those which did not take into account the effects of the tension. For this reason, they conducted simulations employing the FORTRAN programming language. Effective mass approximation was taken for simulations, besides a hydrogen-type trial function was used. Computations were made employing quantum wells based in CdTe/ZnTe heterostructure under strain effects with different widths defined in atomic layer, where it was analyzed the width of the well and height of the barrier. The simulation results indicate that films with strain effect present a considerable increase in the quantum confinement properties for heavy-holes and a significant decrease in these properties for electrons compared to films without strain effects.

Key Words - Heterostructures, quantum wells, strain effect.

I. INTRODUCCIÓN

El estudio de estructuras de baja dimensionalidad se ha intensificado en las últimas décadas debido a sus interesantes propiedades físicas y al bajo consumo de energía de los dispositivos producidos. Las heteroestructuras semiconductoras basadas en el confinamiento de carga tienen gran relevancia por sus aplicaciones en electrónica, optoelectrónica en dispositivos como diodos emisores de luz LED y laser de alta energía. Este tipo de confinamiento se da a partir de un crecimiento epitaxial de varias capas de diferentes materiales semiconductores, cada uno con una brecha de energía definida y que no poseen diferencia en

¹Producto derivado del Proyecto de Investigación “Desarrollo de Nuevos Materiales Semiconductores Usados en la Fabricación de Dispositivos Fv y Electrónicos”, desarrollado por el Grupo de Investigación Propiedades Ópticas de Materiales, vinculado a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Universidad Nacional de Colombia.
 Laboratorio de Propiedades Ópticas de Materiales, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia
 Correo-e: nesanchezo@unal.edu.co, dcgalvezc@unal.edu.co, cvargash@unal.edu.co

su parámetro de red con el fin de minimizar esfuerzos en las interfaces o los llamados efectos de tensión. El color de emisión en los dispositivos es una función del confinamiento de los portadores en el material de menor brecha prohibida.

En la Figura 1 se ilustra una heteroestructura formada por dos materiales de distinta brecha prohibida; el material de mayor energía de brecha crece como sustrato donde se deposita el material de menor brecha y finalmente el de mayor lo recubre, a estos sistemas se les denomina un pozo cuántico. La emisión de luz ocurre cuando un portador de la banda de conducción recombinan con un hueco de la banda de valencia emitiendo luz con energía $E=hc/\lambda$. La longitud de la onda o el color de la luz emitida dependen del ancho del pozo y la altura de la barrera. Los efectos de tensión en la heteroestructura pueden ser evidenciados en el corrimiento de la posición energética de las bandas y el desdoblamiento de bandas degeneradas.

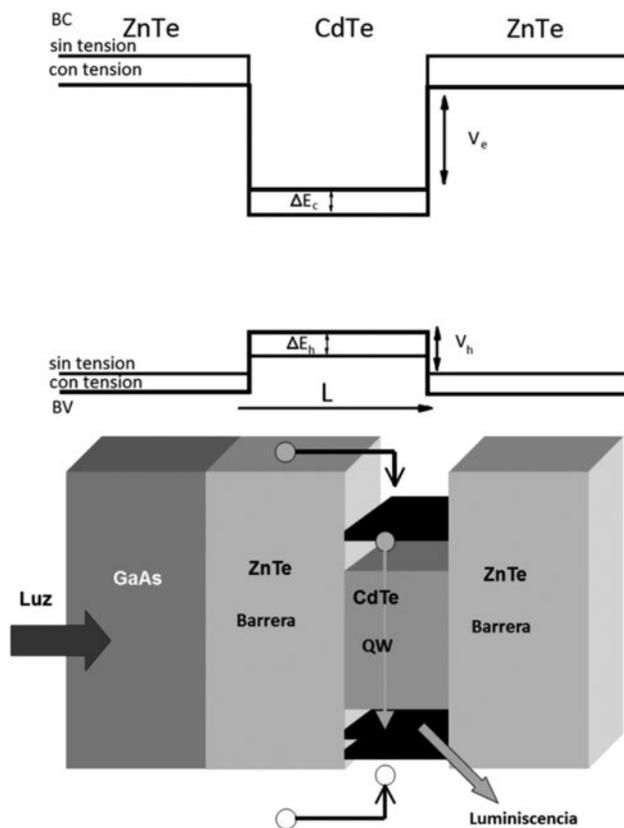


Figura 1. Estructura de bandas de un pozo cuántico con y sin efectos de tensión.

