

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS  
DE  $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$  SOBRE SILICIO POR  
ELECTRODEPOSICIÓN**



**AUTOR: FABIÁN ANDRÉS GONZÁLEZ CAMACHO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE FÍSICA  
BUCARAMANGA**

**2014**

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS  
DE  $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$  SOBRE SILICIO POR  
ELECTRODEPOSICIÓN**



**AUTOR: FABIÁN ANDRÉS GONZÁLEZ CAMACHO**

Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de físico

**DIRECTOR: DAVID ALEJANDRO MIRANDA MERCADO, Dr**

**CO-DIRECTOR: ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES, Dr**

**MELBA JOHANNA SANCHEZ SOLEDAD.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE FÍSICA**

**BUCARAMANGA**

**2014**

*A mis padres: Ligia Camacho y Edelberto González.*

# AGRADECIMIENTOS

Al gran apoyo brindado por mis padres y familiares, que fué talante importante para la consecución de mi carrera.

Un especial agradecimiento a mis directores David Alejandro Miranda y Ángel Manuel Meléndez, por su paciencia, optimismo, sapiencia y enseñanzas frente a los retos que se presentaron a través del proyecto.

A mis profesores y colaboradores que me enriquecieron en un ámbito académico y personal, entre ellos: Rafael Cabanzo, Valeri Dougar Jabon, Yeinson Rodriguez, Ilia Davidovich Mikhailov, Carlos Beltrán, Jaime Dulcei, Milton Florez, Rosario Iglesias y Melba Johanna Sanchez.

A las personas que estuvieron conmigo acompañando todo mi proceso de aprendizaje, a mis compañeros Jose Roberto Herrera, Jonny Alberto Vega, Carolina Luna, Carlos Chacón y a mis amigos Gerardo Parra Picón, Paul Lozada, Laura Cáceres, Jorge Coronado, Adriana Álvarez, Camilo Araque, Jaime Otoniel Ayala, Celilia Ibagos, Gilberto Herrera, “Opus” y su combo, Laura Cristina Gómez “susi”, Cindy Gutierrez, Mercy Mendoza, Katherine Reyes, Ivonne Cifuentes, Kathryn Orcasita, Oswaldo Otero, Angélica Ballesteros, Sasha Herrera, Johanna Paola Rangel y Martín Ramirez.

Agradezo el apoyo en materia de los equipos prestados a los laboratorios CIMBIOS, LEAM y el laboratorio de electroquímica, todos ellos pertenecientes al CMN de la Universidad Industrial de Santander.

**A todos muchas gracias.**

# Índice general

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. ANTECEDENTES</b>   | <b>16</b> |
| 1.1. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .                            | 16        |
| 1.1.1. CRECIMIENTO EPITAXIAL POR HACES MOLECULARES . . . . .                           | 16        |
| 1.1.2. ELECTRODEPOSICIÓN . . . . .   | 16        |
| 1.2. ESTRUCTURA CRISTALINA . . . . .   | 18        |
| 1.3. ESTRUCTURA DE BANDAS ELECTRÓNICAS . . . . .                                       | 19        |
| 1.4. ESTRUCTURA DE BANDAS FONÓNICAS . . . . .  | 22        |
| 1.4.1. CURVAS DE DISPERSIÓN FONÓNICA . . . . .   | 22        |
| 1.4.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL . . . . .  | 26        |
| <b>2. MÉTODOS Y MATERIALES</b>   | <b>29</b> |
| 2.1. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE $Hg_{1-x}Cd_xSe$ POR ELECTRODEPO-<br>SICIÓN . . . . . | 29        |
| 2.2. ESTRUCTURA CRISTALINA . . . . .   | 31        |
| 2.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X . . . . .   | 31        |
| 2.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO . . . . .                                    | 31        |
| 2.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA: FOTOLUMINISCENCIA Y ESPECTROS-<br>COPIA RAMAN . . . . .   | 31        |
| <b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>   | <b>32</b> |
| 3.1. PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA . . . . .  | 32        |
| 3.2. MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA CRISTALINA . . . . .                                      | 34        |
| 3.3. FOTOLUMINISCENCIA . . . . .   | 40        |

|   |           |
|---|-----------|
| <i>ÍNDICE GENERAL</i>   | 9         |
| 3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN . . . . .                                   | 40        |
| 3.5. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA PELÍCULA DE $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . . | 43        |
| <b>4. CONCLUSIONES</b>  | <b>45</b> |
| <b>Bibliografía</b> . . . . .   | <b>47</b> |

# Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| 1.1. Parámetro del celda $a$ vs fracción molar $x$ . . . . .  | 18 |
| 1.2. Estructura de bandas electrónicas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ obtenidos con pseudopotenciales HGH-valencia. . . . .  | 22 |
| 1.3. Modos de dispersión para una red hipotética lineal de $HgSe$ . . . . .   | 25 |
| 1.4. Curva de dispersión fonónica de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ para $x = 0,75$ . . . . .   | 26 |
| 2.1. Silicio empleado para el electrodeposito. . . . .  | 30 |
| 2.2. Celda electroquímica. . . . .  | 30 |
| 3.1. Voltamperograma cíclico electrodo de Si dentro de solución acuosa de 10 mM $SeO_2$ , 1 mM $HgCl_2$ y 50 mM $CdSO_4$ . . . . .  | 33 |
| 3.2. Transitorio de corriente característico obtenido al imponer un potencial de electrodo de Si, dentro de solución acuosa de 10 mM $SeO_2$ , 1 mM $HgCl_2$ y 50 mM $CdSO_4$ . . . . . | 34 |
| 3.3. SEM película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ sobre Si. . . . .   | 35 |
| 3.4. FESEM de la sección transversal y reverso de la película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .   | 36 |
| 3.5. Medida de EDS para la película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .   | 37 |
| 3.6. Difractograma de rayos X para la película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .  | 38 |
| 3.7. Ajuste de la curva $a(x)$ reportada por Nelson y colaboradores. . . . .  | 39 |
| 3.8. Película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ desprendida por baja adherencia . . . . .   | 39 |
| 3.9. Espectro de fotoluminiscencia para $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .  | 40 |
| 3.10. Espectros Raman de la película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . . . . .  | 42 |
| 3.11. Frecuencia de los fonones en $Hg_{1-x}Cd_xSe$ versus la fracción molar $x$ de cadmio  | 43 |

# Índice de tablas

|   |    |
|---|----|
| 3.1. Comparativo de todas las fracciones molares $x$ obtenidas por las diferentes técnicas experimentales . . . . . | 43 |
|---|----|

## Resumen

**TÍTULO:** PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE  $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$  SOBRE SILICIO POR ELECTRODEPOSICIÓN.<sup>1</sup>

**AUTOR:** GONZÁLEZ CAMACHO, Fabián Andrés.<sup>2</sup>

**PALABRAS CLAVES:** ELECTRODEPOSICIÓN,  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , PELÍCULA DELGADA, FOTOLUMINISCENCIA, ESPECTROSCOPIA RAMAN.

## DESCRIPCIÓN

Se depositaron, sobre silicio, películas delgadas de la aleación  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  vía electroquímica, por medio de un pulso de potencial constante de -0,6 vs (Ag/AgCl/3M KCl) / V, a partir de una solución acuosa (10 mM de  $SeO_2$ , 1 mM de  $HgCl_2$  y 50 mM de  $CdSO_4$ ) a pH 2.3. El comportamiento electroquímico, sobre silicio, de la reducción de las especies electroactivas de la solución fue estudiado por voltamperometría cíclica. La morfología, la fase cristalina, la brecha de energía y la composición química, fueron determinadas por FESEM-EDS, XRD, espectroscopia de fotoluminiscencia y Raman. Los transitorios de corriente muestran que el proceso de deposición electroquímica, al potencial seleccionado para la deposición, es controlado por la difusión de las especies químicas electroactivas en la interfase, además de estar controlada por transferencia de carga. Los depósitos de la aleación tienen una textura granular con estructura tipo papila, con un tamaño de grano aproximadamente homogéneo, estructura cristalina tipo blenda de zinc y tienen baja adherencia al silicio. Dos especies químicas fueron identificadas por difracción de rayos X. La brecha de energía de la película es  $\approx 1,31$  eV para la transición más probable. Dependiendo de la frecuencia de excitación, en el espectro Raman se observaron distintos estados vibracionales para película delgada de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . El estudio de la fracción molar  $x$  de la película delgada de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  sobre Si por espectroscopia Raman, fotoluminiscencia y EDS mostró composiciones entre 0,8 y 1,0, además de la fracción molar 0,3.

---

<sup>1</sup>Trabajo de grado.

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: David Alejandro Miranda Mercado, Físico. Co-Director: Ángel Manuel Meléndez Reyes, Químico; Melba Johanna Sanchez Soledad, Química.

**Abstract**

**TITLE:** PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF  $Hg_{(1-x)}Cd_xSe$  FILMS ONTO SILICON BY THE ELECTRODEPOSITION.<sup>1</sup>

**AUTHOR:** GONZÁLEZ CAMACHO, Fabián Andrés.<sup>2</sup>

**KEYWORDS:** ELECTRODEPOSITION,  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , THIN FILM, PHOTOLUMINESCENCE, RAMAN SPECTROSCOPY.

**DESCRIPTION**

It was deposited on silicon, thin films of  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  alloy via electrochemistry, by means of a pulse of potential constant - 0,6 vs (Ag/AgCl/3 M KCl) / V, from an aqueous solution (10 mM de  $SeO_2$ , 1 mM de  $HgCl_2$  y 50 mM de  $CdSO_4$ ) at pH 2.3. The electrochemical behavior on silicon, the reduction of the electroactive solutionned species were studied by cyclic voltammetry. The morphology, the crystalline phase, the energy gap and the chemical composition were determined by FESEM-EDS, XRD, photoluminescence and Raman spectroscopy. The transient current show that the process of electrochemical deposition, the potential selected for the deposition is controlled by the diffusion of chemical electroactive species in the interphase, in addition to being controlled by charged transference. Alloy deposits have a granular texture with structure type papilla, with the size of a grain approximately homogeneous, it's crystalline-type zinc blended structure and have low adhesion to Silicon. Two chemical species were identified by x-ray diffraction. The gap of power of the film is  $\approx 1,31$  eV for the transition. Depending on the frequency of excitation, various vibrational States for thin film of  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  were observed in the Raman spectrum. Studies of the mole fraction  $x$  of  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  thin film on Si by spectroscopy Raman, photoluminescence and EDS showed compositions between 0,8 and 1,0, as well as the mole fraction 0,3.

---

<sup>1</sup>Degree work.

<sup>2</sup>Science Faculty. Physics School. Supervisor: David Alejandro Miranda Mercado, Physicist. Co-supervisor: Ángel Manuel Meléndez Reyes, Chemist; Melba Johanna Sanchez Soledad, Chemist.

# INTRODUCCIÓN

El estudio de nuevos materiales para aumentar la gama de dispositivos en el área de la óptica y la electrónica está asociado con la investigación de las propiedades físicas y químicas de materiales semiconductores para aplicaciones en distintas áreas. Los dispositivos basados en silicio y calcogenuros juegan un papel muy importante en los elementos de consumo. Entre estas múltiples tecnologías, la detección en rango infrarrojo cada día toman más fuerza debido a la aplicabilidad en muchos sectores tales como la medicina, energía, hidrocarburos, entre otros. En la mitad del siglo XIX se inicia el estudio de semiconductores elementales como el silicio y el germanio. Un siglo después se descubren los compuestos binarios como el selenuro de cadmio ( $CdSe$ ) y telururo de cadmio ( $CdTe$ ), y se encuentra que son semiconductores de banda estrecha e inician sus aplicaciones a nivel tecnológico en detectores en el infrarrojo de rango medio y cercano [1]. En décadas posteriores se modifican estos compuestos binarios añadiendo elementos metálicos, creando aleaciones ternarias y pseudobinarias tales como  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  [2],  $Zn_{1-x}Hg_xSe$  [3],  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  y  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  [4] entre muchos otros; y tomando gran importancia los dos últimos debido a que además de poseer una banda estrecha, tienen buenas propiedades termoeléctricas, una alta eficiencia cuántica, alta movilidad, pueden ser sintonizables y tienen muy buena resolución espacial y temporal.

