

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales



**CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE
LÁMINAS DE DIAMANTE POR TÉCNICAS DE
INYECCIÓN DE HACES**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ana Isabel Cremades Rodríguez

Bajo la dirección del doctor

Francisco Javier Piqueras de Noriega

Madrid, 2002

ISBN: 978-84-669-0396-7

©Ana Isabel Cremades Rodríguez, 1996



**CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE
LÁMINAS DE DIAMANTE POR TÉCNICAS DE
INYECCIÓN DE HACES**

ANA ISABEL CREMADES RODRÍGUEZ

Departamento de Física de Materiales

Facultad de Físicas

Universidad Complutense de Madrid

MADRID, 1996

T. P. 42



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314279054



CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LÁMINAS DE DIAMANTE POR TÉCNICAS DE INYECCIÓN DE HACES

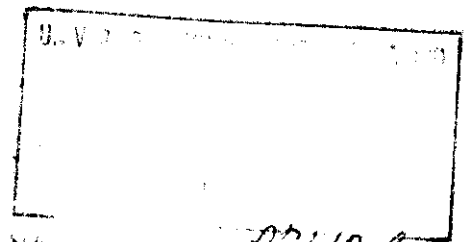
ANA ISABEL CREMADES RODRÍGUEZ

Departamento de Física de Materiales

Facultad de Físicas

Universidad Complutense de Madrid

Madrid, 1996



Tesis Doctoral dirigida por el Prof. Javier Piqueras de Noriega

A mi familia,
y a Malle.

Deseo expresar, con estas líneas, mi agradecimiento a todos aquellos que me han apoyado material y anímicamente en la realización de esta Tesis Doctoral así como en los trabajos de investigación desarrollados durante este tiempo.

De modo particular a:

Prof. Javier Piqueras, director de esta Tesis Doctoral.

A mis compañeros de equipo de investigación, doctorandos y otros miembros del Departamento de Materiales. En particular, a la Dra. Bianchi Méndez y al Prof. Francisco Domínguez-Adame, a Pilar Gómez, a la Prof. Paloma Fernández, al Dr. Umapada Pal, Carlos Díaz-Guerra, al Dr. Gennady Panin, a Dorcas Torres, al Dr. Enrique Maciá, a Miguel Angel Monje y a Angelines.

Al Prof. E. Wolfgang, de Siemens AG, y a los miembros de su departamento.

A la Prof. Estela Pereira, de la Universidad de Aveiro, y a su equipo de investigación, y en especial a Luiz Pereira.

A los Doctores Matthias Schreck y Reiner Hessmer, de la Universidad de Augsburg.

Al Prof. Juan Jiménez y a Pilar Martín, de la Universidad de Valladolid.

A los Profesores José Angel García, y Angel Remón de la Universidad del País Vasco.

Al Prof. Ernesto Diéguez y a Teresa Santos, de la Universidad Autónoma de Madrid.

Al Dr. Javier Solís, colaborador científico del Instituto de Optica Daza de Valdés (CSIC).

Al Prof. Bruno Meyer y al Dr. Detlev Hofmann, de la Universidad Técnica de Munich.

Por último, y de modo muy especial, a mi padres, a mis hermanos Cristóbal y Alejandro, y a mis abuelos Presen, Felisa, Carmela y Antonio, a Wilfried Malecki, a Eloy Pérez, a Carmen María Pereña, a Teresa de los Arcos, y a Olvido Gúzman, de los que he recibido cariño y apoyo personal incondicional.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Diamante: propiedades y aplicaciones generales	3
1.2. Métodos de crecimiento de láminas de diamante	9
1.3. Caracterización de láminas de diamante	15
1.4. Objetivos y organización de la tesis	19
2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	23
2.1. Muestras utilizadas	25
2.2. Técnicas de caracterización	30
2.2.1. Cátodoluminiscencia (CL) en el microscopio electrónico de barrido	31
<i>Generación de la señal de cátodoluminiscencia</i>	31
<i>Obtención de imágenes de CL</i>	33
<i>Obtención de espectros de CL</i>	36
2.2.2. Fotoluminiscencia con resolución temporal	37
<i>Generación de la señal de fotoluminiscencia</i>	37
<i>Obtención de espectros de emisión</i>	38
2.2.3. Electroluminiscencia (EL) en el microscopio de emisión	40
<i>Generación de la señal de electroluminiscencia</i>	40
<i>Obtención de imágenes de EL</i>	42
<i>Obtención de espectros de EL</i>	42
2.2.4. Corriente inducida por el haz de electrones	44
<i>Generación de la señal EBIC</i>	44
<i>Obtención de imágenes EBIC</i>	45

<i>Obtención de imágenes REBIC</i>	48
2.2.5. Espectroscopía Raman	50
<i>Principios básicos de la técnica Raman</i>	50
<i>Obtención de espectros de microRaman (μR)</i>	52
3. CÁTODOLUMINISCENCIA DE LÁMINAS DE	
DIAMANTE SIN TRATAR	55
3.1. Láminas CVD	59
3.1.1. Resultados	59
<i>Microscopía de catodoluminiscencia de láminas</i>	
<i>gruesas</i>	59
<i>Emisión de láminas delgadas sin dopar</i>	66
<i>Láminas delgadas dopadas</i>	71
<i>Dopado tipo p con boro</i>	71
<i>Dopado tipo n con nitrógeno</i>	77
<i>Efecto del pulido del substrato en la nucleación y en la</i>	
<i>emisión de luminiscencia</i>	86
3.1.2. Discusión	97
<i>Crecimiento columnar. Banda A azul y bandas de 630 nm</i>	
<i>y 535 nm</i>	97
<i>Emisión de láminas delgadas sin dopar: bandas GR1 y</i>	
<i>736 nm</i>	104
<i>Efecto del dopado</i>	106
<i>Efecto del pulido del substrato</i>	114
3.2. Láminas crecidas por el método de la llama	117
3.2.1. Resultados	117
<i>Correlación de la morfología con la luminiscencia de</i>	

<i>láminas crecidas con distintas proporciones de oxígeno y acetileno</i>	117
<i>Correlación de la morfología con la luminiscencia de láminas crecidas variando la distancia d del sustrato a la llama</i>	126
3.2.2. <i>Discusión</i>	135
<i>Influencia de las proporciones de oxígeno y acetileno</i>	135
<i>Efecto de la distancia d entre el sustrato y la llama</i>	137
4. IRRADIACIÓN LÁSER DE LÁMINAS CVD: ESTUDIO MEDIANTE CÁTODOLUMINISCENCIA	143
4.1. Resultados	147
4.1.1. Corte de láminas mediante irradiación con láser	147
4.1.2. Pulido de láminas mediante irradiación con láser	158
4.2. Discusión	161
4.2.1. Efecto del corte por láser	161
4.2.2. Efecto del pulido por láser	169
5. ESTUDIO DE LA CONDUCCIÓN ELECTRÓNICA EN LÁMINAS CVD MEDIANTE ELECTROLUMINISCENCIA Y EBIC	173
5.1. Medidas de electroluminiscencia y EBIC en láminas delgadas	177
5.1.1. Resultados	177
<i>Electroluminiscencia</i>	177
<i>Medidas de EBIC</i>	185
<i>Medidas de REBIC</i>	191
5.1.2. <i>Discusión</i>	195

<i>Electroluminiscencia. Efecto de la textura de la lámina</i>	195
<i>EBIC. Distribución de zonas de recombinación preferente</i>	200
<i>Análisis del contraste REBIC en láminas delgadas</i>	203
5.2. Medidas de EBIC en láminas gruesas	206
5.2.1. Resultados	206
<i>Medidas de EBIC en la sección transversal</i>	206
<i>Medidas de REBIC en láminas gruesas</i>	210
5.2.2. Discusión	213
<i>Contraste EBIC de defectos</i>	213
<i>Análisis del contraste REBIC</i>	217
6. CÁTODOLUMINISCENCIA DE GaN.	221
6.1. Materiales relacionados con el diamante	225
6.2. Luminiscencia de láminas de GaN	228
6.2.1. Propiedades generales del GaN. Luminiscencia	228
6.2.2. Resultados	229
6.2.3. Discusión	244
7. CONCLUSIONES	249
BIBLIOGRAFÍA	259

CAPITULO 1

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Diamante: propiedades y aplicaciones generales.