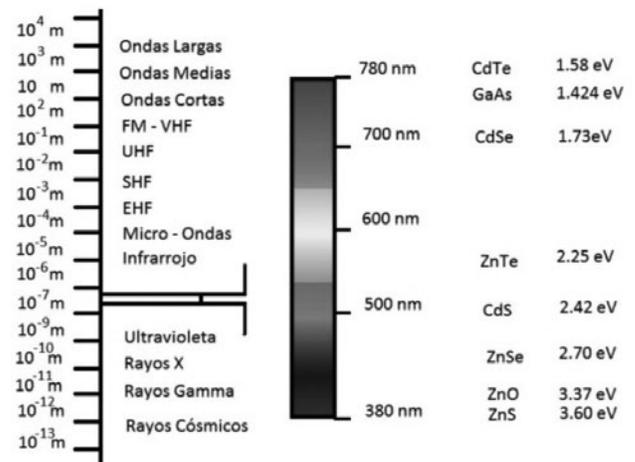


Figura 2. Espectro electromagnético en longitudes de onda y energías de brecha prohibida de algunos semiconductores a 0 K.

El interés en sistemas compuestos por elementos del grupo II-VI, radica en la diferencia existente en los parámetros de red (desde 5.409Å para el ZnS hasta el 6.481Å para el CdTe) además de la gran variedad en la energía de brecha prohibida (desde 3.6 eV para el ZnS hasta algunos negativos como el HgTe donde su energía de brecha prohibida es de -0.15 eV). A partir de esto se realizó un estudio de la influencia de los efectos de tensión en la energía del estado base para la heteroestructura CdTe/ZnTe variando el ancho del pozo.

Algunos de los dispositivos emisores de luz basados en pozos cuánticos son fabricados mediante la técnica de epitaxia de haces moleculares donde existe un control de crecimiento capa por capa. En sistemas tales como CdSe/ZnSe se han fabricado pozos cuánticos de algunas cuantas monocapas (1/2-4 monocapas) y se ha sintonizado el color de emisión desde el azul hasta el verde. [1, 2]. También la sintonización del color desde el azul hasta el verde se han obtenido empleando las heteroestructuras del tipo CdTe/ZnTe [3], donde se han estudiado las imperfecciones en las interfaces mediante la técnica de fotoluminiscencia.

En la Figura 1 se representa la estructura de bandas del pozo cuántico CdTe/ZnTe donde ΔE_c y ΔE_v son el corrimiento de las bandas de conducción y valencia respectivamente debido a los efectos de tensión, V_e y V_h son los potenciales de confinamiento para electrones y huecos y L es el ancho del pozo.

II. DETALLES TEÓRICOS

Utilizando el lenguaje Fortran se calculó la energía del estado fundamental para electrones y huecos mediante la solución de la ecuación de Schrödinger para un pozo de paredes finitas donde las energías se hallaron utilizando el método gráfico, teniendo en cuenta la aproximación de masa efectiva y utilizando una función de onda tipo hidrogenoide dada por:

$$\varphi(z) = \begin{cases} C_1 e^{-\alpha_e(|z-L/2|)} & |z| \geq L/2 \\ C_2 \cos \beta_e z & |z| < L/2 \end{cases} \quad (1)$$

Donde

$$\alpha_e = \frac{\sqrt{2m_e^*(V_e - E)}}{\hbar}$$

$$\beta_e = \frac{\sqrt{2m_e^*E}}{\hbar}$$

Siendo m_e^* la masa reducida del electrón que toma valores diferentes en la barrera y en el pozo, E es la energía del electrón, C_1 y C_2 son constantes de normalización y L es el ancho del pozo medido en capas atómicas (1 capa atómica es igual a 3.24 Å CdTe). Se definió análogamente las funciones de onda para huecos.

La diferencia entre los parámetros de red de los materiales que forman la barrera y el pozo producen en la interface una tensión debida a que el material que está siendo depositado se intenta acoplar al sustrato ocasionando una reducción en su distancia atómica y produciendo esfuerzos de compresión, esto se manifiesta en el corrimiento de las bandas de valencia y de conducción (ver Figura 3).

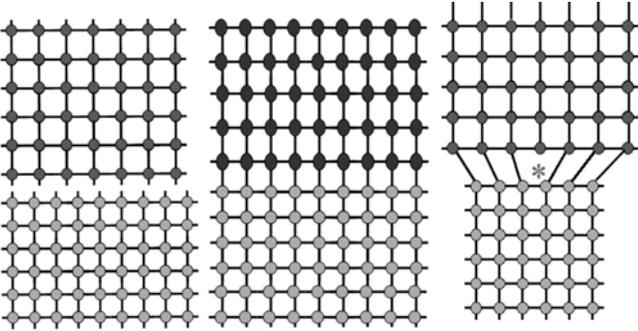


Figura 3. Acoplamiento de las películas.