La preparación de lingotes de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  monocristalino fue realizada por el método Bridgman, utilizando ampollas de cuarzo a presiones  $< 10^{-4}$  Pa para su recolección, esto con el objetivo de minimizar la evaporación de los elementos, obtener una mejor calidad y direccionamiento del material [5, 6, 7]. Convencionalmente se utiliza el crecimiento epitaxial por haces moleculares para el crecimiento de películas delgadas de muy alta calidad y cristalinidad sobre una diversidad de sustratos, lo que hace esta técnica ideal para la fabricación de dispositivos en el laboratorio [8]. Además de las técnicas anteriormente mencionadas, se pre-

senta la electrodeposición es una técnica alternativa para el crecimiento de películas delgadas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  sobre sustratos semiconductores [9, 10], en donde se obtiene resultados de buena calidad y en condiciones ambiente.

El objetivo de este trabajo es conseguir una película delgada de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  sobre un sustrato de silicio crecida por electrodeposición. El reporte que se presenta a continuación está organizado en cinco capítulos, el primero corresponde a la introducción, el segundo muestra los antecedentes de los estudios acerca de las aleaciones de  $(Hg_{1-x}Cd_xSe)$  y el sustento teórico de los aspectos fundamentales para el desarrollo del proyecto. En el tercer capítulo se describen los métodos y materiales empleados para las prácticas experimentales; en el cuarto resultados, el análisis y el procesamientos de los datos obtenidos en el proyecto, y por último se presentan las conclusiones.

# Capítulo 1

## ANTECEDENTES

### 1.1. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE $Hg_{1-x}Cd_xSe$

#### 1.1.1. CRECIMIENTO EPITAXIAL POR HACES MOLECULARES

El crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE por sus siglas en inglés) es una técnica de crecimiento a presiones de  $\approx 10^{-8}[Pa]$ , empleada para la fabricación de películas monocristal por capas, está basada en la reacción de haces moleculares o atómicos con un sustrato cristalino previamente calentado. Esta técnica es capaz de producir películas delgadas de una alta pureza y un elevado grado de cristalinidad, con un preciso control sobre la composición, dopado; además en la interfase se puede realizar un crecimiento direccionado del cristal con una excelente uniformidad.

El crecimiento de películas delgadas por medio de MBE se ha realizado utilizando sustratos semiconductores tales como CdSe, GaSb, entre otros. En dichos estudios se observa la dependencia de la fracción molar de Cd y Se en función del tiempo y la temperatura, mostrando buenos resultados en la pureza de la aleación, buena uniformidad en la superficie y un control total sobre el direccionamiento de la misma [8, 11].

#### 1.1.2. ELECTRODEPOSICIÓN

El mecanismo de electrodeposición de fases pseudobinarias  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  ocurre por un proceso denominado codeposición, el cual consiste en la deposición de las tres especies simultáneamente; dicha condición puede ocurrir por un mecanismo de deposición a subpotencial [12].

Algunos autores sugieren que se depositan primero los elementos menos nobles (menos reactivos) y después los más nobles, que para el caso de las aleaciones de interés correspondería a selenio, cadmio y el mercurio, respectivamente [13]. Sin embargo, no existe consenso sobre cuál es el mecanismo de deposición [3, 14, 10]; por ejemplo, Moon y colaboradores [15] sugieren que primero se deposita mercurio mientras que Natarajan y colaboradores [3] sugieren que se deposita primero el selenio.

### **VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA**

La voltamperometría cíclica es un método empleado para el estudio de los procesos que ocurren en la interfase electrodo/solución. Esta técnica consiste en la aplicación de un potencial sobre el electrodo de trabajo, que varía de forma lineal en el tiempo completando un ciclo. Esto resulta en reacciones de reducción y oxidación de las especies electroactivas en la superficie del electrodo [16].

Recientes estudios de electrodeposición de CdSe sobre silico [17], muestran que la electrodeposición ocurre a subpotencial, y cuando se realiza el depósito, es importante que la cantidad de selenio sea baja para que la relación entre el selenio y el cadmio sea uno a uno y, no se generen cantidades excesivas de precipitados de cadmio.

### **CRONOAMPEROMETRÍA**

La cronoamperometría es una técnica que permite medir la corriente como función del tiempo después de la aplicación de un potencial constante. Después de establecer el potencial en la interfase se produce la reducción o la oxidación de las especies electroactivas en la interfase electrodo/solución [16].

Si los electrodos empleados poseen geometría plana y el proceso está limitado por difusión (transferencia de masa debida al gradiente de concentración), la transferencia de carga de los iones adsorbidos en la superficie del electrodo genera una variación en la corriente que sigue la ecuación de Cottell, ecuación ( 1.1).

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1.1)$$

Donde  $n$  corresponde al número de electrones involucrados en la reacción electroquímica,  $F$  es

la constante de Faraday,  $D_0$  es el coeficiente de difusión y  $C_0$  es la concentración de la especie dentro de la solución.

## 1.2. ESTRUCTURA CRISTALINA

Los estudios realizados por G. Brill y colaboradores [18, 8] en películas delgadas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  crecidas por haces moleculares, muestran altos niveles de cristalinidad y una estructura dristalina tipo blenda de zinc. La determinación de la constante de red para fracciones molares entre  $0 \leq x \leq 0.77$  en la fase blenda de zinc para muestras crecidas volumétricamente ha sido obtenida por Kalb y Leute [19] utilizando difracción de rayos X; la figura 1.1, muestra la dependencia del parámetro de celda con la fracción molar  $x$ .

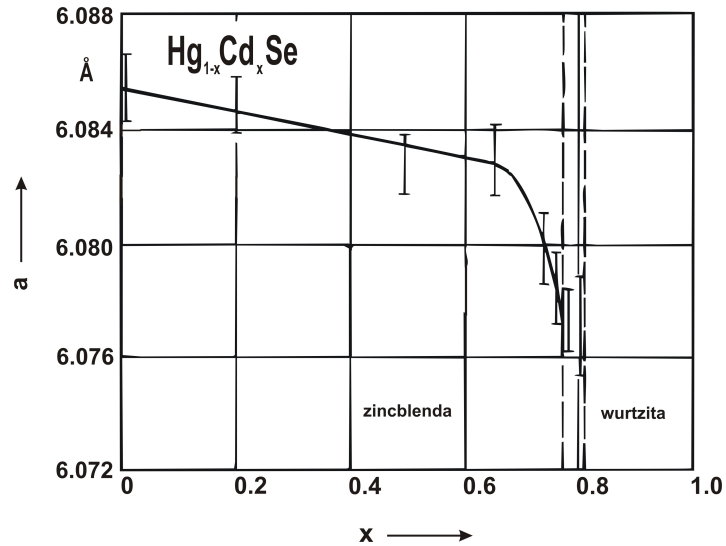


Figura 1.1: Parámetro del celda  $a$  vs fracción molar  $x$  “adaptado de Kalb y Leute (1971) [19]”

D. Miranda encontró que la variación del parámetro de celda con la composición para aleaciones que poseen fracciones molares  $x \leq 0,5$  es aproximadamente lineal y disminuye con el aumento de  $x$  [20]; la expresión hallada utilizando los resultados de difracción de rayos X fue

$$a(x) = -0,0097x + 6,0885\text{Å} \quad (1.2)$$

donde  $x$  es la fracción molar y  $a(x)$  es el parámetro de celda en función de la fracción mo-

lar; estos resultados concuerdan con los obtenidos por Kalb y Leute para fracciones molares menores a 0.7 [19]. D. Strauch [21] en su última revisión de las propiedades cristalinas del CdSe, muestran que el parámetro de celda corresponde a 6.062 Å [21]. Las películas delgadas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  obtenidas por electrodeposición para una fracción molar  $x$  tienen una estructura tipo blenda de zinc como única fase cristalina [10].

### 1.3. ESTRUCTURA DE BANDAS ELECTRÓNICAS

Todos los sólidos poseen electrones y un problema fundamental a resolver es describir el comportamiento de dichos electrones en presencia de un campo eléctrico aplicado.

El Hamiltoniano que describe un cristal perfecto puede ser escrito como

$$H_{nucleo} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j' \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{j',j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} - \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (1.3)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío,  $\vec{r}_i$  denota la posición del  $i$ -ésimo electrón,  $\vec{R}_j$  es la posición del  $j$ -ésimo núcleo,  $Z_j$  es el número atómico del núcleo,  $p_i$  y  $P_j$  son los operadores momento del electrón y del núcleo respectivamente y  $e$  es la carga del electrón; además,  $\sum'$  significa que la suma es sólo a través de pares de índices que no son idénticos.

Debido a la complejidad de los cálculos, se hace necesario realizar algunas aproximaciones en razón a la cantidad de términos que posee el Hamiltoniano. La primera aproximación está basada en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, y que por lo tanto sus movimientos serán más lentos. La frecuencia a la cual oscilan los núcleos alrededor de su posición de equilibrio en un cristal es del orden de  $10^{13} Hz$ , mientras que la frecuencia con la que se mueven los electrones en un semiconductor con brecha de energía de  $1 eV$  es del orden de  $10^{15} Hz$  [22]. Como consecuencia de esto se puede considerar que los electrones se mueven en un campo formado por los núcleos fijos, lo cual se conoce como aproximación de Born–Oppenheimer. Desde la perspectiva de los núcleos, los electrones se mueven alrededor de una posición de equilibrio; debido a esto, se pueden modelar con un Hamiltoniano promedio [7].

Para el cálculo de la estructura de bandas electrónicas es necesario entonces resolver el Ha-

miltoniano dado por la ecuación 1.4:

$$H = \sum_j \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i',i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} - \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (1.4)$$

El Hamiltoniano electrónico se puede plantear más fácilmente considerando que cada electrón se mueve en un campo promedio formado por los otros electrones y el núcleo; esto quiere decir que el potencial en el Hamiltoniano es el promedio de los aportes de todos los electrones y de los electrones con los núcleos. Por esta razón el problema puede solucionarse para un solo electrón, lo que implica que el Hamiltoniano para un electrón está dado por:

$$H' = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (1.5)$$

Cuando el Hamiltoniano actúa sobre la función de onda del electrón se puede realizar el cálculo de la energía del mismo para cada estado en el sistema

$$H'\Phi_n(\vec{r}) = E_n\Phi_n(\vec{r}) \quad (1.6)$$

donde  $E_n$  es la energía del electrón en cada estado  $n$  y  $\Phi_n(\vec{r})$  es la función de onda del electrón. F. Bloch demostró que las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico debe tener la forma

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.7)$$

La ecuación 1.7 expresa el teorema de Bloch que postula que las funciones propias de la ecuación de ondas para un potencial periódico son el producto de una onda plana  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  por una función  $u_k(\vec{r})$  que posee la periodicidad de la red cristalina. Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores y solucionando la ecuación 1.6, se puede realizar una gráfica de la energía en función del vector de onda en el espacio recíproco, con lo cual se obtendrá la estructura de bandas electrónicas para el sólido.

La estructura de bandas electrónicas de las aleaciones cristalinas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  varían con la fracción molar desde una estructura semimetálica hasta una semiconductora.

Summers y Broerman [23] detallan mediciones de transmisión en el infrarrojo entre 1 y 25  $\mu m$  con fracciones molares entre  $0,15 > x > 0,68$  y concentraciones de electrones entre  $1 \times 10^{16}$

y  $9 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  a temperaturas entre 5 y 300 K. Dichos autores reportaron una relación empírica para la brecha de energía  $E_g$  dependientes de la fracción molar y la temperatura

$$\begin{aligned}
 E_g = & -0,209(1 - 7,172x - 2,174x^2) + \\
 & 7,37 \times 10^{-4}(1 - 1,277x - 0,151x^2)T + \\
 & 2,001 \times 10^{-9}(1 + 23,45x - 599,4x^2)T^2
 \end{aligned} \tag{1.8}$$

en donde la  $T$  es la temperatura en escala absoluta y  $x$  es la fracción molar de  $Cd$ .