Entre los sólidos cristalinos el diamante ha ostentado desde la antigüedad un puesto especial debido a su rareza, belleza y extremada dureza. Su nombre deriva del griego *Adamas*, que significa invencible, inconquistable. De las fases compuestas únicamente por carbono (grafito, carbono amorfo, "diamond-like", diamante, etc.) es el diamante el que presenta en la actualidad, mejores propiedades con vistas a su aplicación práctica.

El diamante está formado exclusivamente por átomos de carbono enlazados covalentemente, que se disponen formando tetraedros con una distancia interatómica de 1.545 \AA . Los tetraedros están unidos por sus vértices formando una red cristalina cúbica centrada en caras (CCC) con dos átomos por celda unidad, que puede considerarse como dos redes CCC desplazadas $1/4$ en la diagonal del cubo, como se observa en la Figura 1.1.

En la Figura 1.2 se muestra un esquema de la estructura de bandas del diamante así como las curvas de dispersión de fonones. Los electrones de valencia forman bandas con el máximo situado en Γ , mientras que el mínimo

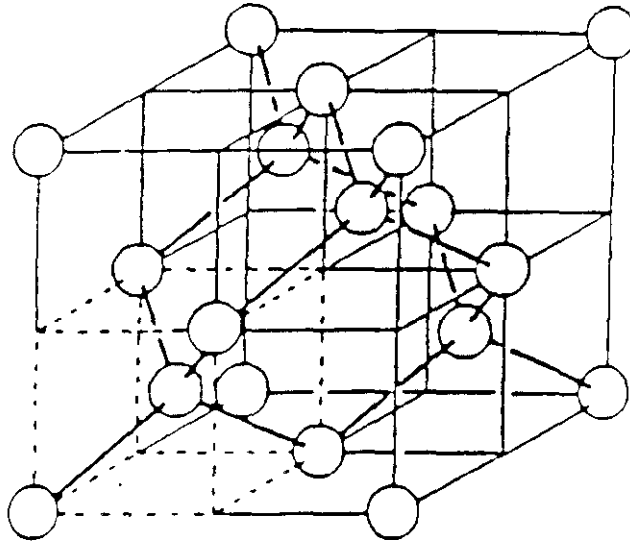
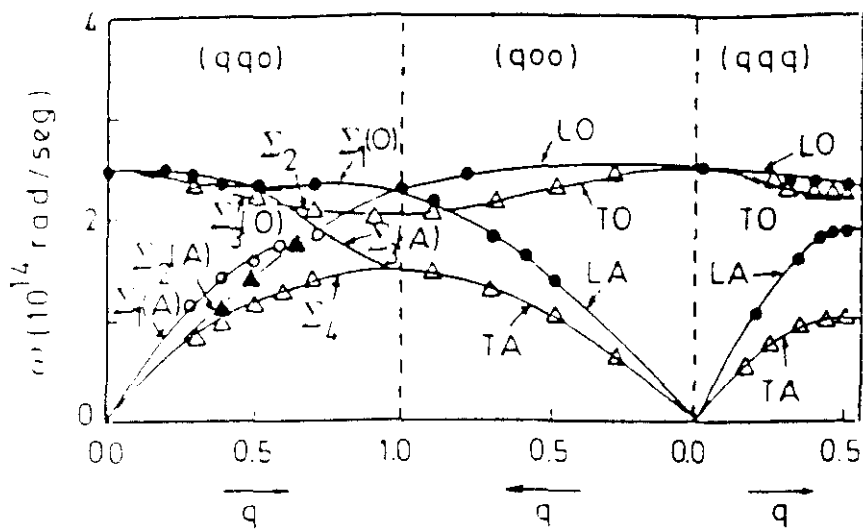


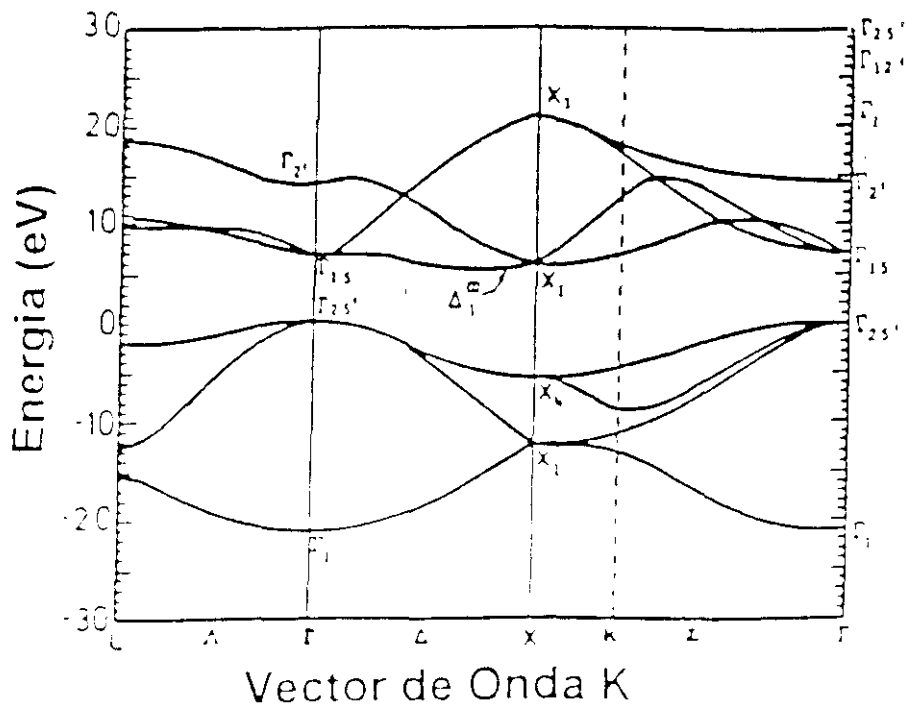
Figura 1.1: Red cristalina de diamante. El grupo espacial de simetría es el O_h^7 . La energía de enlace entre dos átomos vecinos es de 3.6 eV.

de la banda de conducción se encuentra en el punto X. El diamante es, por tanto, un material de gap indirecto. El valor del intervalo de energía prohibida es de 5.5 eV. Al tratarse de un material de gap indirecto, las transiciones electrónicas interbanda desde el mínimo de la banda de valencia hasta al máximo de la banda de conducción, sólo son posibles con la creación de fonones que permiten conservar el momento cristalino.