A partir de los parámetros de red de cada material se define el parámetro de red en la interface [4] como:

$$a_{\perp} = \frac{\frac{L_1}{S_1 a_1} + \frac{L_2}{S_2 a_2}}{\frac{L_1}{S_1 a_1^2} + \frac{L_2}{S_2 a_2^2}} \quad (2)$$

Donde L_1 y L_2 son el ancho del pozo y la barrera respectivamente, a_1 y a_2 son los parámetros para el CdTe y ZnTe ($\alpha_1=6.48\text{Å}$, $\alpha_2=6.10\text{Å}$). Definiendo $i = 1$ para el CdTe, $i = 2$ para el ZnTe, se tiene que $S_i = (S_{11} + S_{12})_i$ en el cual S_{11} y S_{12} son las componentes del tensor flexibilidad definidos para cada material.

Se puede determinar una componente del tensor como:

$$\chi_1 = \frac{1}{(S_{11} + 2S_{12})} \varepsilon \quad (3)$$

Para el cual ε representa el tensor tensión y está definido por:

$$\varepsilon = \frac{a_{\perp} - a_i}{a_i} \quad (4)$$

Teniendo en cuenta lo anterior se determinó el corrimiento de la banda de conducción y de valencia debido a los efectos de tensión [5] como:

$$\Delta E_v = E_{h2} - E_{h1} \quad (5)$$

Donde,

$$\begin{aligned} E_{ci} &= 2a_{ci}(S_{11} + 2S_{12})_i X_i \\ E_{vi} &= 2a_{vi}(S_{11} + 2S_{12})_i X_i - b_i(S_{11} - S_{12})_i X_i \end{aligned} \quad (6)$$

Donde a_{ci} y a_{vi} son los potenciales de deformación hidrostática de la banda de conducción y de valencia respectivamente, b_i es el potencial de deformación por cizallamiento y X_i corresponde al tensor estrés.

Finalmente los potenciales de confinamiento tanto para electrones como para huecos sin efectos de tensión se pueden escribir mediante el parámetro K , que indican la proporción de altura del pozo con respecto a la brecha de energía prohibida del material. Estos potenciales son:

$$V_e = K \Delta E_g \quad (7)$$

$$V_h = (1 - K) \Delta E_g \quad (8)$$

Cuando se consideran los efectos de tensión, los niveles energéticos dentro del pozo se desplazan una cantidad ΔE_c y ΔE_v dentro de las barreras tanto en la banda de conducción como en la banda de valencia, respectivamente.

$$V_e = K \Delta E_g + \Delta E_c \quad (9)$$

$$V_h = (1 - K) \Delta E_g + \Delta E_v \quad (10)$$

Donde K es un parámetro que toma valores entre 0 y 1 y determina el porcentaje sobre la diferencia de la energía de brecha prohibida entre los materiales que forman la heteroestructura, de tal forma que nos permite ver la contribución en la altura del pozo para electrones V_e y para huecos V_h .

Estas alturas V_e y V_h son dependientes del método empleado en el crecimiento de las heteroestructuras y de la impurificación de los materiales y en nuestros cálculos, el parámetro K visualiza este tipo de contribución que por medios experimentales es en muchos casos difícil de obtener.

La energía de emisión experimentalmente es obtenida por métodos ópticos y una de las técnicas generalmente usadas es la fotoluminiscencia. Teóricamente la energía de fotoluminiscencia se calculó en función de la temperatura y ancho del pozo a partir de la siguiente expresión:

$$E_{FL} = E_{0e} + E_{0h} + E_g(T) \quad (11)$$

Donde E_{0e} y E_{0h} son la energía del estado base

para electrones y huecos respectivamente, siguiendo el formalismo de Varshni [6] se determinó la energía de brecha prohibida en función de la temperatura.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\gamma T^2}{T + \zeta} \quad (12)$$

Los parámetros γ y ζ son característicos de cada material.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el sistema CdTe/ZnTe se estudió la variación en la energía de estado base con y sin efectos de tensión en función del ancho del pozo. Para los cálculos se utilizaron los siguientes parámetros:

TABLA 1. PARÁMETROS UTILIZADOS (A,B,C,D)[7-10]