En la figura 1.2 se muestran diferentes bandas calculadas con el funcional de la densidad (DFT), bajo la aproximación de densidad local (LDA), en las cuales se puede observar puntos de alta simetría que para el cálculo no-relativista en el punto de mayor simetría  $\Gamma$  están asociados a un grupo puntual  $Td$ ; en el caso de la estructura de bandas con correcciones relativistas, también se presentan los puntos de alta simetría en el centro de la primera zona de Brillouin,  $\Gamma$ , pero en este caso, debido a la inclusión del espín, el grupo puntual asociado es el grupo doble  $Td^2$  [7].

Gheorgita y colaboradores [24] realizaron medidas de fotoluminiscencia de la aleación para  $x = 0,291$ . Las medidas fueron realizadas a temperaturas de 4.2, 5.8, 9.8 y 66K; a temperaturas bajas se observaron tres bandas. El espectro de fotoluminiscencia varía con el aumento de temperatura, observando un corrimiento hacia el azul, asociado con la recombinación de los pares electrón-hueco de las transiciones entre la banda de conducción y de valencia.

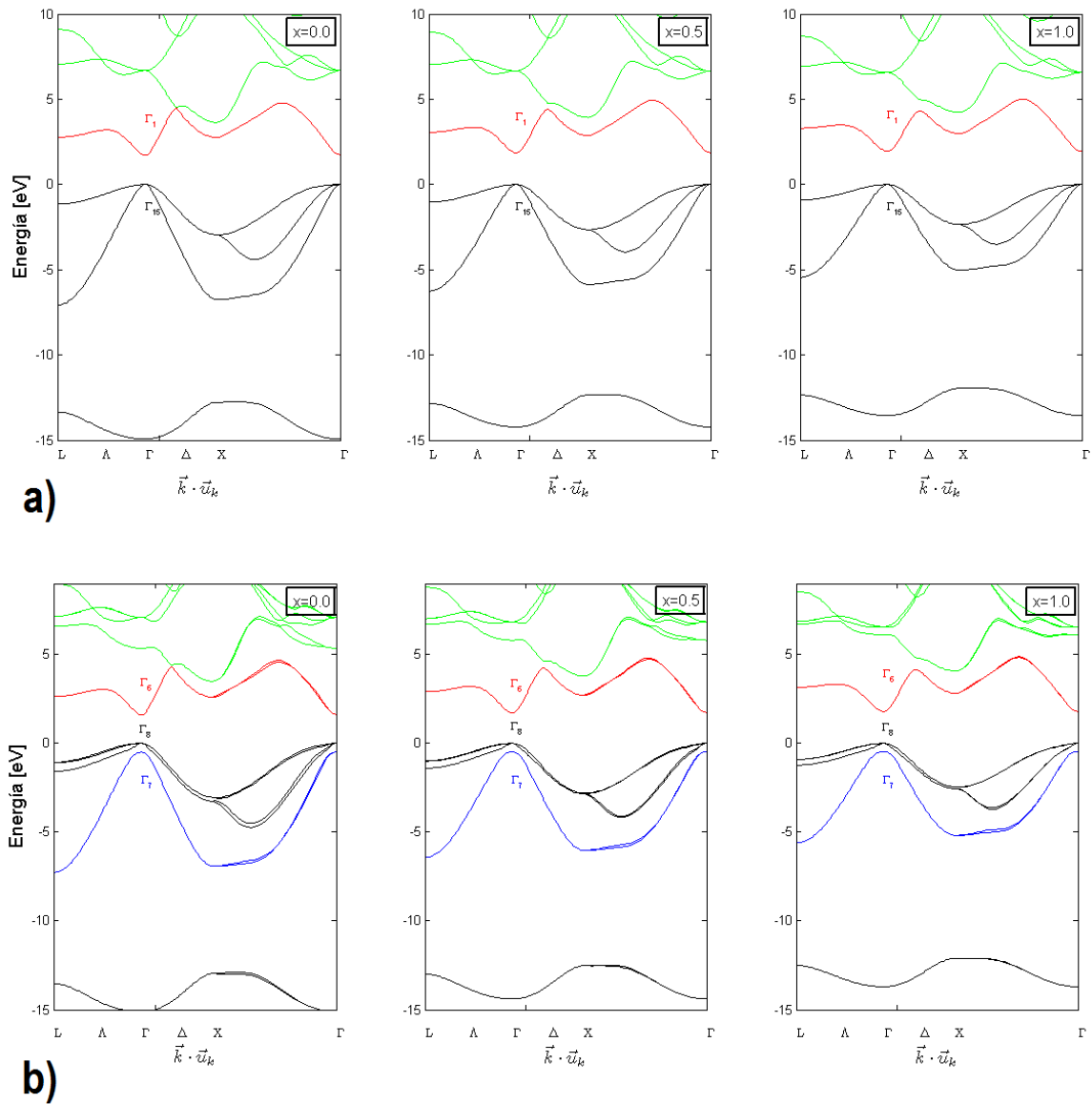


Figura 1.2: Estructura de bandas electrónicas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  obtenidos con pseudopotenciales HGH-valencia: a) sin correcciones relativistas y b) con correcciones relativistas [7].

## 1.4. ESTRUCTURA DE BANDAS FONÓNICAS

### 1.4.1. CURVAS DE DISPERSIÓN FONÓNICA

El objetivo de esta sección es realizar un análisis general acerca del movimiento vibratorio de una red cristalina.

En la sección anterior, se describió el Hamiltoniano para un cristal perfecto, ecuación 1.3. La parte del Hamiltoniano que está envuelta en los movimientos nucleares está dada por

$$H_{nucleo} = \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{j',j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} - \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (1.9)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío,  $\vec{r}_i$  denota la posición del  $i$ -ésimo electrón,  $\vec{R}_j$  es la posición del  $j$ -ésimo núcleo,  $Z_j$  es el número atómico del núcleo,  $P_j$  es el operador momento del núcleo y  $e$  es la carga del electrón. De la misma manera que en la sección anterior, se hace necesaria la realización de la aproximación de Born–Oppenheimer, con lo cual el Hamiltoniano para las vibraciones en el cristal (iones) se desacopla del Hamiltoniano que involucra electrones:

$$H_{ion} = \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + E(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) \quad (1.10)$$

Donde  $E(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n)$  representa la energía total de los electrones de valencia con los núcleos en estado estacionarios en las posiciones  $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n$  [22]

Usualmente, para encontrar las soluciones, se realiza una aproximación de la ecuación del movimiento de los núcleos, expandiendo  $H_{ion}$  como una función de sus desplazamientos  $\delta\mathbf{R}_j$  desde sus posiciones de equilibrio  $\delta\mathbf{R}_{j0}$

$$H_{ion} = H_0(\mathbf{R}_{10}, \dots, \mathbf{R}_{n0}) + H'(\delta\mathbf{R}_{10}, \dots, \delta\mathbf{R}_{n0}) \quad (1.11)$$

Donde el primer término es el Hamiltoniano del cristal para todos los núcleos en sus posiciones de equilibrio y el segundo corresponde al cambio del Hamiltoniano del núcleo debido a los desplazamientos  $\delta\mathbf{R}_{10}, \dots, \delta\mathbf{R}_{n0}$  de sus posiciones de equilibrio.

Para simplificar la notación, se puede escribir los desplazamientos de la posición de equilibrio del núcleo  $k$  en la celda unitaria  $l$  por  $\mathbf{u}_{kl}$ ; en otras palabras, el Hamiltoniano que describe el sistema de muchas partículas vibrando armónicamente se obtiene sumando la energía cinética con la energía potencial de la siguiente manera:

$$H'(\mathbf{u}_{kl}) = \frac{1}{2} M_k \left( \frac{d\mathbf{u}_{kl}}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{k'l'} \mathbf{u}_{kl} \cdot \Phi(kl, k'l') \mathbf{u}_{k'l'} \quad (1.12)$$

En esta ecuación,  $H'(\mathbf{u}_{kl})$  representa el cambio en el Hamiltoniano inducido por los desplazamientos del núcleo (kl) mientras todos los demás núcleos se encuentran en sus posiciones de equilibrio.  $\Phi(kl, k'l')$  es la matriz que contiene las constantes de fuerza entre los átomos (kl) y (k'l').

Para determinar la dinámica de la red descrita por el Hamiltoniano ( 1.12), se debe realizar un tratamiento clásico y resolver las ecuaciones de movimiento; esto implica describir la energía de la colección de las partículas con amplitudes pequeñas de oscilaciones. Estas oscilaciones pueden ser expresadas en términos de los modos normales de vibración. Un segundo paso para la solución de este problema es cuantizar las energías para esos modos normales. Cada una de esas vibraciones cuantizadas de la red son denominadas **fonones**.

Si están especificados por la posición  $\mathbf{R}_l$  se deben buscar soluciones periódicas a esta ecuación y se puede esperar que tengan la forma

$$\mathbf{u}_{kl}(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{u}_{k0} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} - \omega t)} \quad (1.13)$$

donde  $\mathbf{u}_{k0}$  corresponde al desplazamiento del ion en la celda unitaria ubicada en el origen,  $\mathbf{u}_{kl}$  son los desplazamientos para los núcleos k-ésimos dentro de la celda unitaria l-ésima,  $\mathbf{q}$  es el vector de onda,  $\omega$  la frecuencia de la onda y  $\mathbf{R}_l$  son las posiciones de los núcleos dentro de la red.

Las curvas de dispersión fonónica en cristales alrededor de las direcciones de alta simetría pueden ser medidas utilizando dispersión inelástica de neutrones o dispersión inelástica de rayos X de alta resolución, realizando una gráfica de la frecuencia ( $\omega$ ) versus el vector de onda (k) [22].

Las curvas de dispersión se caracterizan por tener como mínimo cuatro ramas, dos de ellas asociadas a fonones acústicos y las otras dos a fonones ópticos. Los modos acústicos son en general modos de bajas frecuencias caracterizados por vibraciones sincronizadas de la red, lo que correspondería a ondas de sonido en la red. Los modos ópticos asociados a frecuencias altas en cristales iónicos, están asociados con ondas electromagnéticas (en el rango del infrarrojo a temperatura ambiente) como un efecto de la oscilación de los dipolos eléctricos.

Cuando la radiación es dispersada por un cristal este puede emitir o absorber fonones, por lo que el análisis de la frecuencia y el momento de la radiación ofrece información sobre las curvas

de dispersión. Si la luz es dispersada por fonones acústicos, el proceso es denominado *dispersión de Brillouin*. El espectro de la luz detectada después de la colisión con el cristal muestra un pico central con la misma frecuencia del haz original y dos picos laterales correspondientes a la emisión o absorción de fonones respectivamente. Si la luz es dispersada por fonones ópticos, se tiene *dispersión Raman* y dos líneas laterales llamadas *Stokes* para fonones absorbidos y *anti-Stokes* para los fonones emitidos [25].

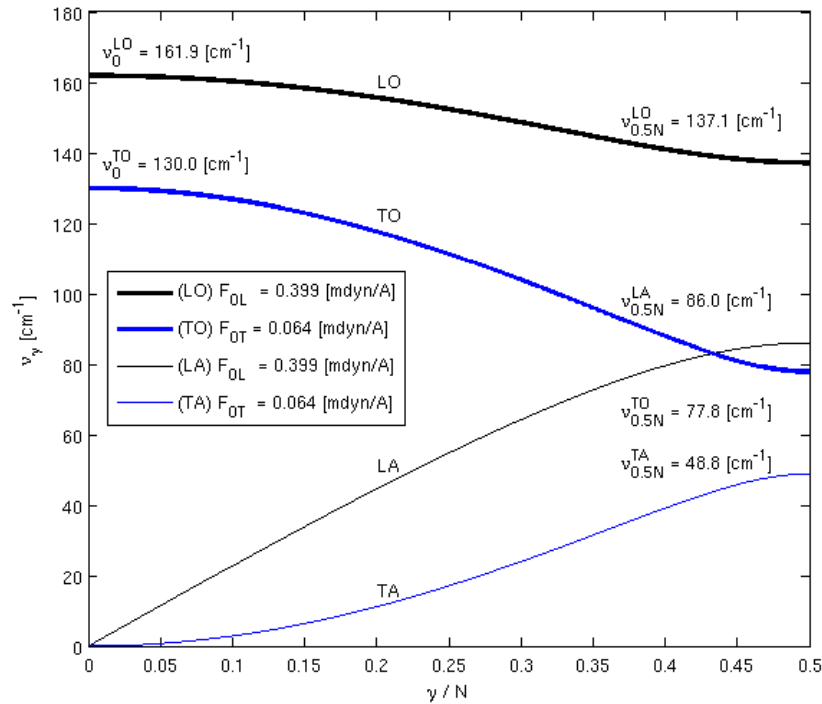


Figura 1.3: Modos longitudinales y transversales para una red hipotética de  $HgSe$  [7].