Las interacciones entre átomos determinan las curvas de dispersión de fonones. El espectro vibracional tiene tres ramas acústicas y tres ópticas debido a que la base cristalina del diamante está formada por dos átomos. El valor de la frecuencia de corte de red para el diamante es muy elevado (165 meV), comparado con el de otros materiales como el silicio (65 meV), el cloruro potásico (20 meV) o el fosfuro de galio (48 meV). Esto signi-



(a)



(b)

Figura 1.2: (a) Curvas de dispersión de fonones en diamante a temperatura ambiente y (b) estructura de bandas.

fica que la temperatura de Debye del diamante alcanza un valor muy alto, alrededor de los 1900 K. Como consecuencia, en un espectro de emisión de luminiscencia de diamante es posible detectar líneas de fonón cero incluso a temperaturas próximas a la del nitrógeno líquido (77–100 K), mientras que para otros materiales estas se observan tan sólo a baja temperatura, próxima a la del helio líquido, ya que a 77 K participan prácticamente todos los modos normales de vibración de la red enmascarando las líneas de fonón cero.

La clasificación tradicional de los diamantes naturales obedece al contenido de impurezas y a su distribución en la red, y se hace extensible a los diamantes artificiales. Así, se denomina tipo Ia al diamante que contiene nitrógeno segregado en plaquetas (la mayoría de los naturales), y tipo Ib a los que distribuyen el contenido de nitrógeno de forma dispersa en la red (la mayoría de los sintéticos). Los diamantes de tipo IIa están libres de nitrógeno y presentan muy buenas propiedades ópticas y térmicas, mientras que los de tipo IIb presentan propiedades semiconductoras y son generalmente de color azul debido a la incorporación de boro. Esta clasificación es universalmente aceptada, aunque la inmensa mayoría de los diamantes no se ajustan a una sólo de estas categorías y presentan una mezcla de ambos tipos I y II.

La estructura del diamante es la responsable de su extrema dureza, bajo coeficiente de fricción y alta resistencia mecánica. Otras propiedades interesantes son su alta conductividad térmica (la más alta conocida a temperatura ambiente), resistencia a la corrosión medioambiental, compatibilidad biológica, transparencia en el rango visible y alta resistividad eléctrica del diamante no dopado, mientras que adecuadamente dopado se comporta

como un semiconductor tipo p ó n, entre otras [1,2,3,4]. En la Tabla 1.1 se presenta una lista comparativa de propiedades del diamante frente a otros materiales de interés tecnológico. La explotación de estas propiedades abarca un rango muy amplio de aplicaciones, en el que destacan especialmente las aplicaciones electrónicas, ópticas, tribológicas y acústicas. Así por ejemplo, en el campo de la electrónica se desarrollan aplicaciones tanto pasivas [5,6], como activas [7,8,9,10]. Debido a su alta conductividad térmica se ha utilizado el diamante natural como substrato disipador de calor, principalmente en diodos microondas como el IMPATT, y en diodos láser semiconductores. El desarrollo del diamante en lámina reduce el coste de estas aplicaciones y hace disponible una mayor área superficial. Se trabaja en otras aplicaciones electrónicas pasivas como por ejemplo puntas de microscopio túnel, resistores, condensadores y termistores. Entre otras aplicaciones potenciales en la electrónica de dispositivos se encuentran las superredes de diamante, láseres, circuitos integrados de alta densidad, y estructuras electrónicas de alta potencia y temperatura. Las aplicaciones ópticas [11,12,13] también son variadas: ventanas de rayos x y de infrarrojo (como la utilizada en la expedición del Pioneer con destino a Venus en 1978), máscaras para litografía de rayos x y recubrimientos antireflexión. Dentro de la que ha sido la aplicación tradicional del diamante natural —la tribológica—, también el diamante en lámina encuentra su sitio [14,15]: herramientas y abrasivos. Aprovechando sus propiedades acústicas [7] se han fabricado componentes de diamante para altavoces.

Tabla 1.1: Tabla comparativa de algunas propiedades del diamante frente a las de otros materiales de uso tecnológico.

PROPIEDADES OPTICAS					
	Diamante	SiO ₂	Zafiro	Ge	Si
Indice de refracción	2.4	1.45	1.76	4	3.5
Rango de transmisión (μm)	0.225-2.5 y ≥ 6	0.18-3	0.2-5	2-14	1-15
Coefficiente de absorción (10 μm)	10^{-6}			0.02	0.01
E_g (eV)	5.5	6.7	6.2	0.67	1.1

PROPIEDADES MECANICAS					
	Diamante	βSiC	Zafiro	Si	Ge
Dureza (Knoop) (GPa)	110	40	20	11.5	8.3
Módulo de Young (GPa)	1050	480	400	166	103

PROPIEDADES TERMICAS Y ELECTRICAS				
	Diamante	Cobre	Si	Zafiro
Conductividad térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)				
300K	2000	403	168	30
500K	1000	381	65	15
Resistencia (Ωcm)	10^{16}	1.5×10^{-6}	10^3	10^{16}
Movilidad de huecos ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	1600		600	
Movilidad electrones ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	1900		1500	

1.2 Métodos de crecimiento de láminas de diamante.

Los diamantes en el tamaño que los usos industriales demandan son escasos y de precios no competitivos. Desde que en 1797 se estableció que el diamante era una forma cristalina del carbono, los intentos de sintetizarlo se han ido sucediendo en el tiempo.

La primera y más extendida de las aplicaciones se ha desarrollado en las industrias de corte, pulido y perforación. A principios de este siglo la demanda de estas industrias era escasamente atendida con la explotación del diamante natural. Esta escasez provocó los primeros intentos de sintetizar diamante artificialmente, que culminaron con el anuncio de la General Electric en 1955 [16] de un proceso de síntesis de diamante a partir de grafito sometido a altas presiones y temperaturas con ayuda de un metal como catalizador. En estas condiciones el diamante es térmicamente estable, como puede apreciarse en el mapa de fases de la Figura 1.3.

Menos conocidos fueron los intentos de sintetizarlo a bajas presiones, a las que el diamante es una fase metaestable. B. Deryagin [17] comenzó a trabajar en estos procesos en 1956 desarrollando diversos métodos. A pesar de que ya en los años setenta el diamante se producía con éxito a bajas presiones las velocidades de crecimiento eran demasiado lentas, sin llegar a superar la décima de μm por hora. Como resultado de los procesos de síntesis a altas y también a bajas presiones previamente descritos, se obtiene diamante masivo. A los diamantes masivos crecidos artificialmente se les denomina, por convención, diamantes sintéticos, y así serán denominados a lo largo del texto.