Tabla 1. Parámetros utilizados		
Parámetros	CdTe	ZnTe
$E_g(0)[eV]$	1.606 ^a	2.3941 ^a
$S_{11}[bar^{-1}]$	4.16 ^b	2.38 ^b
$S_{12}[bar^{-1}]$	-1.71 ^b	-0.86 ^b
$a_c[eV]$	-2.25 ^b	-5.19 ^b
$a_v[eV]$	1.17 ^b	0.34 ^b
$b[eV]$	-0.98 ^b	-1.2 ^b
m_e^*/m_e	0.099 ^b	0.116 ^b
m_h^*/m_e	0.51 ^c	0.6 ^c
$\gamma[10^{-4}eV/K]$	0.5 ^d	5.49 ^d
$\zeta[K]$	180 ^d	159 ^d

(a,b,c,d)[7-10]

Se observa (Figura 4) que la energía del estado base tanto para electrones como para huecos (Figura 5) toma su valor más alto cuando el número de capas atómicas tiende a cero y ésta va disminuyendo conforme aumenta el ancho del pozo hasta permanecer constante a partir de 30 monocapas. La energía del estado base para anchos del pozo menores a 1 capa atómica decae porque la función de onda deja de estar localizada en el pozo y se aloja en el material que forma la barrera. Para electrones, la energía del estado base crece mientras la altura del pozo aumenta (para valores cada vez mayores del parámetro K), esto favorecido por el confinamiento cuántico, mientras que para huecos el confinamiento disminuye hasta que el hueco queda libre para K=1 esto evidenciado en que la energía del estado base es cero.

Experimentalmente espesores de pozos menores a una monocapa poseen la dificultad de la difusión en la barrera, generando interfaces no bien definidas que producen confusión entre pozos y puntos cuánticos. Esta dificultad es cada vez mayor cuando los materiales para producir las heteroestructuras tienen parámetros de red marcadamente diferentes.

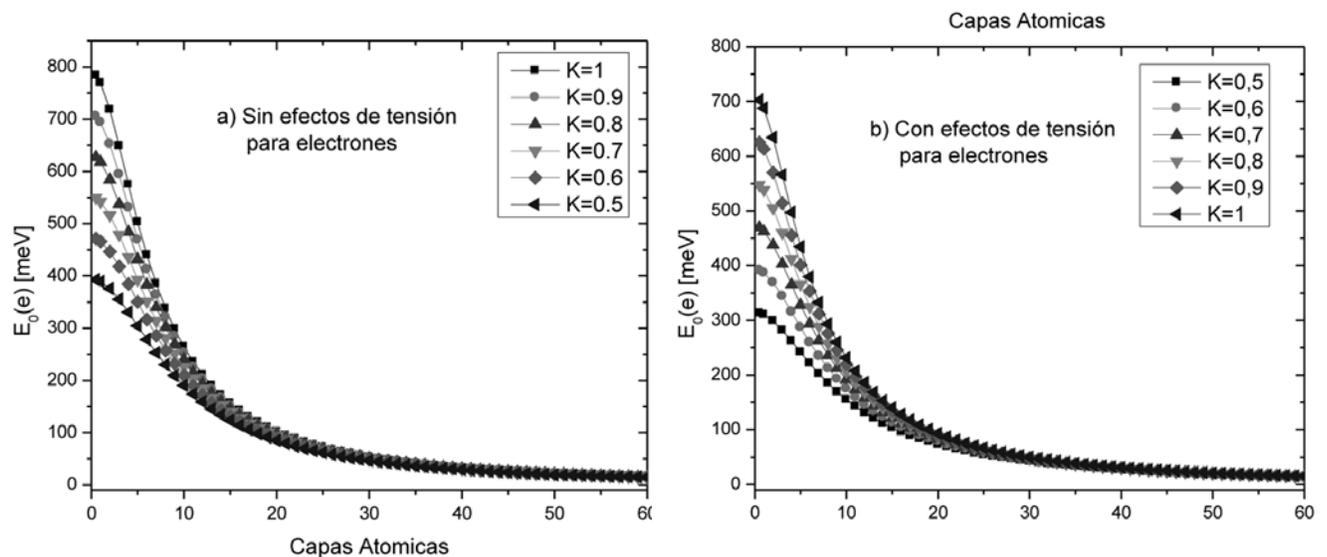


Figura 4. Variación de la energía del estado base para electrones en función del ancho del pozo para diferentes valores de K: a) sin efectos de tensión y b) con efectos de tensión.