Un ejemplo de curva de dispersión es presentada en la figura 1.3 donde se muestran los modos longitudinales (ópticos (LO) y acústicos (LA)) y transversales (ópticos (TO) y acústicos (TA)) para una red hipotética de  $HgSe$ .

D. Miranda [7] muestra las curvas de dispersión fonónica para los modos acústicos de las vibraciones en las aleaciones de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , obtenidas para fracciones molares de  $x = (0.0, 0.1, 0.5 \text{ y } 0.75)$ , por medio de cálculos ab-initio. Los resultados muestran que las bandas con mayor dispersión lineal se asocian con el modo longitudinal y las bandas con frecuencias menores están relacionados con los modos transversales; la figura 1.4 muestran los modos acústicos para las aleaciones de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para  $x = 0,75$  [7].

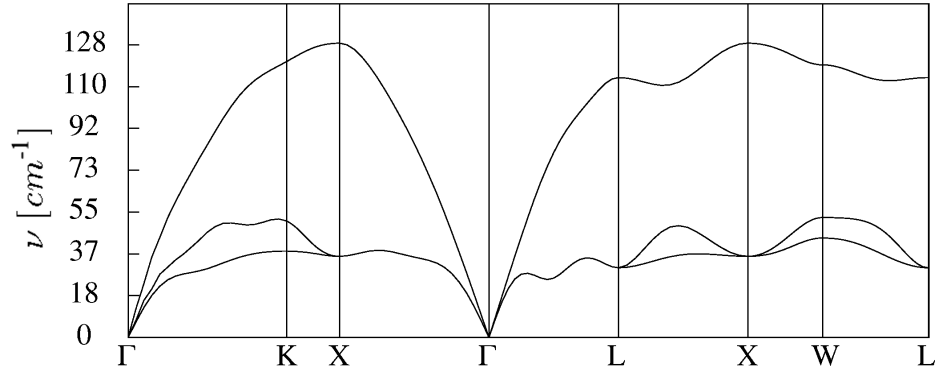


Figura 1.4: Curva de dispersión fonónica de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para  $x = 0,75$  [7].

D. Miranda y colaboradores [26] proponen que las frecuencias de los fonones para las aleaciones de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , en el centro de la primera zona de Brillouin ( $\vec{k} = 0$ ), para los modos longitudinales y transversales, está dada por las siguientes expresiones:

$$\nu_{LO} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A_{LO}(Z_A Z_B)^{S_{LO}}}{d^3} (\mu_A + \mu_B)} [cm^{-1}] \quad (1.14)$$

$$\nu_{TO} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A_{TO}(Z_A Z_B)^{S_{TO}}}{d^3} (\mu_A + \mu_B)} [cm^{-1}] \quad (1.15)$$

donde  $Z_A$  y  $Z_B$  son las cargas iónicas del anión y del catión,  $d$  es la distancia entre vecinos más cercanos en Å,  $\mu_A$  y  $\mu_B$  son las masas atómicas inversas dependientes de la fracción molar [ $\mu_A^{-1} = (1-x)m_{Hg} + xm_{Cd}$ ,  $\mu_B^{-1} = m_{Se}$ ],  $A$  y  $S$  son constantes calculadas obtenidas por medio de optimización de datos experimentales; donde se obtuvo que:  $A_{LO} = 6,08 \times 10^8 \left[ \frac{\text{Å}^3 \text{uma}}{\text{cm}^2} \right]$ ,  $S_{LO} = 0,51$  para los modos longitudinales y  $A_{TO} = 3,31 \times 10^8 \left[ \frac{\text{Å}^3 \text{uma}}{\text{cm}^2} \right]$  y  $S_{TO} = 0,69$ .

#### 1.4.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Cuando la luz incide sobre un material, esta provoca oscilaciones en los electrones, lo que los convierte en fuentes dispersoras de luz. El fenómeno de dispersión se basa en el cambio de la frecuencia de la onda emitida por el material con respecto a la onda incidente.

Clásicamente se puede describir la dispersión de la luz dentro de un semiconductor, tomando en cuenta las leyes de la óptica y el electromagnetismo, de la siguiente manera:

Se considera un campo electromagnético sinusoidal que incide sobre un material descrito por

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{F}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)$$

con lo que se induce una polarización sinusoidal  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  está descrita por

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)$$

La frecuencia y el vector de onda son los mismos que el de la radiación incidente; la amplitud de la polarización está dada por  $\mathbf{P}(\mathbf{k}_i, \omega_i) = \chi(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{F}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i)$

Si el sistema está a una temperatura finita,  $\chi$  presentará fluctuaciones debido a la excitación térmica. Como se vió anteriormente, los modos de vibración atómica están cuantizados en fonones. Si se considera el desplazamiento atómico  $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$  asociado a un fonón, este puede ser expresado como una onda plana

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Q}_i(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t)$$

con número de onda  $\mathbf{q}$  y frecuencia  $\omega_0$ . Ahora, se puede expresar la polarización del medio en presencia de vibraciones atómicas como

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = \mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q})$$

donde

$$\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) = \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{F}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)$$

es la polarización que oscila en fase con la radiación incidente, donde  $\chi_0$  es la susceptibilidad del medio sin fluctuaciones y

$$\mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) \mathbf{F}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)$$

es la polarización de la onda inducida por el fonón. Para determinar la frecuencia y el vector de onda de  $\mathbf{P}_{ind}$ , es necesario reescribir la expresión  $\mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q})$ ; para esto, se debe sustituir

el valor de  $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$  en la ecuación anterior, con lo que la polarización inducida será:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = & \frac{1}{2}(\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0\mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0)\mathbf{F}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \\ & \times \{ \cos[(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_0)t] + \cos[(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_0)t] \} \end{aligned} \quad (1.16)$$

La radiación producida por las dos ondas polarizadas son conocidas como dispersión de la luz **Stokes** y **anti-Stokes**; la expresión  $(\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0$  representa la variación de la susceptibilidad eléctrica inducida por el vector  $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$ . El corrimiento *Stokes* producido por una de las ondas del vector de polarización inducida  $\mathbf{P}_{ind}$  posee vector de onda  $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i - \mathbf{q}$  y frecuencia  $\omega_s = \omega_i - \omega_0$  y el corrimiento *anti-Stokes* tiene un vector de onda  $\mathbf{k}_{as} = \mathbf{k}_i + \mathbf{q}$  y una frecuencia  $\omega_s = \omega_i + \omega_0$  respectivamente. En pocas palabras, si el fotón emitido posee la misma energía del cambio de energía entre el estado base y el estado virtual excitado, estamos hablando de dispersión elástica, que es el proceso más probable; si por el contrario el fotón que abandona el sistema tiene una energía mayor o menor, hablamos de dispersión inelástica en el que el sistema regresa a un estado vibracional diferente al inicial [22].

Los últimos estudios de espectroscopía Raman para las aleaciones de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  fueron realizadas por D. Miranda [7], en las que utiliza fracciones molares de  $x = (0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  y  $0.5)$ , donde se observó que la frecuencia de la dispersión Raman presenta un corrimiento positivo conforme aumenta el valor de  $x$  en la aleación.

## Capítulo 2

# MÉTODOS Y MATERIALES

### 2.1. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE $Hg_{1-x}Cd_xSe$ POR ELECTRODEPOSICIÓN

La deposición electroquímica de la película de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  fue realizada a temperatura ambiente en una celda convencional de tres electrodos; la celda y los electrodos fueron diseñados y fabricados por el equipo de trabajo atendiendo a las necesidades de la investigación. Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl (3M KCl) como electrodo de referencia; como contraelectrodo un electrodo de grafito de alta pureza (Alfa Aesar), y se empleó una oblea de silicio como material del electrodo de trabajo, superficie en la cual fué depositada la película de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ .

La superficie del electrodo de silicio fue pulida utilizando una lija de carburo de silicio 1500 durante 3 minutos, posteriormente la superficie fue pulida con alúmina hasta lograr una apariencia de “espejo” durante 3 minutos, luego se lavó con abundante acetona. Después se realizó un decapado químico o «etching» utilizando ácido fluorhídrico a una concentración del 48 % dejándola inmersa por un periodo de un minuto; con el fin de eliminar la capa de óxido de silicio nativa que se forma en la superficie de la oblea (Figura 2.1) [27]. Cabe resaltar que este proceso debe ser llevado en el menor tiempo posible, con el propósito de minimizar la formación de óxidos en la superficie de la oblea. El contacto eléctrico entre el electrodo de cobre y la oblea de silicio se realizó utilizando eutéctico de In-Ga [28].

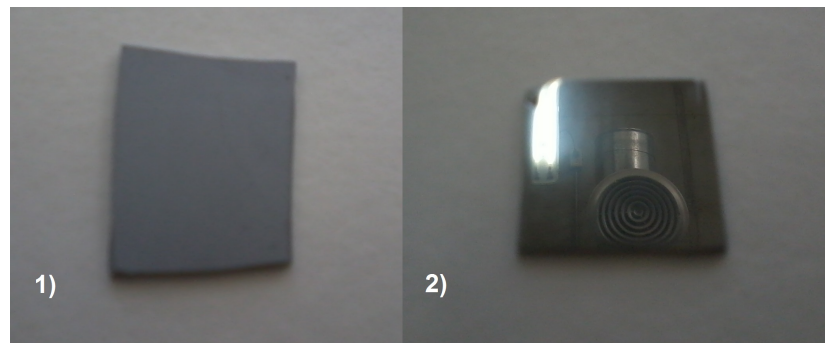


Figura 2.1: Silicio empleado para el electrodeposito 1) sin pulir y 2) pulido a espejo.

Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada con una resistividad de  $18,2 M\Omega$ . Los reactivos utilizados fueron  $SeO_2$ ,  $HgCl_2$  y  $CdSO_4 \cdot 8H_2O$  (Merck) de grado analítico, cada uno en una concentración de 10 mM, 1 mM y 50 mM respectivamente. El pH de la solución fue ajustado a 2,3 adicionando  $H_2SO_4$  [29]. Posterior a la preparación de la solución, se sometió por 40 minutos, a nitrógeno gaseoso para minimizar el oxígeno presente en la solución. El montaje utilizado en el proceso de electrodeposición se muestra en la figura 2.2.

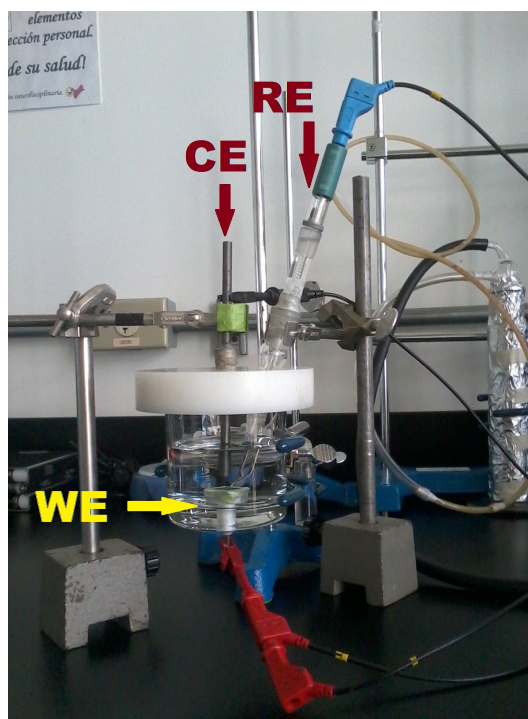


Figura 2.2: Celda electroquímica.

## 2.2. ESTRUCTURA CRISTALINA

### 2.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La estructura cristalina de la película de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  fue determinada con un difractómetro de rayos X marca BRUKER modelo D8 DISCOVER. La fuente de radiación fue la correspondiente a la línea  $Cu - K\alpha$  con una longitud de onda  $\lambda = 0,15405$  nm, operado a 40 kV y 30 mA. El barrido fue continuo realizando una medición cada 2 segundos, en un rango de medida de  $10^\circ - 70^\circ$  con una distancia de muestreo de  $0,015^\circ (2\theta)$ , y un ángulo de incidencia de  $2^\circ$ .