El desarrollo de métodos de fabricación de diamantes en lámina, per-

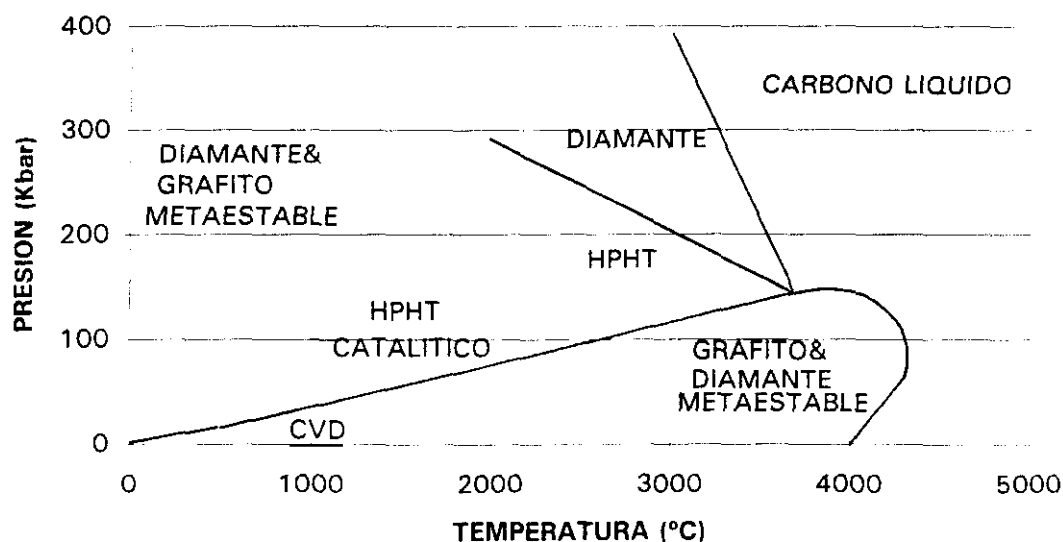


Figura 1.3: Mapa de fases del carbono, en el que se muestran las regiones de operación de los distintos métodos de crecimiento de diamante.

mite recubrir materiales haciéndoles participar de las buenas propiedades electrónicas, ópticas y de dureza que sólo el diamante exhibe. Muchas de las aplicaciones expuestas en la sección anterior resultan más adecuadas en láminas de diamante. Es a partir de 1982 cuando investigadores del Instituto Nacional de Investigación de Materiales Inorgánicos del Japón, entre los que se encuentran N. Setaka, S. Matsumoto, M. Kamo y Y. Sato, comenzaron a publicar trabajos en los que se describen técnicas de síntesis con velocidades de crecimiento de varias micras por hora. En estas publicaciones se continúa el trabajo presentado por los autores rusos B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov y B. V. Derjaguin en 1981 [18], acerca del crecimiento de láminas de diamante a partir de fase vapor. Los métodos desarrollados por los japoneses, estaban basados en la descomposición de una

Tabla 1.2: Métodos para sintetizar diamante a bajas presiones y temperaturas.

CVD TERMICO [19,25-28]
Técnica filamento caliente [19]
Técnica combustión llama oxiacetilénica [27]
<u>CVD ACTIVACION POR DESCARGAS CC [29-32]</u>
<u>CVD ACTIVACION CON RADIOFRECUENCIA [23-24]</u>
<u>CVD ACTIVACION CON MICROONDAS [21,33-36]</u>
METODOS NO CVD [37-39]

mezcla de gases que contenían carbono e hidrógeno por medio de microondas, descargas eléctricas o activación térmica a partir de un filamento caliente [19,20,21,22,23,24]. Mejoras de estos procedimientos han llevado a desarrollar múltiples métodos de deposición, que en su conjunto son conocidos como deposición química a partir de fase vapor o CVD (Chemical Vapor Deposition). En la Tabla 1.2 aparecen los métodos CVD más usuales con referencia a los trabajos originales [19], [21], [23]-[36], así como algunos otros métodos no CVD [37,38,39]. Dentro de estos últimos, destaca el trabajo de Aisenberg y Chabot [39], que depositaron películas de carbono de gran dureza utilizando un haz de iones de carbono. Este depósito no fue identificado por métodos de difracción como diamante, sin embargo presentaba muchas de sus propiedades, denominándose "diamond-like" (DLC). En la actualidad se ha identificado su composición: se trata de una matriz de carbono amorfo de alto contenido de hidrógeno con grafito y diamante microcristalinos.

La base de todas las técnicas de deposición CVD, que se han consolidado actualmente, es crear un plasma a partir de gases que contienen principal-

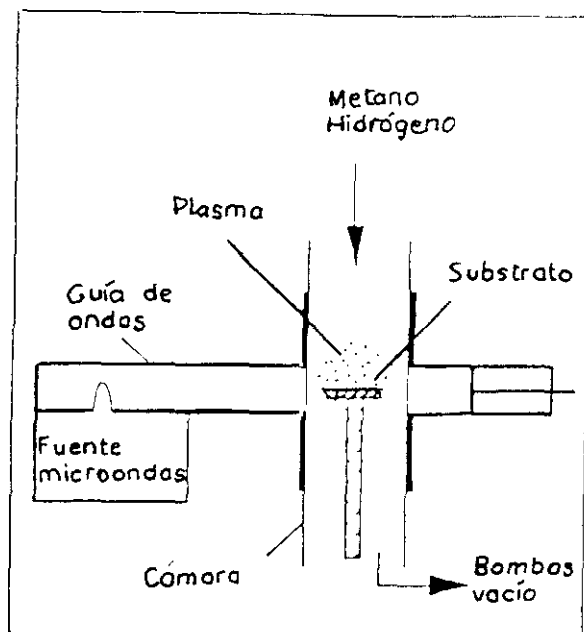
mente carbono, hidrógeno y oxígeno. Una vez disociadas las moléculas de la mezcla de gases, se depositan sobre el sustrato, tratado y mantenido siempre por debajo de 1600 K para evitar la grafitización del depósito, formando una película de diamante. Se obtienen mayores velocidades de crecimiento cuanto mayor es la temperatura del plasma, lo que no significa necesariamente un aumento de la calidad de la lámina, que muy al contrario, normalmente se degrada. Esto es debido, principalmente, a que resulta difícil controlar de forma independiente la temperatura del plasma y la del sustrato. Los gases más utilizados como fuente de carbono son el metano (CH_4) y el acetileno (C_2H_2), a los que se les añade hidrógeno (H_2) y en ocasiones oxígeno (O_2). Se han ensayado muchas otras fuentes de carbono, incluyendo alcoholes, CO_2 y CO entre otros, aunque es el metano el que aporta los mejores resultados. El hidrógeno ha demostrado tener un papel esencial en el crecimiento de películas CVD mientras que el oxígeno parece ser importante aunque no vital. Para crecer con éxito diamante a partir de fase vapor es fundamental establecer un sistema dinámico en el que se pueda formar el enlace sp^3 . Se ha aceptado de forma general que el hidrógeno determina este proceso. Por ello, el hidrógeno monoatómico debe ser generado de forma continua en el plasma, a partir del H_2 o bien de los hidrocarburos. Cuando el carbono se deposita formando enlaces sp^3 , contiene un enlace libre que se estabiliza en presencia de hidrógeno. Además, cualquier otro carbono que no se encuentre enlazado tetraédricamente reacciona con el átomo de hidrógeno de forma selectiva (el enlace sp^2 es energéticamente mucho menos estable que el sp^3), reduciéndose la formación de fases gráficas en el depósito. No en todos los plasmas se forma hidrógeno monoatómico, en muchos casos se trata de hidrógenos ionizados y la activación del plasma

(por ejemplo, con microondas) permite la combinación de estas especies con electrones para obtener átomos de hidrógeno. En muchos sistemas se ha encontrado que la adición de oxígeno mejora el depósito, aunque suele ser a expensas de la velocidad de crecimiento. Se cree que el oxígeno, al igual que el hidrógeno, reacciona de forma selectiva con otras fases de carbono que no son diamante. El radical de hidrocarburo responsable de la formación de diamante todavía no ha sido identificado, aunque parece probado que en los sistemas en los que se utiliza CH_4 como gas de partida el radical CH_3 tiene un papel importante.