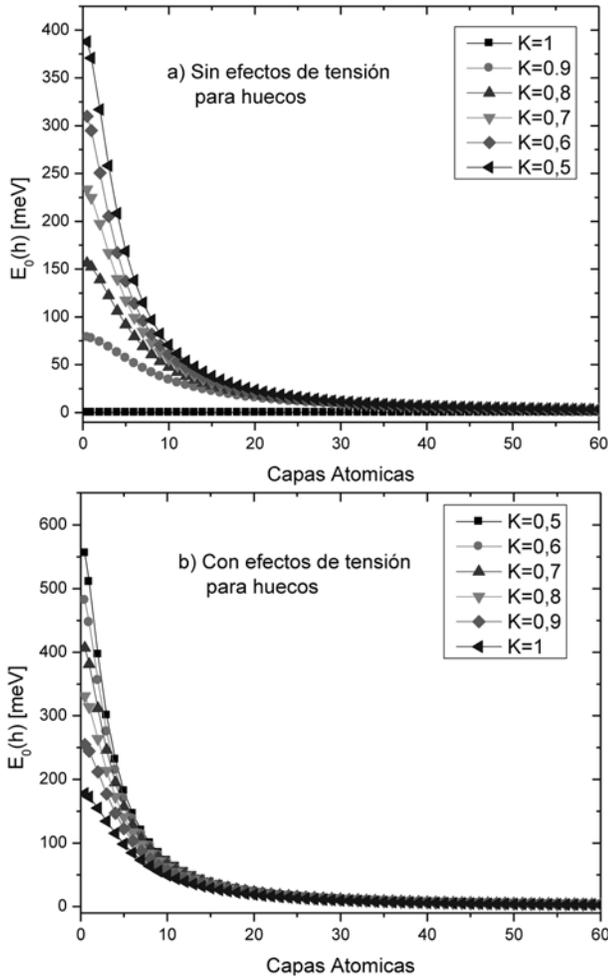


Figura 5. Variación de la energía del estado base para huecos en función del ancho del pozo para diferentes valores de K : a) sin efectos de tensión y b) con efectos de tensión.

En las Figuras 6 y 7 se analizó la variación de la energía del estado base producto de los efectos de tensión para electrones y huecos cuando $K=0.5$ y $K=1$. Los efectos de tensión ocasionan una disminución en la energía del estado base para electrones debido al corrimiento de la banda de conducción donde esta disminución es más notable para números pequeños del ancho del pozo (1 capa atómica) siendo de aproximadamente 110.6 meV y es constante para los diferentes valores de altura del pozo.

En el caso de los huecos los efectos de tensión producen un aumento en el confinamiento cuántico siendo la energía del estado base mayor, esto debido al corrimiento de la banda de valencia y este aumento es más notable cuando el ancho del pozo posee valores cercanos a 1 capa atómica tomando un valor de 110.6 meV y siendo este aumento constante para cualquier valor de altura del pozo.