### 2.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La morfología de los depósitos fue obtenida utilizando un microscopio marca FEI modelo QUANTA FEG 650. Se utilizó un voltaje de aceleración de 10 kV utilizando el modo de alto vacío en la cámara. Por otro lado, para analizar la composición se utilizó un detector para análisis EDS.

## 2.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA: FOTOLUMINISCENCIA Y ESPECTROSCOPIA RAMAN

El estudio de fotoluminiscencia fue realizado utilizando el espectroscopio Raman marca Horiba Scientific referencia LabRam Evolution; las muestras fueron colocadas sobre un portaobjetos de vidrio. Los espectros fueron medidos a una temperatura de 291 K radiando la muestra con láseres con longitudes de onda de 532 nanómetros, con una potencia de 10 milivatios. Para las medidas de fotoluminiscencia se utilizó una rejilla de 600 líneas por milímetro, con tiempos de integración de 20 y 40 segundos, realizando entre 5 y 7 barridos entre  $800 - 1100nm$ .

Para las medidas de espectroscopía Raman se emplearon las mismas condiciones que para la fotoluminiscencia, excepto que se usaron tres excitaciones diferentes (473, 532 y 785 nanómetros) con potencias de salida de 100, 10 y 50 milivatios respectivamente y se realizó un barrido entre  $100 - 500cm^{-1}$ .

## Capítulo 3

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA

La solución electrolítica de composición 10 mM  $SeO_2$ , 1 mM  $HgCl_2$  y 50 mM  $CdSO_4$  ha sido usada para depositar una aleación de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  sobre titanio [30]; sin embargo, hasta donde se sabe no se han publicado estudios de la deposición de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  sobre silicio usando este electrolito. En la figura 3.1 se muestra el voltamperograma cíclico obtenido sobre un electrodo de silicio en contacto con la solución electrolítica antes mencionada, cuando la perturbación es iniciada a partir del potencial de circuito abierto en dirección negativa. Se observa un aumento progresivo de la corriente en el intervalo de -0.2 V a -0.7 V, posteriormente la corriente se incrementa abruptamente hasta un potencial de -0.9 V, para nuevamente disminuir la velocidad del proceso. A potenciales mayores que -1 V se observan corrientes altas y una tendencia a estabilizarse, este tipo de comportamiento se ha observado en sustratos que poseen resistencias muy altas, debido a la formación de óxidos nativos en la superficie del silicio [31] y este comportamiento ha sido observado en la deposición de CdSe sobre silicio [17]; ya que estudios voltamperométricos realizados sobre titanio y antimonio de galio muestran claramente un pico de reducción a potenciales entre -0,6 y -0,66 V para las mismas concentraciones [32]. Al invertir el barrido de potencial la corriente es mayor que en barrido directo, y se registra un sobrecruce a un potencial de -0,66 V. Este rasgo es característico de la reducción de un ión metálico que por los valores de potencial puede corresponder a la reducción de  $Cd^{2+}$  [33]. A corrientes mayores que cero se observa un pico A característico de

la disolución del depósito previamente formado [12, 17, 30].

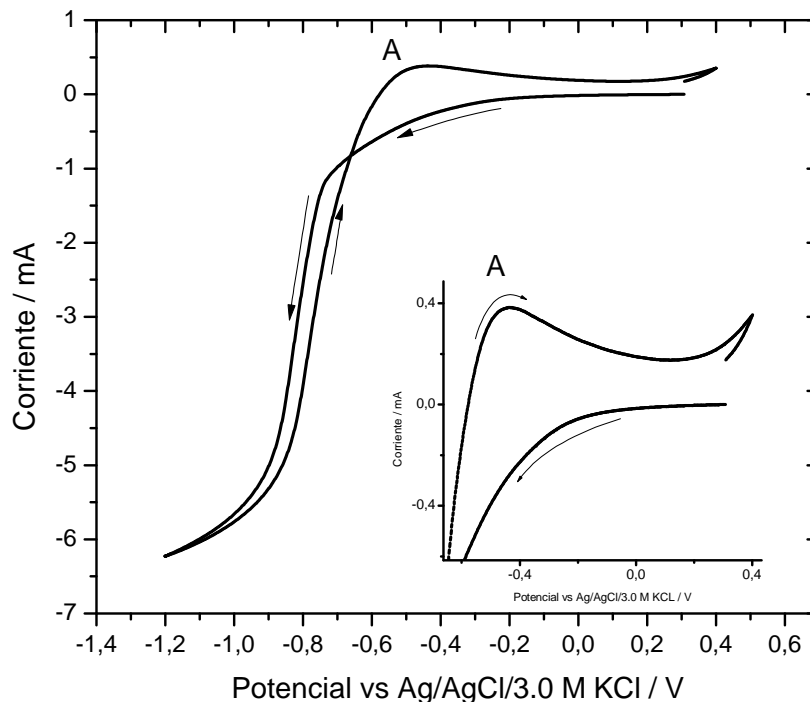


Figura 3.1: Voltamperograma cíclico obtenido a una velocidad de barrido de 100 mV/s sobre Si a partir de una solución acuosa de 10 mM  $SeO_2$ , 1 mM  $HgCl_2$  y 50 mM  $CdSO_4$ .

Con la finalidad de depositar una película de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  sobre silicio se impuso un potencial de -0,6 V por 1800 segundos. Este potencial fue seleccionado a partir del trabajo publicado por Himei y colaboradores [9]. En la figura 3.2 se muestra el transitorio de corriente correspondiente; inicialmente se observa un incremento de la corriente debido al aumento del área superficial del electrodo por el crecimiento de los núcleos de la aleación; posteriormente la corriente disminuye hasta alcanzar un valor constante [34].

En la figura 3.2 se presenta el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Cottrel (línea punteada), en donde se observa que el decaimiento de la corriente no se ajusta del todo a  $t^{-1/2}$ . Por tanto, el proceso de deposición al potencial seleccionado sugiere un control adicional, además de la difusión, el cual puede ser un proceso controlado por transferencia de carga [34].

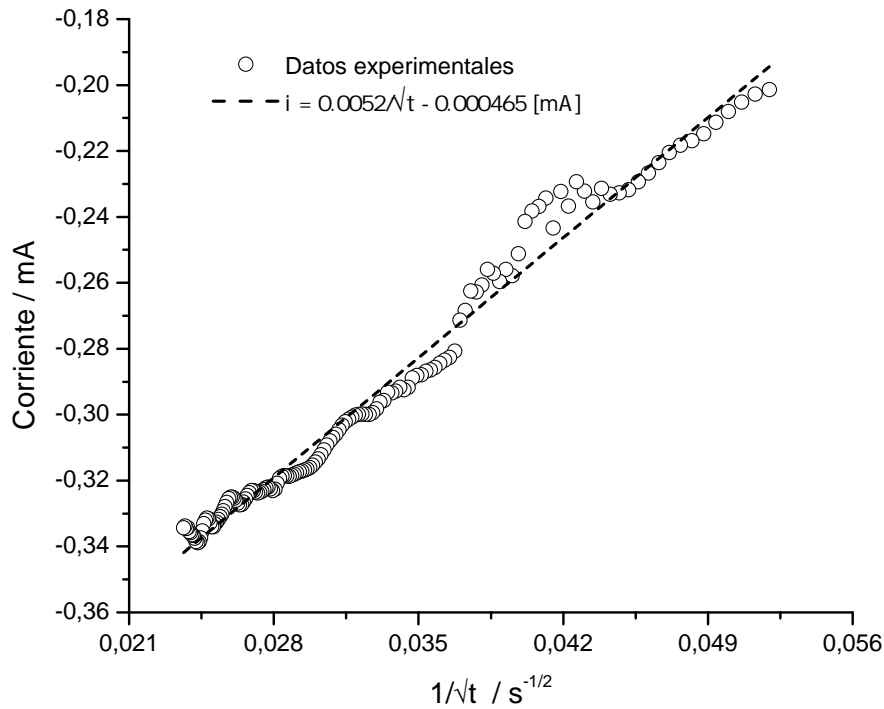


Figura 3.2: Transitorio de corriente característico obtenido al imponer un potencial de  $-0.6$  V para la deposición de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  sobre Si, a partir de una solución acuosa de  $10$  mM  $SeO_2$ ,  $1$  mM  $HgCl_2$  y  $50$  mM  $CdSO_4$ , por un periodo de  $1800$  segundos.

### 3.2. MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA CRISTALINA

En la figura 4.3 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido de alto campo del depósito obtenido sobre silicio. Las figuras 3.3(a) y 3.3(b) muestran las micrografías comparativas de electrones secundarios y retrodispersados. En la figura 3.3(a) se puede observar un conglomerado de granos de distribución relativamente homogénea en la superficie, donde se aprecian tamaños de grano de aproximadamente  $5\mu m$ . La imagen 3.3(b) de electrones retrodispersados muestra que el depósito es homogéneo, es decir  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ; las zonas oscuras corresponden al sustrato. Este contraste es debido a la interacción elástica de los electrones con cada una de las sustancias dentro de la muestra, que es único para cada una de ellas [35]. En las figuras 3.3(c) y 3.3(d) se puede apreciar que se forman agregados globulares en

forma de “piña”, los cuales crecen de manera heterogénea y forman una película delgada. Esto sugiere que la nucleación es progresiva, ya que el número de núcleos crece gradualmente con el tiempo de deposición como se muestra en la figura 3.4(b)

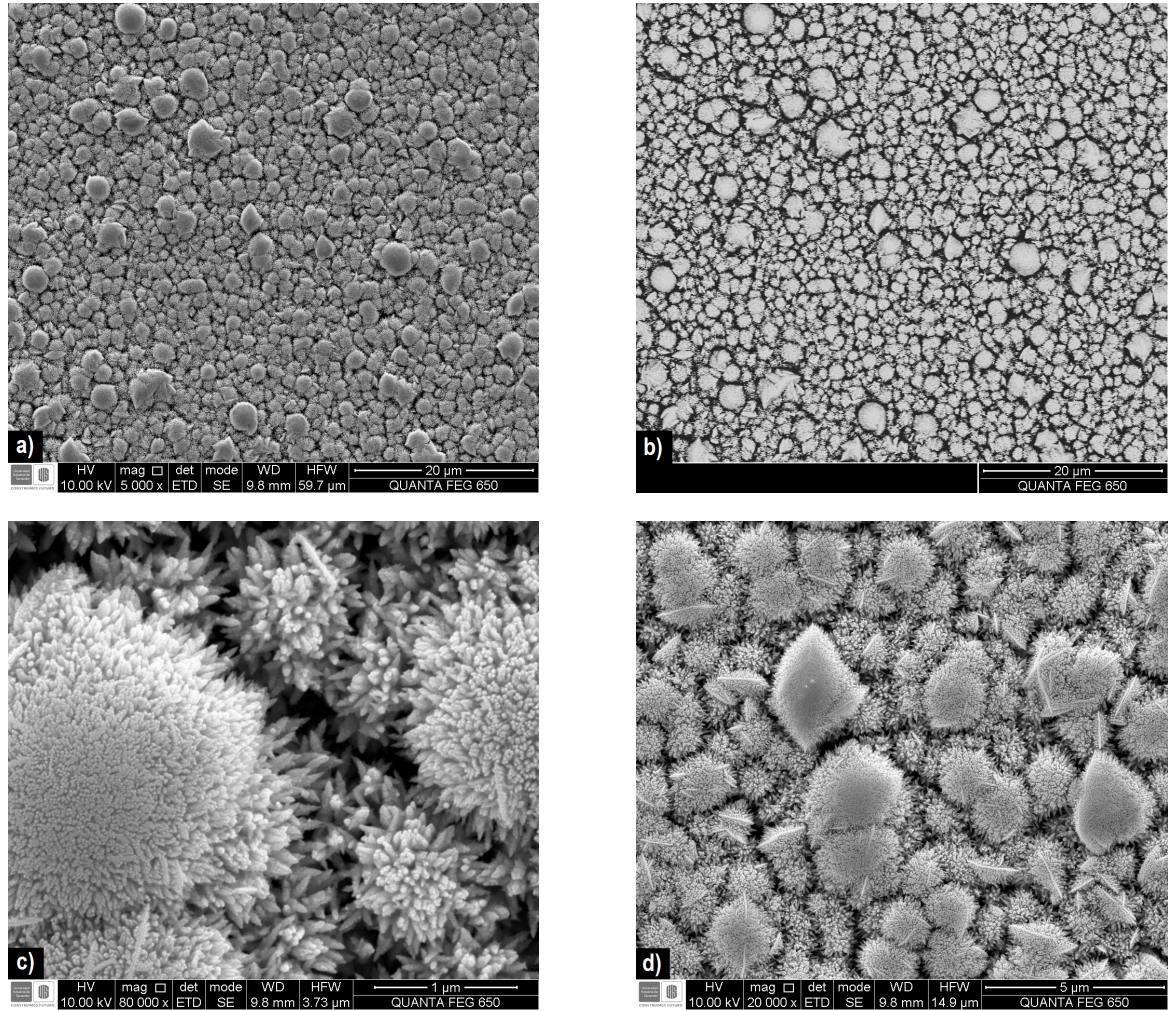


Figura 3.3: Imágenes FESEM película de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  sobre Silicio a diferentes magnificaciones. Imágenes de electrones secundarios a) 5000x, c) 80000x, d) 20000 y electrones retrodispersos b) 5000x.