Así pues, lo que difiere de unos métodos CVD a otros, en grandes rasgos, es la forma de activar el plasma. Las formas convencionales más extensamente empleadas, son la activación por microondas o MPCVD y la activación térmica, concretamente siguiendo el método de la llama oxiacetilénica, cuyos sistemas se muestran esquemáticamente en la Figura 1.4.

En el sistema MPCVD la mezcla de gases es activada por microondas para producir altas concentraciones de hidrógeno atómico. La gran ventaja de este sistema es que puede operar a bajas temperaturas (400-1000 °C) aunque se reduzca la velocidad de crecimiento. Esto resulta importante cuando los substratos no son estables a altas temperaturas como es el caso de las ventanas de infrarrojo de sulfuro de zinc que se recubren con una película de diamante mediante esta técnica CVD. El método de la llama oxiacetilénica utiliza una llama de acetileno. En el caso en que la mezcla de gases es rica en acetileno se obtiene deposición de diamante. Este proceso resulta muy atractivo porque se realiza a presión atmosférica y no precisa de ningún tipo de aislamiento ni de activación externa del plasma. La

Método activación con microondas	
Gases reactivos	Metano +O ₂ +H ₂
Fuente activación	Descarga microondas
Porcentaje de carbono en gases	0.1-1%
Flujo de gases	50-100sccm
Temperatura substrato	400-1000°C
Velocidad crecimiento	hasta 2μm /hora
Calidad diamante	Excelente a bajas concentración CH ₄



Método combustión de la llama	
Gases reactivos	Acetileno +O ₂ +H ₂
Fuente de activación	Combustión llama (2000°C)
Porcentaje de carbono en gases	50%
Flujo de gases	≤ 2000sccm
Temperatura substrato	700-1000°C
Velocidad crecimiento	20-100μm /hora
Calidad diamante	Excelente a baja velocidad de crecimiento

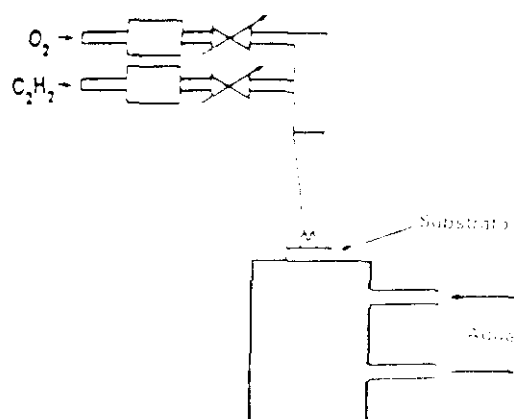


Figura 1.4: (a) Dispositivo experimental para el crecimiento de láminas CVD mediante activación del plasma con microondas y (b) esquema del sistema de crecimiento por medio de la combustión de la llama oxiacetilénica.

disociación de las moléculas de la mezcla de gases, resulta directamente de la combustión de la llama que alcanza unos 3000 K de temperatura, obteniéndose velocidades de crecimiento altas.

Precisamente, son muestras crecidas por estos dos sistemas las empleadas en esta investigación. Aunque los procesos de deposición química a partir de fase vapor activados térmicamente, por medio de microondas o de descargas eléctricas pertenecen todos a las técnicas de crecimiento CVD, se utiliza la denominación de muestras CVD para aquellas que son crecidas mediante activación del plasma con microondas. Las muestras crecidas con activación térmica mediante el método de combustión de la llama oxiacetilénica se denominan a su vez, láminas llama (Flame grown films) simplemente. Estas denominaciones serán las usadas a lo largo de la tesis.

Un buen artículo de revisión sobre los diversos métodos de crecimiento de diamante es el de P. K. Bachmann y W. van Enckevort [40].

1.3 Caracterización de láminas de diamante.

Mencionamos brevemente en este apartado, las técnicas más extendidas para analizar la composición, la estructura, la morfología y los defectos estructurales en láminas de diamante, ya que estas características de las láminas son las que se han estudiado principalmente en este trabajo.

Una vez obtenidas las películas de diamante, el primer análisis a realizar es el que nos lleva a distinguir si el depósito es realmente diamante o está compuesto de otras fases de carbono como "diamond-like" (DLC), carbono amorfo (a-C) o grafito. Para ello es importante determinar la composición y la estructura cristalina de las láminas.

Para determinar la composición se vienen utilizando técnicas convencionales como la espectroscopía de electrones Auger (AES), la espectroscopía de fotoelectrones producidos por rayos X (XPS), o la espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS). Debido al límite de detección de la espectroscopía de electrones Auger, (que se sitúa alrededor del 0.1% para la mayoría de los elementos excepto el H y el He), no se obtiene información sobre trazas de otras impurezas. Para determinar la trazas de impurezas se recurre al análisis SIMS o al de activación de neutrones (NAA) [41,42], que revelan la presencia de Si, O, H y de impurezas metálicas como Na, Al, Ca, W, Cu, etc. que provienen del material del sustrato o de la cámara de crecimiento.

Resulta interesante cuantificar la presencia de hidrógeno, que es del orden de un 5% en diamante, mientras que en las láminas de DLC su concentración alcanza hasta un 50%. Como la cuantificación con SIMS resulta difícil, se utilizan para determinar la concentración de hidrógeno otras técnicas como la retrodispersión de Rutherford [43], la espectroscopía de absorción de infrarrojos [44] y el análisis de reacciones de resonancia nuclear (NRRA) [45].

Por otra parte, la estructura, se determina con difracción de rayos X o de electrones. Además de la estructura, con rayos X se determina también la orientación o textura de las películas. Estas medidas han sido realizadas en varias de las muestras utilizadas en este estudio. Aunque la estructura del diamante haya sido determinada con rayos X, esto no resulta suficiente para afirmar que el depósito crecido es diamante en su totalidad. Esto es debido a que los rayos X no son sensibles a pequeñas cantidades de carbono amorfo, que normalmente están presentes en estas láminas. El carbono

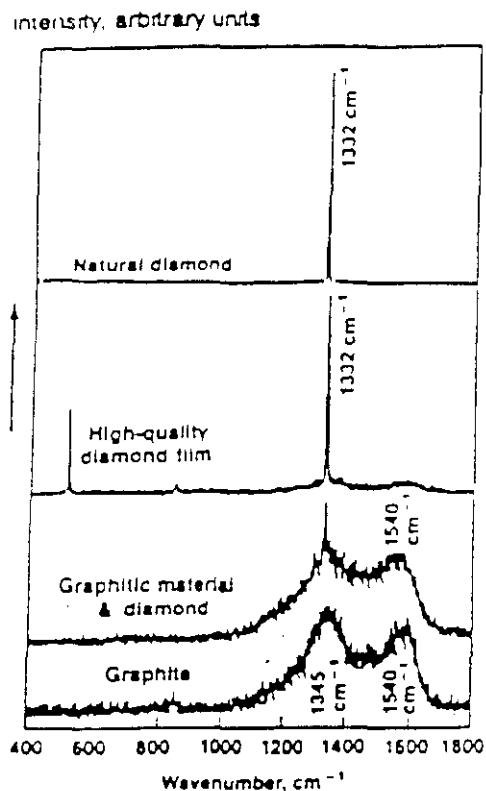


Figura 1.5: Comparación entre espectros Raman de diamantes naturales, láminas CVD de distintas calidades y grafito. (De la referencia 1).

amorfo y el grafito contienen enlaces sp^2 y π , mientras que el diamante está formado exclusivamente por enlaces sp^3 . Se puede determinar la naturaleza de los enlaces de la lámina mediante AES y XPS, aunque no sin cierta ambigüedad. Recientemente se ha utilizado la espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) en el microscopio de transmisión y también se han combinado estos análisis con XPS [46], aunque la técnica más extendida es la espectroscopía Raman.