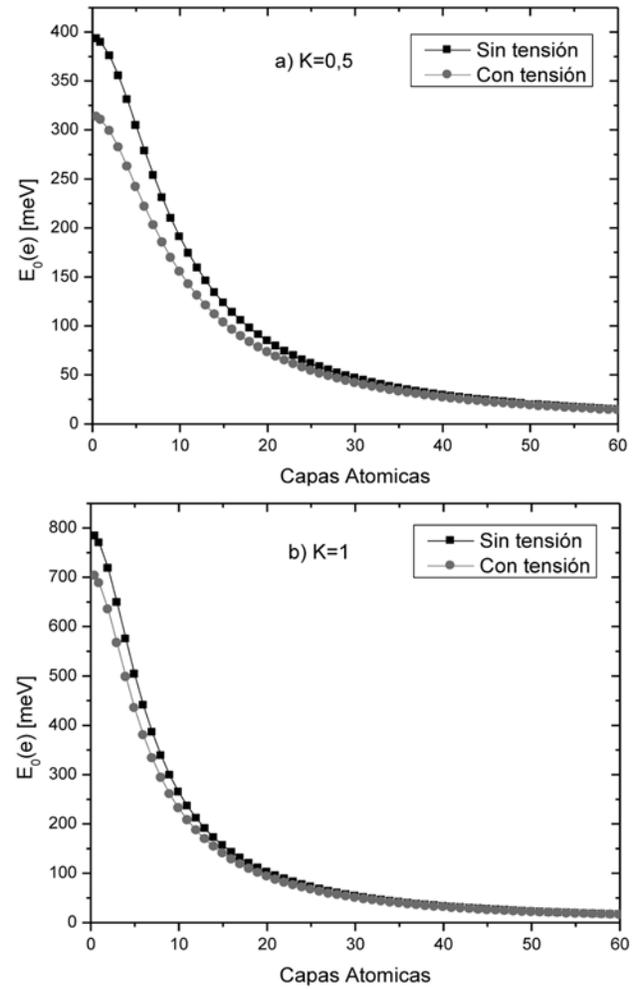


Figura 6. Comparación entre la energía del estado base para electrones sin efectos tensión y con efectos de tensión para a) $K=0.5$ y b) $K=1$ en función del ancho de pozo

Para $K=1$ se tiene que la energía del estado base para huecos es igual a cero sin tener en cuenta efectos de tensión, donde se desprecian los efectos de confinamiento, pero cuando existen efectos de tensión la energía de estado base aumenta dado que el corrimiento de la banda de valencia favorece el confinamiento cuántico. Tanto para electrones como para huecos los efectos de tensión se hacen despreciables a partir de 30 capas atómicas donde la energía del estado base es la misma.

La variación de la energía de fotoluminiscencia en función de la temperatura se representa en las figuras 8 y 9; se tiene que esta disminuye a medida que la temperatura y el ancho de pozo aumenta tanto para las heteroestructuras con efectos de tensión como sin efectos de tensión.

La disminución en la energía de fotoluminiscencia entre 10 K y 300 K es de aproximadamente 90 meV y es igual para los diferentes valores de ancho del pozo.

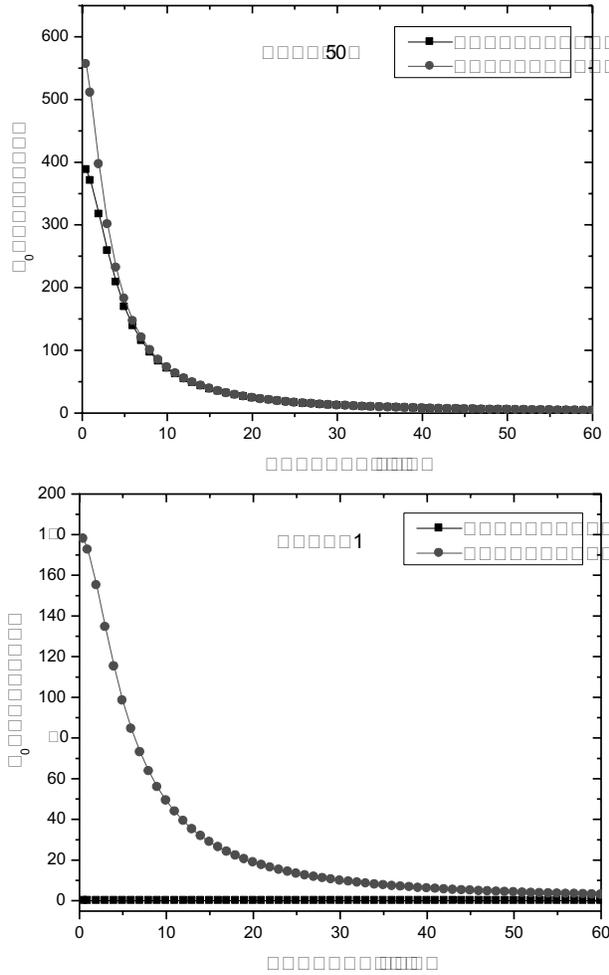


Figura 7. Comparación entre la energía del estado base para huecos sin efectos tensión y con efectos de tensión para a) y b) en función del ancho de pozo.

En las Figuras 8 y 9 se observa que la energía de fotoluminiscencia aumenta en presencia de efectos de tensión y su valor es de aproximadamente . El aumento de la energía de fotoluminiscencia debida a los efectos de tensión es igual para diferentes valores de altura del pozo. Esto implica que muchos de los pozos cuánticos cuando los parámetros de red se acoplan se pueden producir tensionados de tal forma que el color de emisión tenga una fuerte dependencia de este valor.

Experimentalmente producir pozos cuánticos tensionados garantiza una emisión más definida, pero son muy susceptibles de la temperatura de trabajo del dispositivo. En la mayoría de veces la tensión residual con el tiempo de operación del dispositivo va cambiando, generando un corrimiento en la longitud de onda de emisión. La tensión residual en la interface cambia debido al favorecimiento de la difusión de las especies atómicas con el incremento de la temperatura de operación del dispositivo. En algunos casos se generan defectos en la estructura que facilitan centros disipadores de potencia cuando se suministra corriente al dispositivo y por ende el incremento de la temperatura de operación que degrada el dispositivo.