La imagen 3.4(a), muestra que el ancho de la película es de aproximadamente de  $1,1 \mu m$  para un tiempo de crecimiento de 1800 segundos. La imagen 3.4(b) muestra el reverso de la película; para poder realizar la observación, se desprendió la película utilizando una cinta de grafito para su posterior observación en el microscopio electrónico. En la imagen se puede

observar un crecimiento tipo papila y crecen desde un área muy pequeña, lo que sugiere que se deposita inicialmente una semilla y de allí crece la película.

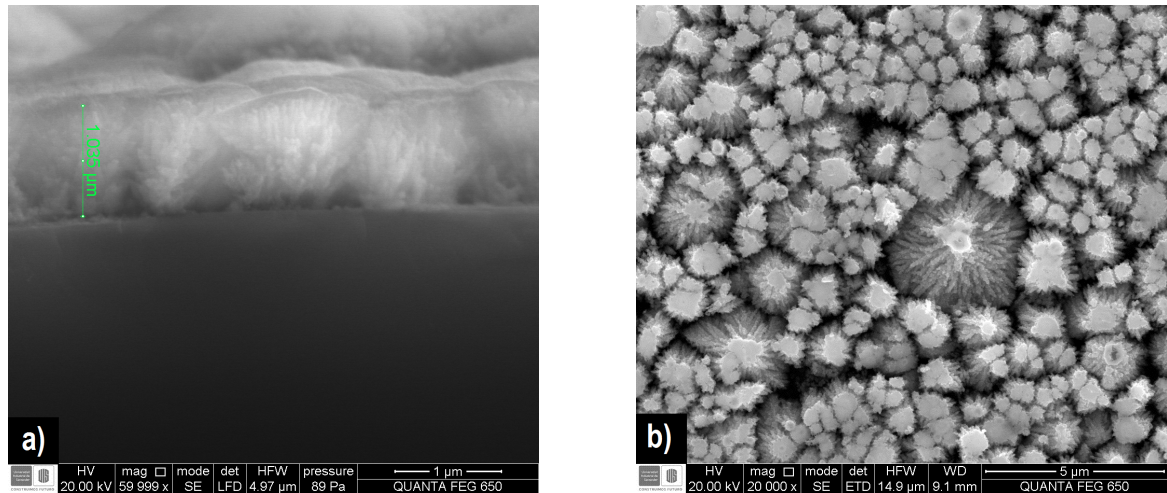


Figura 3.4: a) Micrografía de FESEM de la sección transversal de la película de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  y b) reverso de la película de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ .

En la imagen 3.5 se muestra el espectro EDS para la película de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , donde se observan los picos característicos asociados a cada uno de los elementos presentes en la película (Hg, Cd y Se). En la imagen se puede apreciar una mayor concentración de mercurio que de cadmio, lo que da como resultado una fracción molar de  $x = 0,3$ . Este es un resultado inesperado, debido a que en el baño electrolítico utilizado para el crecimiento de la película posee una mayor concentración de cadmio que de mercurio. Los electrones utilizados en las pruebas EDS poseen un poder de penetración en la superficie dependiendo de propiedades como la densidad del material, entre otros. Se podría asumir que la distancia penetración de los rayos X se acerca bastante a la interfase película-sustrato, y el hecho de que exista una mayor cantidad de mercurio en esa interfase puede estar relacionada con el mecanismo de electrodeposición. Hossun y colaboradores [15], muestran que para películas de  $Zn_{1-x}Hg_xSe$  ricas en mercurio, utilizan potenciales de deposición  $\geq -0,6$  V vs SCE, y el aumento del contenido del mercurio puede estar atribuido a la naturaleza noble y potencial positivamente alto para la deposición del mercurio comparado con los otros dos elementos.

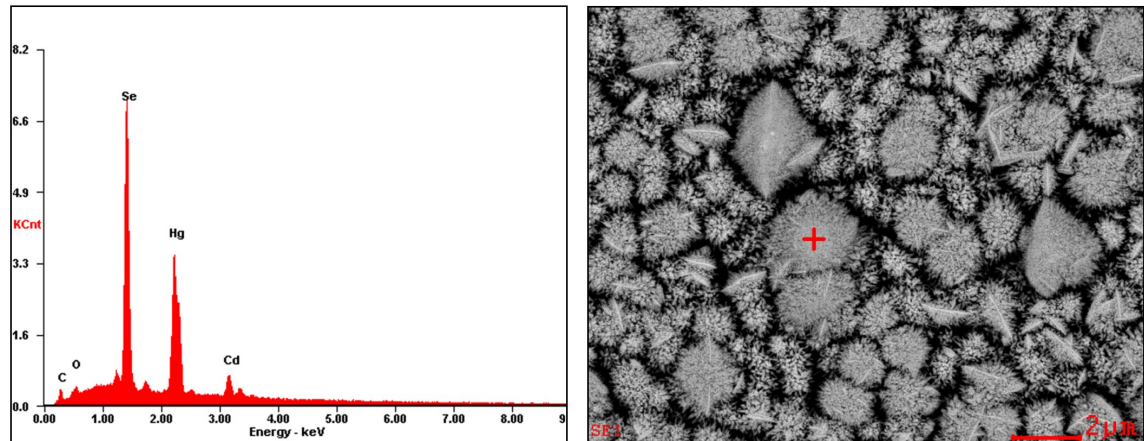


Figura 3.5: Medida de EDS para la película de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ .

El difractograma de rayos X de la película es comparado con los patrones de difracción de CdSe (línea verde, PDF N° 000-19-0191) y  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  (línea púrpura, PDF N° 010-71-4138); cabe resaltar que las líneas de difracción del sustrato de silicio no aparecen. La forma de los picos de difracción sugieren una buena cristalinidad, lo que favorece la propagación de los fonones dentro de la película de una manera ideal, entre otros fenómenos. El parámetro de celda se calculó utilizando un proceso de refinamiento, encontrando que el parámetro de celda es 6,075 Å. Para los picos de difracción en  $54,41^\circ$  y  $55,90^\circ$  no se encontró coincidencia con alguna fase ni elemento asociado a la aleación, tampoco se reporta algún patrón parecido para las aleaciones de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ . La identificación de estos picos sale del alcance de este trabajo.

La figura 3.7 muestra el ajuste realizado a los datos reportados por Kalb y Leute [19], donde se aprecia la dependencia lineal del parámetro de celda con la fracción molar la gráfica muestra dos intervalos lineales el primero para  $x < 0,66$  y el segundo para  $x > 0,7$ ; debido a que sólo se reportaba  $a(x)$  para  $0 \leq x \leq 0,77$  fue necesario incluir el parámetro de celda del CdSe reportado por D. Strauch [21], hallado experimentalmente. Cuando se sustituye el valor del parámetro de celda encontrado utilizando el difractograma de Rayos X, se encuentra que la fracción molar de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  es de  $x = 0,8$ .

Después de la preparación las películas muestran un desprendimiento del silicio debido a la baja adherencia (figura 3.8); esto posiblemente se debió a la diferencia entre los parámetros de

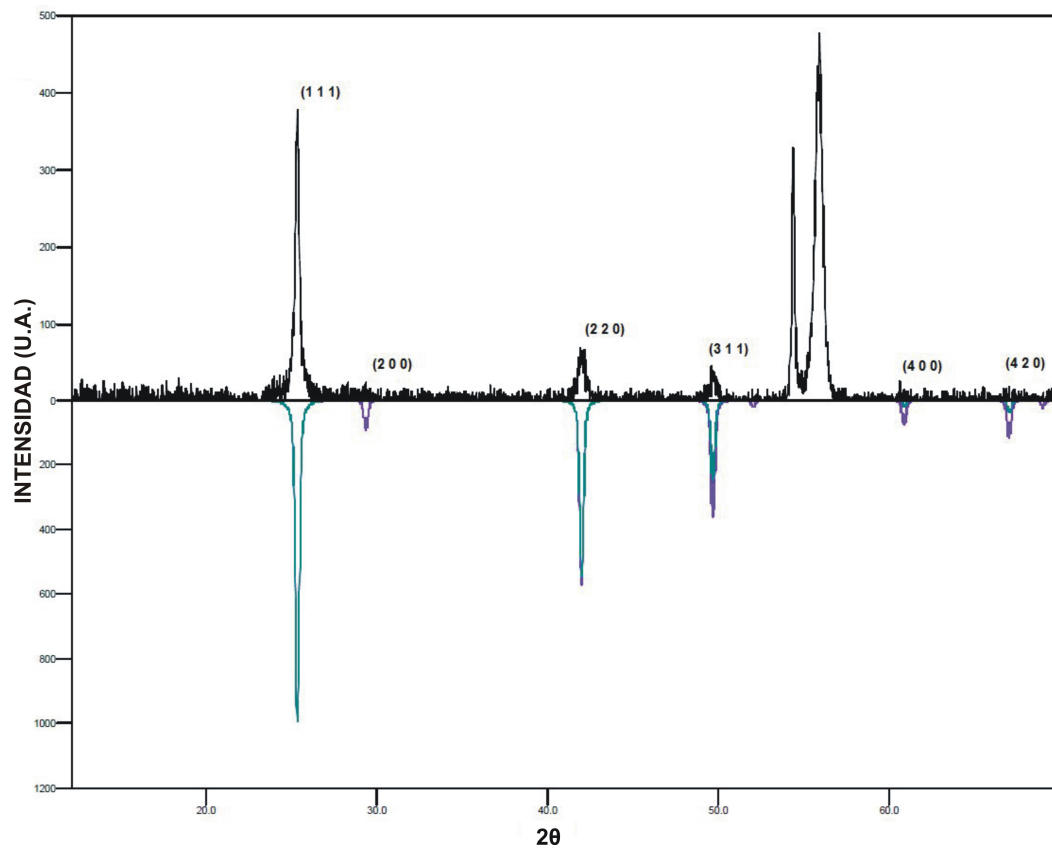


Figura 3.6: Difractograma de rayos X de haz rasante para la película de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ .

celda entre ellos (aproximadamente  $0,7 \text{ \AA}$ ), lo que ocasiona un aumento en las dislocaciones y una disminución de las fuerzas interatómicas entre las dos superficies. Algunos autores sugieren corregir este problema realizando la deposición a temperaturas entre  $60$  y  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ; en este trabajo no fue posible la realización del depósito debido a que la celda que se debe utilizar debe tener un control de temperatura, como por ejemplo una chaqueta para hacer fluir agua a la temperatura requerida.