En los espectros Raman obtenidos con excitación láser, el pico asociado al enlace del diamante se encuentra en 1332 cm^{-1} , y la banda de 1500 cm^{-1} se relaciona con el enlace sp^2 . En la Figura 1.5 se muestran espectros Raman típicos de láminas de diamante. En todas las muestras se han realizado medidas de microRaman para determinar la composición del depósito.

La morfología de la superficie depende de los parámetros de la deposición. Se estudia habitualmente con la emisión de electrones secundarios en el microscopio electrónico de barrido (SEM). Nos hemos servido de estas micrografías para relacionar la morfología de las láminas con otras propiedades medidas con técnicas con resolución espacial en el SEM como son la catodoluminiscencia (CL) y la corriente inducida por el haz de electrones o EBIC, y también con la espectroscopía microRaman.

Los defectos estructurales, muy abundantes en las láminas, se estudian principalmente con microscopía de transmisión [47,48] y con espectroscopías basadas en la emisión de centros luminiscentes, como las presentadas en este estudio: catodoluminiscencia, fotoluminiscencia y electroluminiscencia. Las medidas de luminiscencia son muy útiles, sobre todo en el examen de defectos como impurezas y vacantes. El espectro de catodoluminiscencia de láminas de diamante contiene, por lo general, alguna o varias de las siguientes bandas:

(i) banda A, situada en la región azul del espectro. El máximo de esta banda varía de unas láminas a otras oscilando entre los 442 nm (2.8 eV) y los 515 nm (2.4 eV). Se atribuye a recombinaciones donador-aceptor atrapados en dislocaciones [49].

(ii) en la región verde del espectro se superponen bandas relacionadas con complejos de átomos de nitrógeno y vacantes [49,50,51].

(iii) en la región roja destaca la emisión con línea de cero fonones en 736 nm (1.678 eV) asociada con la incorporación de silicio en la red de diamante durante el proceso de crecimiento [52].

1.4 Objetivos y organización de la tesis.

En este trabajo hemos aplicado algunas de las técnicas de caracterización mencionadas en el apartado anterior al estudio de distintos problemas de interés actual relacionados con la preparación y aplicaciones de láminas de diamante. Si bien presentamos resultados complementarios de la caracterización llevada a cabo con técnicas como la espectroscopía Raman o la fotoluminiscencia, nuestra aportación se refiere fundamentalmente al estudio llevado a cabo con el microscopio electrónico de barrido, en el que hemos utilizado el modo normal de operación –electrones secundarios–, la cátodoluminiscencia (CL) y la corriente inducida por el haz de electrones (EBIC). Estas técnicas permiten obtener información con resolución espacial sobre el material, lo que constituye un punto importante en los problemas que hemos abordado. En concreto, la CL está relacionada con la naturaleza de los defectos estructurales y las impurezas presentes en los cristales, y su aplicación nos ha permitido estudiar algunas diferencias microestructurales que presentan las láminas crecidas en distintas condiciones, así como analizar los cambios que se producen como consecuencia de tratamientos de interés tecnológico.

El primer problema estudiado trata con las diferencias entre láminas de diamante crecidas con distintos métodos, CVD ó llama, y en distintas condiciones experimentales. Las muestras presentan una morfología muy variada, como se observa en el microscopio electrónico de barrido, así como variaciones en la presencia relativa de la fase diamante en relación a otras como grafito. En este trabajo hemos utilizado las técnicas de luminiscencia, especialmente la CL, para investigar la calidad y la estructura de defectos

de las láminas crecidas en distintas condiciones. Se ha analizado también la relación entre las propiedades ópticas y algunos aspectos morfológicos de los granos cristalinos.

Otro objetivo del trabajo era estudiar los cambios microestructurales producidos en las láminas por irradiación con láser. Esta irradiación se utiliza para producir láminas con una superficie plana y los trabajos sobre este tema tratan fundamentalmente con la morfología –ó el grado de planarización– de la superficie después del tratamiento. Nosotros hemos utilizado la CL como técnica para estudiar la naturaleza de los defectos que existen bajo la superficie después del tratamiento de irradiación, ya que estos defectos pueden tener influencia apreciable sobre las propiedades de las láminas.

Finalmente con la utilización de la técnica de corriente inducida por el haz de electrones, EBIC, perseguíamos un doble objetivo. Por una parte estudiar algunas propiedades eléctricas, fenómenos de recombinación y conducción electrónica, en las láminas y por otra, explorar las posibilidades del EBIC en la caracterización de diamante. Aunque el EBIC se ha utilizado ampliamente en la microcaracterización de semiconductores sus posibilidades están prácticamente sin explotar en otros materiales de interés, como las láminas de diamante.

La exposición y discusión de los resultados obtenidos en el desarrollo de esta tesis doctoral, se encuentran organizados en capítulos. En este primer capítulo, a modo de introducción, se ha centrado el tema de estudio: el diamante. Las propiedades y aplicaciones de estas láminas así como lo adecuado de las técnicas de caracterización disponibles justifican sobradamente la elección de este material.

En el capítulo II se describen las condiciones de crecimiento y tratamientos aplicados, en su caso, a las muestras utilizadas. En un segundo apartado se describen someramente las técnicas de caracterización empleadas, mostrando el sistema experimental y apuntándose brevemente las pautas de interpretación de las medidas obtenidas.

La caracterización de la emisión luminiscente de las láminas se ha desarrollado en las diversas secciones del capítulo III. En este capítulo se han empleado los resultados de la cátodoluminiscencia, fotoluminiscencia y Raman, además de las micrografías de emisión de electrones secundarios. Se han identificado las fases componentes de cada película mediante Raman. La naturaleza y distribución de los defectos luminiscentes ha sido discutida y relacionados con la morfología y los resultados de la espectroscopía Raman.

En el capítulo IV se estudia el efecto de la irradiación sobre la estructura del material utilizando la cátodoluminiscencia. Este capítulo sobre el tratamiento del diamante con láser, tiene gran relevancia con vistas a las aplicaciones ópticas y electrónicas, que necesitan de superficies no rugosas. Se han observado ciertos cambios morfológicos y estructurales que permiten proponer un mecanismo de interacción láser-diamante.

Una aplicación nueva de la técnica de corriente inducida (EBIC) se describe en el capítulo V. Por una parte, se exponen y discuten los resultados del análisis EBIC en láminas delgadas (espesores $\leq 100 \mu\text{m}$) y en láminas gruesas, con la configuración tradicional de contactos. En las láminas gruesas se ha estudiado asimismo la sección transversal. Además se desarrolla en este capítulo una aplicación de la técnica EBIC, en su modalidad de EBIC remoto (REBIC), que nos permite detectar la presencia de defectos

cargados en láminas de diamante de distinta textura. En este estudio la técnica de electroluminiscencia en el microscopio de emisión ha sido por primera vez aplicada al estudio de diamante.

En el capítulo VI se presentan algunos resultados de emisión de cátodo-luminiscencia de láminas de nitruro de galio. Este material, con algunas propiedades análogas a las del diamante, tiene gran interés para fabricar dispositivos electrónicos de emisión azul. Por ello, se está realizando un gran esfuerzo en el desarrollo de láminas de GaN mediante diversos métodos como la epitaxia de haces moleculares (MBE), o la deposición química a partir de fase vapor (CVD), lo que convierte al GaN en un material cuya caracterización resulta muy actual a la vez que indispensable. Como muestra de la atención creciente que recibe, en la Reunión de la Materials Research Society Fall Meeting MRS 95 se le ha dedicado al nitruro de galio un simposio en exclusiva.