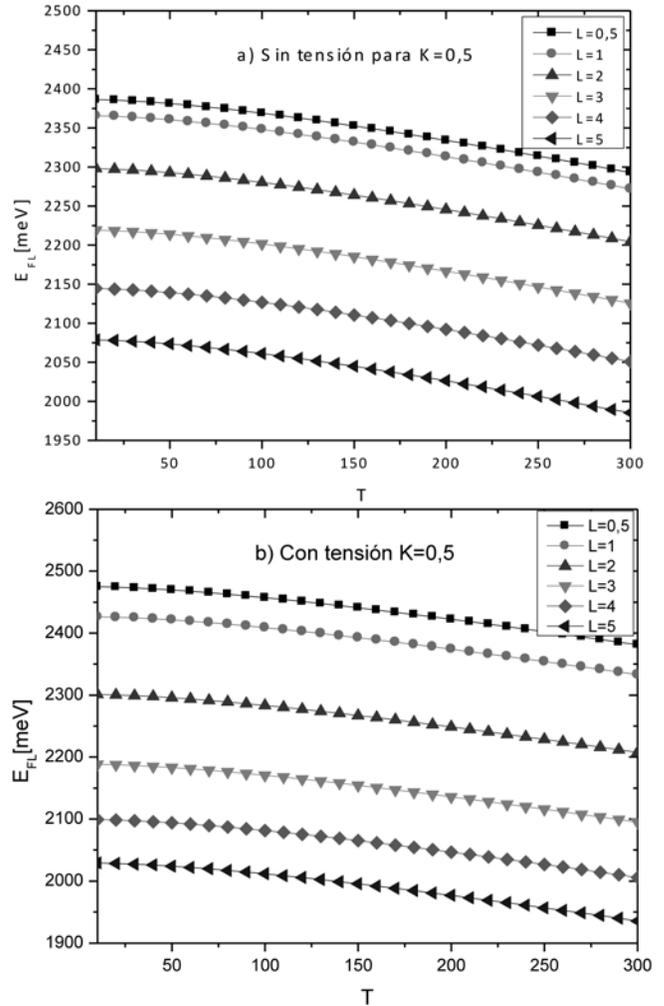


Figura 8. Comparación entre la energía de emisión de la fotoluminiscencia: a) sin efectos tensión y b) con efectos de tensión para en función de la temperatura.

IV. CONCLUSIONES

El estudio de la influencia de la tensión en la heteroestructura CdTe/ZnTe indica que para electrones, las propiedades de confinamiento cuántico disminuyen, evidenciado en la disminución de la energía del estado base. Para huecos, la tensión aumenta considerablemente los efectos del confinamiento cuántico dado por el crecimiento de la energía del estado base siendo esta variación mayor para huecos que para electrones. Además, se observa un aumento en la energía de fotoluminiscencia debida a los efectos de tensión. Con la tensión se puede sintonizar el color de emisión de la heteroestructura donde para este caso, la emisión corre del amarillo hacia el verde.