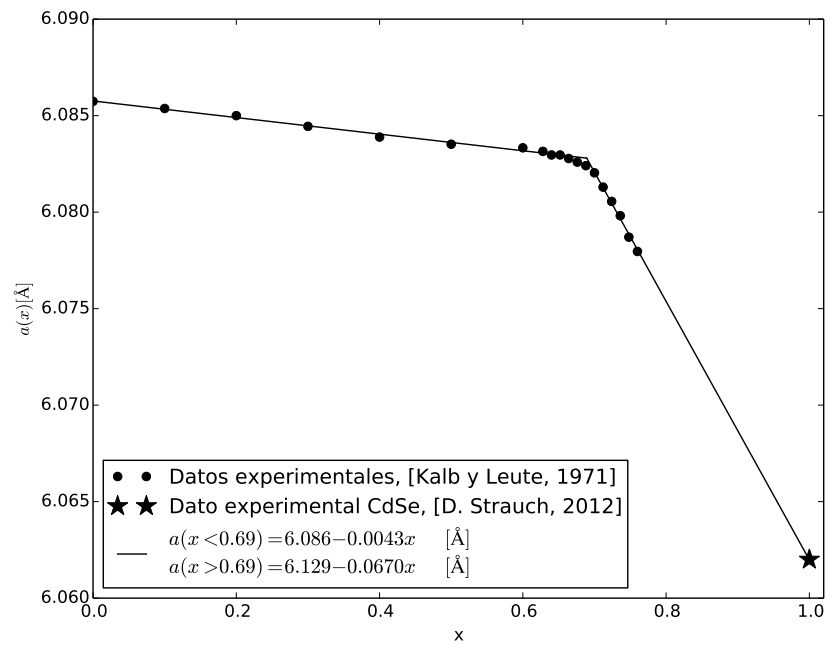


Figura 3.7: Difractograma de rayos X de haz rasante para la película de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ .



Figura 3.8: Película de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  desprendida por baja adherencia.

### 3.3. FOTOLUMINISCENCIA

La figura 3.9 muestra el espectro de fotoluminiscencia de la película de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ , que fue modelada utilizando deconvolución Lorentziana, debido a que la distribución de probabilidad que se ajusta mejor a los procesos de transición entre la banda de valencia y la de conducción es de tipo lorentziana, lo que permite encontrar el pico para la transición más probable entre las dos bandas [36]. El pico principal se encuentra en  $1,3 eV$  asociado al gap de energía producido por la recombinación radiativa de los pares electrón-hueco; la emisión de la transición está en el rango infrarrojo cercano. Utilizando la ecuación 1.8 propuesta por Summers y Broerman se encuentra que la fracción molar para la película corresponde a  $x = 0,8$ . Además de esto, la figura muestra un pequeño pico para una energía de  $1,2 eV$  que sugiere transiciones electrónicas para algún tipo de impureza dentro de la película.

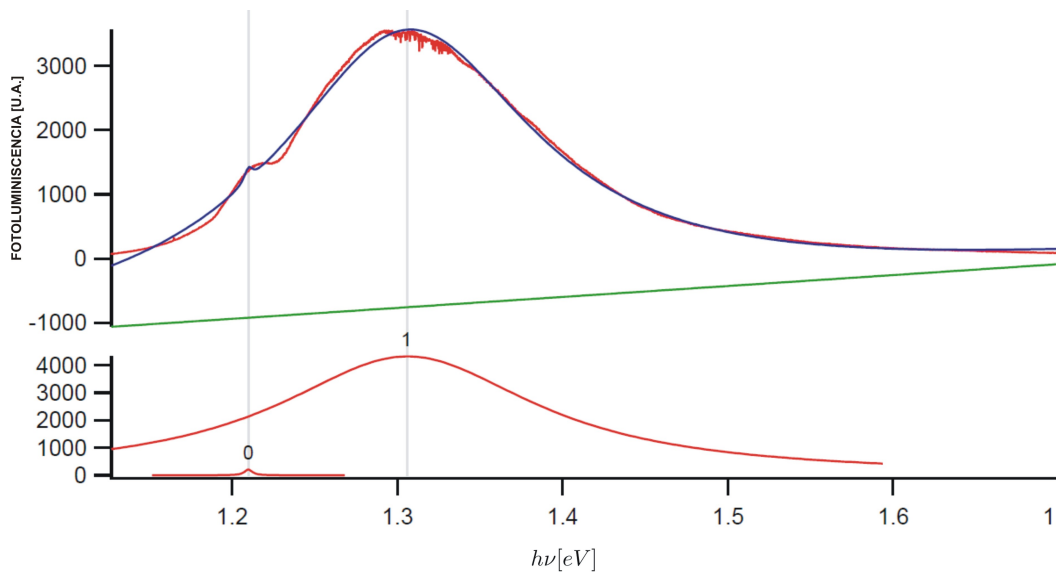


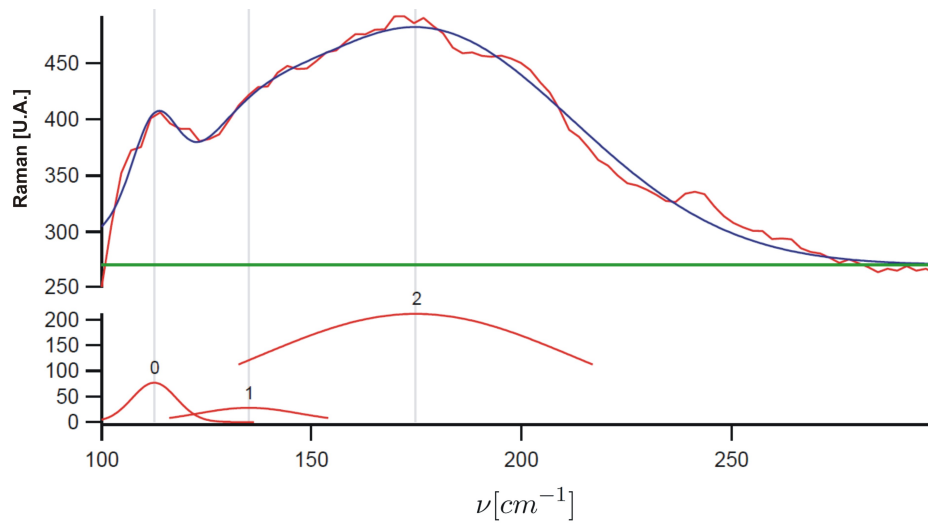
Figura 3.9: Espectro de fotoluminiscencia para  $Hg_{1-x}Cd_xSe$

### 3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

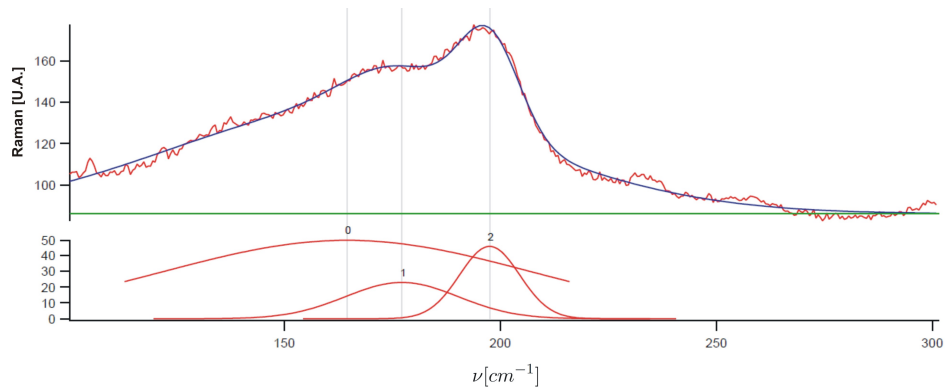
En las figuras 3.10(a), 3.10(b) y 3.10(c) se muestran espectros Raman de la película de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para tres longitudes de onda, esto se realizó con el objetivo de observar la activación de los distintos modos vibracionales dependientes de cada una de las longitudes de onda

con la que se hizo incidir la muestra. Para encontrar los picos Raman fueron encontrados utilizando deconvolución gaussiana. Los espectros muestran picos bien definidos para cada uno de los espectros Raman. Si bien la medida Raman no depende de la longitud de onda de la señal de excitación, se aprecia que se activan ciertos modos vibracionales dependiendo de la longitud de onda con la que se excita la muestra.

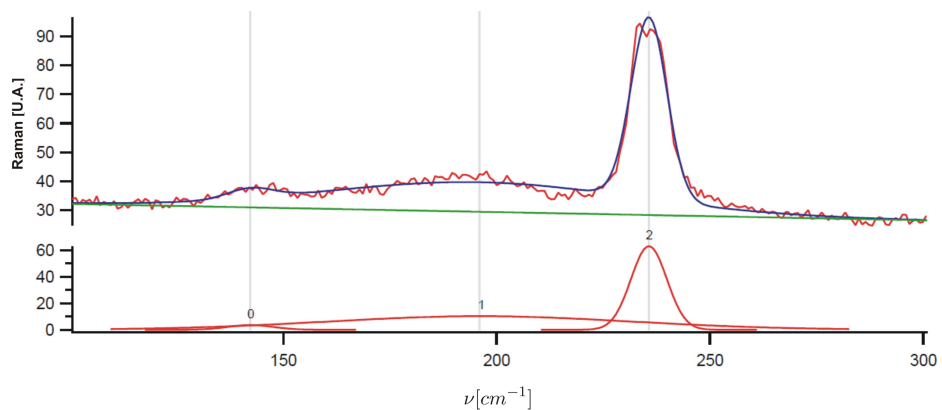
La figura 3.11 muestra el ajuste de los datos de los espectros Raman al modelo propuesto por D. Miranda [7]. Se encontraron las fracciones molares  $x = 0,0$ ,  $\sim 0,1$  y  $\sim 1,0$  presentes en la película. Como se observa, los modos vibracionales para las vibraciones longitudinales ópticas deben estar en un intervalo entre  $173$  y  $193 \text{ cm}^{-1}$  y las transversales ópticas entre  $141$  y  $165 \text{ cm}^{-1}$ , para todas las posibles fracciones molares  $x$  entre  $0,0$  y  $1,0$ . En las imágenes 3.10(a), 3.10(b) y 3.10(c), se observan picos por fuera de estos intervalos que no pueden ser explicados con el modelo propuesto por D. Miranda a menos que se consideren pequeños cambios en las distancias entre vecinos más cercanos, es decir,  $d$  en la ecuación 1.14 tendría que ser  $24\%$  más pequeña que en las aleaciones volumétricas para CdSe en el modo longitudinal óptico y para el modo transversal óptico de CdSe, ecuación 1.15,  $d$  tendría que ser  $29\%$  más pequeño que en las aleaciones volumétricas. Se ha encontrado que el parámetro de celda de semiconductores como el InSb y el GaAs varía si es crecido en bulk [37, 38] o en nanohilo [39, 40]; el porcentaje de diferencia entre la distancia de vecinos más cercanos de estas dos formas de crecimiento para el InSb es del  $0,5\%$  y para el GaAs del  $4\%$ . Este resultado, sugiere que la película de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  es un sistema de baja dimensionalidad.



(a) Espectro Raman  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  medido con  $\lambda = 473nm$  y potencia de 100 mW



(b) Espectro Raman  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  medido con  $\lambda = 532nm$  y potencia de 10 mW



(c) Espectro Raman  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  medido con  $\lambda = 785nm$  y potencia de 50 mW

Figura 3.10: Espectros Raman de la película de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$

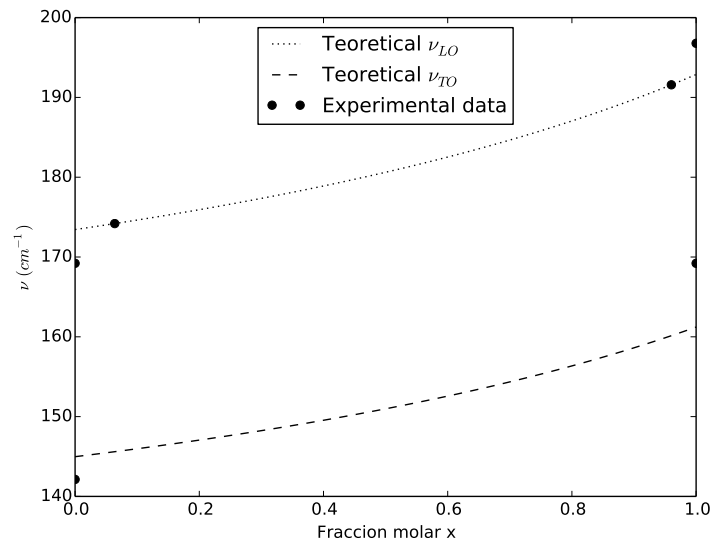


Figura 3.11: Frecuencia de los fonones en  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  versus la fracción molar  $x$  de cadmio

### 3.5. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA PELÍCULA DE $Hg_{1-x}Cd_xSe$

En la tabla 3.1 se resumen los resultados del estudio de la fracción molar  $x$  para la película delgada de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  depositada sobre Si.