Por último, en el capítulo VII se resumen las conclusiones principales del estudio realizado.

CAPITULO 2

Capítulo 2

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 Muestras utilizadas.

Las muestras estudiadas tienen diversas procedencias, lo que nos ha permitido obtener caracterizaciones ampliamente representativas de las láminas de diamante que se fabrican en la actualidad.

Las técnicas de crecimiento elegidas han sido la de activación por plasma y la de activación térmica por medio de la combustión de la llama oxiacetilénica. Estas técnicas se imponen en el mercado por diversos motivos, ya comentados en la introducción.

Se ha contado con láminas comerciales (Norton, Diamonex, Astex, Philips) y con otras crecidas en laboratorios de investigación. Entre las llamadas láminas CVD hemos empleado películas gruesas de Norton, Diamonex y Astex y también películas delgadas crecidas en los laboratorios de la Universidad de Augsburg (Alemania), del Fraunhofer Institut de Hamburg (Alemania), AEA Technologies de Harwell (Inglaterra), de Philips, y de L.E.P.E.S. de la Universidad Joseph Fourier de Grenoble (Francia). Las láminas de llama empleadas, provienen de la Universidad de Aveiro (Por-

Tabla 2.1: Muestras utilizadas. Los paréntesis indican que el sustrato ha sido eliminado una vez crecida la muestra.

MUESTRAS CVD			
DENOMINACION	PROCEDENCIA	SUBSTRATO	TRATAMIENTO
Norton	Norton	(Si)	Pegado en frío
Laser	Díamonex	(Si)	Irradiación laser
Phi	Philips	(Si)	Dopada N
FHG	Fraunhofer Inst.	Si	
Astex	Astex	Si	
Serie Harwell	AEA Technol.	Si	Pulido sustrato
Serie Augsburg	Univ. Augsburg	Si	Crecimiento epitaxial
Serie Grenoble	LEPES	Si	Dopadas B

MUESTRAS LLAMA		
DENOMINACION	PROCEDENCIA	SUBSTRATO
Serie Holanda	Univ. Nijmegen	Mo
Serie FS	Univ. Aveiro	Si

tugal) y de la Universidad de Nijmegen (Holanda). En la Tabla 2.1 se encuentra una lista completa de las láminas empleadas.

Una parte de las muestras está agrupada en series. Dentro de una serie las muestras están crecidas por el mismo procedimiento con variaciones de uno o varios parámetros del crecimiento entre las distintas muestras. Se han estudiado en total cinco series cuyos parámetros de crecimiento se resumen en la Tabla 2.2.

El crecimiento de las muestras necesita de un tratamiento previo del sustrato. En nuestro caso los sustratos empleados son generalmente Si o bien Mo, y su tratamiento tiene como objetivo incrementar la nucleación

Tabla 2.2: Parámetros de crecimiento de las series utilizadas.

SERIE AUGSBURG					
	RHDIA185		RHDIA221		
	Nucleación	Crecimiento	Nucleación	Crecimiento 1	Crecimiento 2
Tiempo	15 min	83 h.	20 min	20 h.	12h
Potencia microondas	600W	900W	600W	900W	1300W
Presión	0 mbar	20 mbar	20 mbar	20 mbar	45 mbar
Temperatura (°C)	880	700	900	730	780
Flujo total gases (sccm)	500	500	500	500	200
H ₂ (%)	99.7	99.7	99.7	99.5	90
CH ₄ (%)	0.3	0.3	0.3	0.5	8.7
CO ₂ (%)					1.3
Voltaje sustrato	-200V		-200V		

SERIE GRENOBLE	
MUESTRA	DOPADO B(ppm)
1	0
2	200
3	400
4	800
5	1200
6	1600
7	8000

SERIE HARWELL						
	H ₂	CH ₄	TEMPERATURA (°C)	POTENCIA MICROONDAS (kW)	PRESION (Torr)	TIEMPO DEPOSICION(h)
SERIE 1	99 %	1%	880±80	(2 Kw durante 1 min inicialmente)	40	14
SERIE 2	98.5 %	1.5%				

SERIE FS			
MUESTRA	TIEMPO DEPOSICION (min)	TEMPERATURA (°C)	FLUJO GASES O ₂ /C ₂ H ₂
FS-3	25	950±50	1.1
FS-4	30	950±50	1.1
FS-5	30	950±50	1.0
FS-6	30	950±50	0.9

SERIE HOLANDA					
MUESTRA	TIEMPO DEPOSICION(h)	TEMPERATURA (°C)±40°C	FLUJO O ₂ (SLM) ±0.02 SLM	S _{C₂H₂} (%) ±1%	d(mm)
30	2	1065	1.4	5.4	1
33	2	1135	1.4	5.4	1
34	1	1070	1.4	6.0	2
35	1	1095	1.4	6.0	1
84	1	1110	1.4	6.0	0.6
85	1	1120	1.4	6.0	1

*S_{C₂H₂} =Supersaturación de acetileno

de diamante. El tratamiento más sencillo y también más extendido es el pulido del substrato con pasta de diamante. El efecto del tamaño de grano utilizado es evidente en el depósito final, como se detallará más adelante. Otro tratamiento es la aplicación de un potencial negativo al substrato que facilita en un primer estadio la nucleación de cristalitas de diamante.

En algunos casos, las láminas, una vez que han sido crecidas, han recibido tratamientos con funciones diversas. Por ejemplo, el corte y pulido con láser se utilizan para preparar la muestra con vistas a aplicaciones que necesitan de superficies no rugosas y de diseño de elementos, entre otros, la fabricación de contactos eléctricos sobre la lámina de diamante. En este sentido, el pulido mecánico no ha demostrado ser la vía más adecuada debido a la fragilidad y ausencia de orientación preferente de estas láminas policristalinas. Durante el pulido mecánico de una muestra de grano grueso (30–50 μm) sólo se obtuvo una cierta disminución de las puntas piramidales de los cristales, antes de que la muestra se fragmentara. Para este proceso se utilizó una pulidora de diamante profesional y pasta de diamante disuelta en aceite de oliva como abrasivo y lubricante, respectivamente.

Otro tratamiento postdeposicional fue llevado a cabo con una de las muestras procedentes de la Norton. Esta muestra fue pegada a una lámina de aluminio mediante una técnica de pegado en frío basada en la unión en estado sólido de materiales [53] mediante la soldadura por difusión. La lámina de unión era de plata. La caracterización luminiscente de esta muestra demostró la idoneidad de esta técnica de pegado en frío, ya que no se observó difusión del material empleado como pegamento en la lámina de diamante.

Por último, las muestras provenientes de la Universidad de Augsburg

han sido recocidas a unos 800 K durante 15 minutos para disminuir la alta conductividad lateral que presentaban, con vistas a realizar medidas de electroluminiscencia y EBIC, como se explicará más adelante. Sobre la superficie de las muestras se obtuvieron contactos de Ti y Au mediante pulverización catódica.

En el resto de las muestras no se han llevado a cabo tratamiento especiales y han sido caracterizadas en estado virgen.