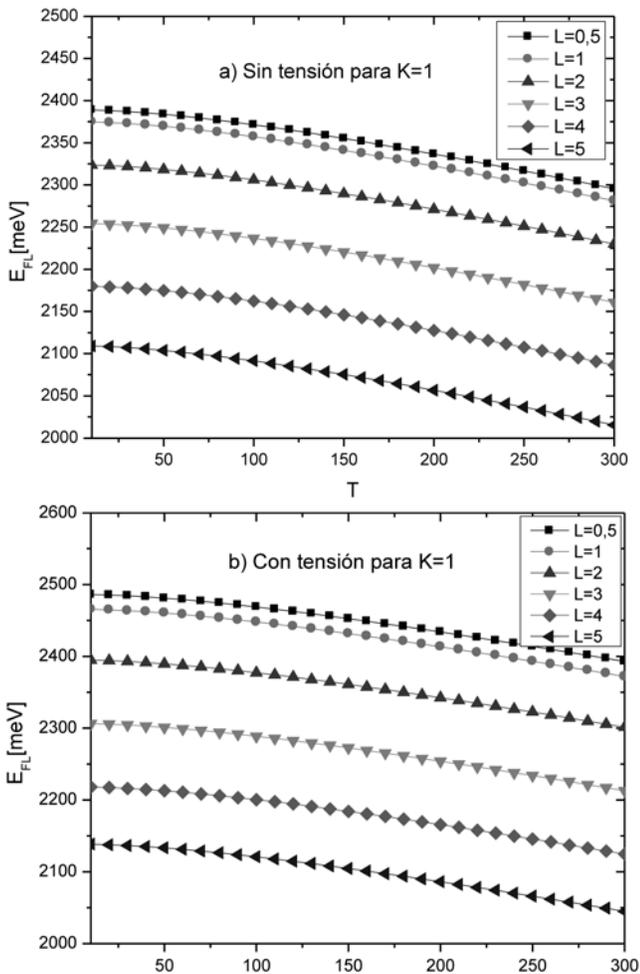


Figura 9. Comparación entre la energía de emisión de la fotoluminiscencia a) sin efectos tensión y b) con efectos de tensión para en función de la temperatura.

REFERENCIAS

- [1] C. Vargas-Hernández, et. al., *XPS, SEM and XRD Investigations of CdSe Films Prepared by Chemical Bath Deposition*, *Physical Status Solidid (b)* 242, 9, 1897 (2005)
- [2] C. Vargas-Hernández, et. al., *Relaxation During the Layer by Layer Growth of Cubic CdSe onto ZnSe*. O. Melo, *Applied Physics Letters*, 82, 1, 43 (2003).
- [3] S. MacÅkowski, et. al., *Influence of MBE Growth Conditions on Optical Properties of CdTe/ZnTe Quantum StructuresThin Solid Films*, 367, 210 (2000).
- [4] H. Mathieu, et. al., *Band Offsets and Lattice-Mismatch Effects in Strained-Layer CdTe/ZnTe Superlattices*, *Physical Review B*, 38, 11, 7740(1988).
- [5] H. Mariette, et. al., *Optical Investigation of Confinement and Strain Effects in CdTe/Cd1-xZnx The Single Quantum Wells*, *Physical Review B*, 38, 17, 1243(1988).
- [6] Y. P. Varshni. *Temperature Dependence Of The Energy GAP In Semiconductors*, *Physica* 34, 149 (1967).
- [7] O. Madelung, *Semiconductors- Basic Data, 2nd Edition*, Springer, (1996).
- [8] J. Sadowski, *Exitonic Luminescence in Strained Quantum Wells*, *Optoelectronic Review*, 4, 3, 135(1996).
- [9] R. Kostic, et. al., *Optical Properties of CdTe/ZnTe Core/Shell Quantum Dots Suitable for Targeted Bioimaging*, *Optoelectronics and Advanced Materials- Rapid Communications*, 6, 1, 121(2012).
- [10] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley & Sons Ltd. (2005).



Néstor Eduardo Sánchez Ospina, Ingeniero Físico y Estudiante Maestría en Ciencias Física de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Pertenece al grupo de propiedades ópticas de materiales (POM) y su trabajo se desarrolla alrededor de la Simulación del crecimiento de nanoestructuras semiconductoras. Becario visitante del grupo Computer Simulations of nanomaterials de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Cordoba, Argentina.



Diana Carolina Galvez Coy, Ingeniera Física y Estudiante Maestría en Ciencias-Física de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Pertenece al grupo de propiedades ópticas de materiales (POM) y sus trabajos se han desarrollado alrededor de síntesis de Materiales por rutas Químicas. Actualmente trabaja en síntesis de biomateriales por rutas térmicas, en especial hidroxiapatita con aleaciones de óxidos binarios con aplicaciones para sistemas pegantes-sellantes.



Carlos Vargas-Hernández, Físico (1990) y Magister en Ciencias Físicas (1994) de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá. Realizó estudios en Maestría en Automatización Industrial (2013) en la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Ha trabajado en la caracterización de materiales por espectroscopias Ópticas y terminó su Doctorado en Ciencias Físicas en el Centro de Investigación CINVESTAV-IPN, México, D.F. (2002). Actualmente realiza investigación alrededor de la caracterización por medio de espectroscopia Raman y SERS de nanoestructuras crecidas por rutas asistidas por microondas. Profesor Visitante del International Center for Nanotechnology and Advanced Materials (ICNAM) Department of Physics & Astronomy, de la Universidad de Texas, San Antonio (2009-210). Es director del grupo de Propiedades Ópticas de Materiales (POM) de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, donde actualmente es profesor asociado con exclusividad.