Tabla 3.1: Comparativo de todas las fracciones molares  $x$  obtenidas por las diferentes técnicas experimentales

| Solución | EDS | DRX | Fotoluminiscencia | Raman |
|----------|-----|-----|-------------------|-------|
| 0.9      | 0.3 | 0.8 | 0.8               | 0.0   |
|          |     |     | 0.9               | ~ 0.1 |
|          |     |     |                   | ~ 1.0 |

La solución preparada para el crecimiento de la película tenía un alto contenido de cadmio, esto se hizo con el objetivo de obtener una película semiconductor esperada un crecimiento tipo coliflor, según lo reportado para CdSe [13]. En las imágenes de microscopía electrónica se observó un crecimiento en forma de agregados globulares en la superficie y en el interior, un crecimiento tipo aguja, figuras (3.3(c), 3.3(d), 3.4(a)). El análisis químico, por EDS, muestra un alto contenido de Hg, lo que contrasta con el resultado esperado de acuerdo a las concen-

traciones de solución preparada para el crecimiento, baño electrolítico. Además, en el análisis químico por EDS no se observó el sustrato, figura (3.5).

En el análisis de difracción de rayos X se observaron dos picos con alta intensidad en los ángulos de difracción de  $54,41^\circ$  y  $55,90^\circ$ , asociados a reflexiones entre al menos dos planos con distancia interplanar de aproximadamente  $1 \text{ \AA}$ . Estos planos de reflexión no se lograron identificar en la investigación.

Las fracciones molares obtenidas en el análisis con DRX, fotoluminiscencia y Raman coinciden en los valores de  $x \approx 1$ , sin embargo, el análisis del espectro Raman sugiere la existencia de  $x \approx 0$ .

Las diferentes fracciones molares encontradas sugieren que con la deposición electroquímica se obtienen varias fases para la aleación de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ .

## Capítulo 4

# CONCLUSIONES

- En este trabajo se logró el crecimiento de películas delgadas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  sobre silicio mediante electrodeposición en medio ácido y a temperatura ambiente aplicando un pulso de potencial constante de -0,6 V vs Ag/AgCl, utilizando una celda convencional de tres electrodos diseñada e implementada por el equipo de trabajo.
- La rugosidad de la película es apreciable, esto debido a la forma que toman en la superficie los conglomerados globulares de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$ .
- Con el fin de mejorar la reproducibilidad del experimento y la calidad de los depósitos se implementó una mejora en el proceso de limpieza de los sustratos.
- El estudio de difracción de rayos X mostró que las aleaciones de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  poseen una estructura tipo blenda de zinc; además, los picos en el difractograma son angostos y bien definidos, lo que se traduce en una buena cristalinidad de la aleación depositada sobre la película. Además de esto, existen dos picos que no se pudieron asociar con ningún elemento o compuesto dentro de la aleación.
- Las medidas de fotoluminiscencia muestran que la emisión de los fotones están en el rango infrarrojo cercano que concuerda con los valores para la brecha de energía de las aleaciones estudiadas. Con este resultado y utilizando la ecuación de Summers y Broerman, se calcularon las fracciones molares presentes en la aleación.
- Los espectros Raman mostraron la activación de ciertos modos vibracionales dependien-

tes de la longitud de onda con la que se realice la medición. La buena cristalinidad de la película posibilita una mejor propagación de los fonones al interior de la misma. Además con las frecuencias obtenidas por medio de la deconvolución gaussiana, se pudieron obtener las fracciones molares presentes en la película utilizando el modelo desarrollado por D. Miranda.

- El valor de las fracciones molares calculados por los distintos métodos, muestran valores diferentes. Esto sugiere la co-existencia de varias fases de la aleación. Para poder lograr una única fase, es necesario revisar y mejorar la metodología para el crecimiento de las películas delgadas utilizando deposición electroquímica.

# Bibliografía

- [1] D. Lincot, “Electrodeposition of semiconductors,” *Thin Solid Films*, vol. 487, no. 1-2, pp. 40 – 48, 2005.
- [2] C. Natarajan, G. Nogami, and M. Sharon, “Electrodeposition of  $zn_{1-x}cd_xse$  ( $x = 0-1$ ) thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 261, no. 1-2, pp. 44 –51, 1995.
- [3] C. Natarajan, M. Sharon, C. Levy-Clement, and M. Neumann-Spallart, “Electrochemical deposition of n-zinc mercury selenide thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 257, no. 1, pp. 46 – 53, 1995.
- [4] R. Willardson and A. C. Beer, *Defects, (HgCd)Se, (HgCd)Te*, vol. 16 of *Semiconductors and Semimetals*. Elsevier, 1981.
- [5] D. A. Nelson, C. J. Summers, and C. R. Whitsett, “Phase diagram and crystal growth of pseudobinary hgse-cdse alloys,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 6, 1977.
- [6] E. I. Gheorghita and G. S. G. ang F. M. Munteanu, “Reflection spectra of the  $hgse_xte_{1-x}$ ,” *IEEE*, vol. 21, pp. 583–586, Oct 1996.
- [7] D. A. Miranda, *Caracterización de las aleaciones cristalinas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para  $x \leq 0,5$* . PhD thesis, Universidad de los Andes, Merida -ela, Nov. 2011.
- [8] G. Brill, Y. Chen, and P. Wijewarnasuriya, “Study of hgcdse material grown by molecular beam epitaxy,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 40, no. 8, pp. 1679–1684, 2011.
- [9] N. Himei and J. Muto, “Preparation and properties of electrodeposited  $hg_{1-x}cd_xse$  films,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 11, no. 2, pp. 145–149, 2000.

- [10] P. P. Hankare, V. M. Bhuse, K. M. Garadkar, S. D. Delekar, and P. R. Bhagat, “Cdhgse thin films: preparation, characterization and optoelectronic studies,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 19, no. 2, p. 277, 2004.
- [11] C. Whitsett, J. Broerman, and C. Summers, “Chapter 2 crystal growth and properties of hg<sub>1-x</sub>cd<sub>x</sub>se alloys,” in *Defects, (HgCd)Se, (HgCd)Te* (R. Willardson and A. C. Beer, eds.), vol. 16 of *Semiconductors and Semimetals*, pp. 53 – 118, Elsevier, 1981.
- [12] F. A. Kroger, “Cathodic deposition and characterization of metallic or semiconducting binary alloys or compounds,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 125, no. 12, pp. 2028–2034, 1978.
- [13] M. Bouroushian, *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Monographs in Electrochemistry, Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [14] S. Thanikaikarasan, C. Vedhi, X. S. Shajan, and T. Mahalingam, “Investigation of solution ph effect on electrochemical, microstructural, optical and photoelectrochemical properties of cdse thin films,” *Solid State Sciences*, vol. 15, no. 0, pp. 142 – 151, 2013.
- [15] H. Moon, A. Kathalingam, T. Mahalingam, J. Chu, and Y. Kim, “Studies on electrosynthesized zinc mercury selenide alloys,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 18, no. 10, pp. 1013–1019, 2007.
- [16] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2nd ed., 2001.
- [17] E. Chubenko, A. Klyshko, V. Petrovich, and V. Bondarenko, “Electrochemical deposition of zinc selenide and cadmium selenide onto porous silicon from aqueous acidic solutions,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 21, pp. 5981 – 5987, 2009.
- [18] W. F. Zhao, G. Brill, Y. Chen, and D. J. Smith, “Microstructural characterization of hgcdse grown by molecular beam epitaxy on zn<sub>te</sub>/si(112) and gasb(112) substrates,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 41, 2012.
- [19] A. Kalb and V. Leute, “The miscibility gap of the system cdse-hgse,” *physica status solidi (a)*, vol. 5, 1971.

- [20] D. A. Miranda, S. A. L. Rivera, C. Power, J. A. Henao, and A. Macias, “Phonons and crystalline structure of  $hg_{1-x}cd_xse$  alloys ( $0 < x \leq 0,5$ ),” *Symposium Proceedings*, vol. 1372, pp. 1 – 6, 2012.
- [21] D. Strauch, “Cdse: lattice parameters,” in *New Data and Updates for several III-V (including mixed crystals) and II-VI Compounds* (U. Rössler, ed.), vol. 44E of *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, pp. 120–124, Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [22] P. Yu and M. Cardona, “Fundamentals of semiconductors,” in *Fundamentals of Semiconductors*, Graduate Texts in Physics, Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [23] C. J. Summers and J. G. Broerman, “Optical absorption in  $hg_{1-x}cd_xSe$  alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 21, pp. 559–573, Jan 1980.
- [24] E. I. Gheorghita and G. S. G. ang F. M. Munteanu, “Radiative recombination and shubnikov de hass effect in  $hg_{1-x}cd_xse(x < 0,5)$ ,” *IEEE*, vol. 21, pp. 583–586, Oct 1996.
- [25] C. Jacoboni, “Phonons,” in *Theory of Electron Transport in Semiconductors*, vol. 165 of *Springer Series in Solid-State Sciences*, pp. 49–68, Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [26] D. Miranda, S. Lopez, and A. Romero, “Phonons in  $hg_{1-x}cd_xse$  crystalline alloys,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 1566, no. 1, pp. 95–96, 2013.
- [27] Y. A. Ivanova, D. K. Ivanou, and E. A. Streltsov, “Electrochemical deposition of pbte onto n-si(100) wafers,” *Electrochemistry Communications*, vol. 9, pp. 599 – 604, 2007.
- [28] R. Chiechi, E. Weiss, M. Dickey, and G. Whitesides, “Eutectic gallium indium (egain): A moldable liquid metal for electrical characterization of self-assembled monolayers,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 1, pp. 142–144, 2008.
- [29] S. Thanikaikarasan, C. Vedhi, X. S. Shajan, and T. Mahalingam, “Investigation of solution ph effect on electrochemical, microstructural, optical and photoelectrochemical properties of cdse thin films,” *Solid State Sciences*, vol. 15, no. 0, pp. 142 – 151, 2013.
- [30] K. Singh and M. Tanveer, “Electrosynthesis and photoelectrochemical characterization of  $(cdhg)se$ ,” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 12, no. 10, pp. 737–738, 1993.

- [31] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon: instrumentation, science, materials and applications*. Wiley - VCH, 2002.
- [32] M. Soledad, “Preparación electroquímica y caracterización de películas de  $hg_{1-x}cd_xse$  (tesis en desarrollo),” Master’s thesis, Universidad Industrial de Santander, 2014.
- [33] S. Fletcher, C. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin, and G. Nelson, “The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential,” *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 159, no. 2, pp. 267 – 285, 1983.
- [34] J. V. Arenas, G. Vázquez, A. M. Meléndez, and I. González, “The effect of the  $cu^{2+}/cu+$  step on copper electrocrystallization in acid noncomplexing electrolytes,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, no. 9, pp. 473–481, 2007.
- [35] L. Reimer, “Electron optics of a scanning electron microscope,” in *Scanning Electron Microscopy*, vol. 45 of *Springer Series in Optical Sciences*, Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [36] A. Requena and J. Zuniga, *Espectroscopía*. Pearson educación S.A. Madrid, 2004.
- [37] M. Straumanis and C. Kim, “.”, *J. Appl. Phys*, vol. 36, p. 3822, 1965.
- [38] J. Mullin, B. Straughan, C. Driscoll, and A. Willoughby, “.”, *Inst. Phys. Conf.*, vol. 24, p. 275, 1975.
- [39] H. D. Park, S. Prokes, M. Twigg, Y. Ding, and Z. L. Wang, “Growth of high quality, epitaxial insb nanowires,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 304, no. 2, pp. 399 – 401, 2007.
- [40] A. Davydok, S. Breuer, A. Biermanns, and L. G. U. Pietsch, “Lattice parameter accommodation between gaas(111) nanowires and si(111) substrate after growth via au-assisted molecular beam epitaxy,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, 12 2012.