2.2 Técnicas de caracterización.

Hasta un total de cinco técnicas experimentales se han empleado en la caracterización de las láminas de diamante objeto de esta tesis.

Las técnicas más utilizadas pertenecen al grupo denominado de inyección de haces y son : la catodoluminiscencia, fotoluminiscencia, espectroscopía Raman, y la detección de corriente inducida por el haz de electrones o EBIC. La técnica de electroluminiscencia ha sido utilizada como refuerzo o complemento a otras medidas obtenidas mediante la inyección de haces.

Otros grupos de investigación han realizado, en parte de las muestras, difracción de rayos X, y medidas de caracterización eléctrica, cuyos resultados serán comentados a lo largo del texto, cuando corresponda.

Las medidas de catodoluminiscencia, EBIC y micrografías de electrones secundarios se han realizado con el equipo de microscopía electrónica de barrido en el departamento de Física de Materiales de la Facultad de Físicas de la Complutense. La caracterización fotoluminiscente, y parte de los espectros Raman se han realizado con los equipos del Departamento de Física de la Universidad de Aveiro (Portugal). En el Departamento de Física

de la Materia Condensada de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad de Valladolid, se han realizado el resto de las medidas Raman. La electroluminiscencia se ha medido en el microscopio de emisión del Departamento de Investigación y Desarrollo de Siemens AG, en Munich (Alemania).

2.2.1 Catodoluminiscencia (CL) en el microscopio electrónico de barrido.

Generación de la señal de catodoluminiscencia.

La generación de catodoluminiscencia resulta de la interacción de un haz de electrones acelerado con la muestra. En nuestro caso, el sistema de CL está acoplado a un microscopio electrónico de barrido, que opera con un haz de electrones en el rango 1-30 kV. Por cada electrón que incide en la muestra con este orden de energías, se crean miles de pares electrón-hueco, algunos de los cuales se recombinan radiativamente. Los fotones emitidos tienen un espectro de energías que corresponden a recombinaciones ya sea interbanda o bien a través de centros luminiscentes constituidos por defectos, impurezas o complejos de ambos, y que tienen sus niveles energéticos dentro de la banda de energía prohibida.

Los mecanismos de la emisión son comunes a otros fenómenos de luminiscencia, independientemente de cual sea la fuente de excitación, aunque ésta determina la generación de pares y por tanto, la excitación de centros luminiscentes mediante electrones tiene características propias. La excitación mediante electrones altamente energéticos es un método muy conveniente para crear una gran concentración de pares electrón-hueco, lo que permite excitar de forma eficiente muchos de los centros luminiscentes presentes en

el sólido. La señal de CL proviene de la región superficial de la muestra en la que tiene lugar la pérdida de energía de los electrones incidentes. Para las energías de aceleración normalmente utilizadas en un SEM esta región se extiende típicamente a 2 o 3 μm de profundidad en los distintos materiales. En el caso del diamante y para una energía de 25 keV se puede estimar que la señal de CL procede de una capa superficial de 5.6 μm de espesor.

Electrones y huecos se recombinan de distintos modos en el diamante. En diamantes de gran pureza las recombinaciones de los portadores de carga son interbanda dando lugar a lo que se denomina emisión de CL intrínseca, en la que participan excitones [55]. En diamantes que contienen boro y nitrógeno existe recombinación entre pares donador-aceptor que da lugar a la banda A [56]. Otros centros asociados a la presencia de impurezas y defectos, pueden excitarse debido a la interacción de la muestra con el haz de electrones, y desexcitarse dando lugar a la emisión de fotones.

A su vez, las trampas no radiativas presentes en el diamante, compiten con la producción de CL. La eficiencia luminosa no es, por tanto, una medida directa de la concentración de centros luminiscentes, sino que resulta proporcional a la razón entre la probabilidad de recombinación radiativa y la probabilidad total de recombinación (que incluye las contribuciones radiativas y no radiativas) en centros de diamante:

$$\eta = R_r/R_t$$

Esta relación es la responsable de la generación de contraste a partir de la señal de CL. En el microscopio de barrido el haz se desplaza por la superficie de la muestra. La señal de CL se obtiene por tanto, punto a punto, dando lugar a la formación de una imagen de CL con resolución

espacial. El contraste en las imágenes de CL es debido a la variación de las probabilidades de recombinación de unas zonas a otras en la muestra. Por ello, con las imágenes se obtiene un mapa de distribución de centros en el material con gran resolución. La resolución es típicamente de $1\mu\text{m}$ y es una función del volumen de interacción del haz con el material y de la longitud de difusión de portadores minoritarios.

Asimismo, la técnica de CL tiene no sólo resolución espacial sino también espectral. El análisis espectral de la CL permite identificar los centros de emisión y estudiar su comportamiento. Las condiciones experimentales, como el potencial acelerador, condiciones de enfoque del haz sobre la muestra o la temperatura de la muestra, influyen en la forma del espectro como se detallará más adelante. En las referencias [57,58,59] pueden encontrarse algunos trabajos de revisión de la técnica de CL y de su aplicación al diamante.

Obtención de imágenes de CL.

La adaptación de la técnica de CL a un microscopio electrónico de barrido permite la formación de imágenes a partir de la señal de luminiscencia. El microscopio utilizado es un Hitachi S-2500 que dispone de portamuestras de enfriamiento con nitrógeno líquido, lo que permite trabajar a temperaturas entre 77 y 300 K. En el esquema de la Figura 2.1 se describe el dispositivo experimental. La luz emitida por la muestra se focaliza mediante una lente óptica directamente sobre el fotomultiplicador adosado a la ventana del microscopio. Los fotomultiplicadores utilizados son un THORN EMI 9558B y un Hamamatsu R928. La respuesta espectral de ambos fotomultiplicadores se muestra en la Figura 2.2

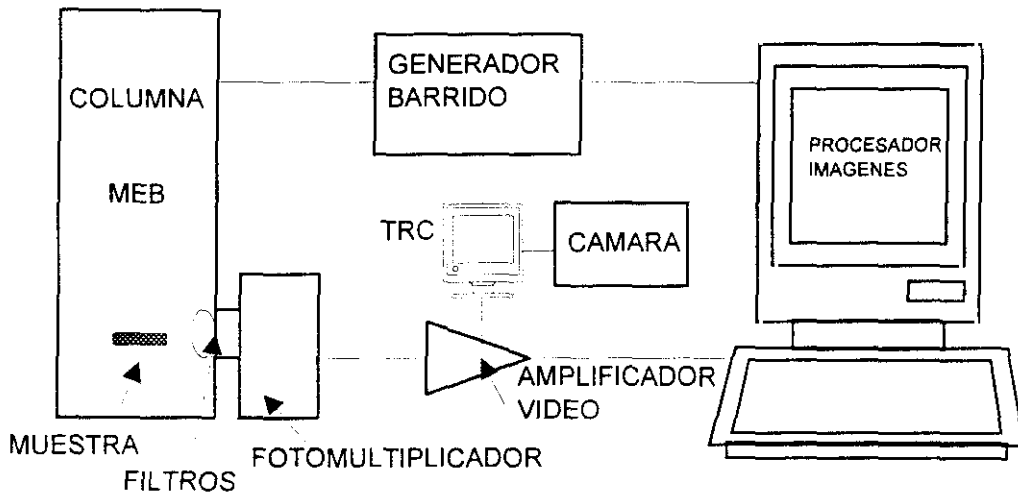


Figura 2.1: Dispositivo experimental de obtención de imágenes de CL.

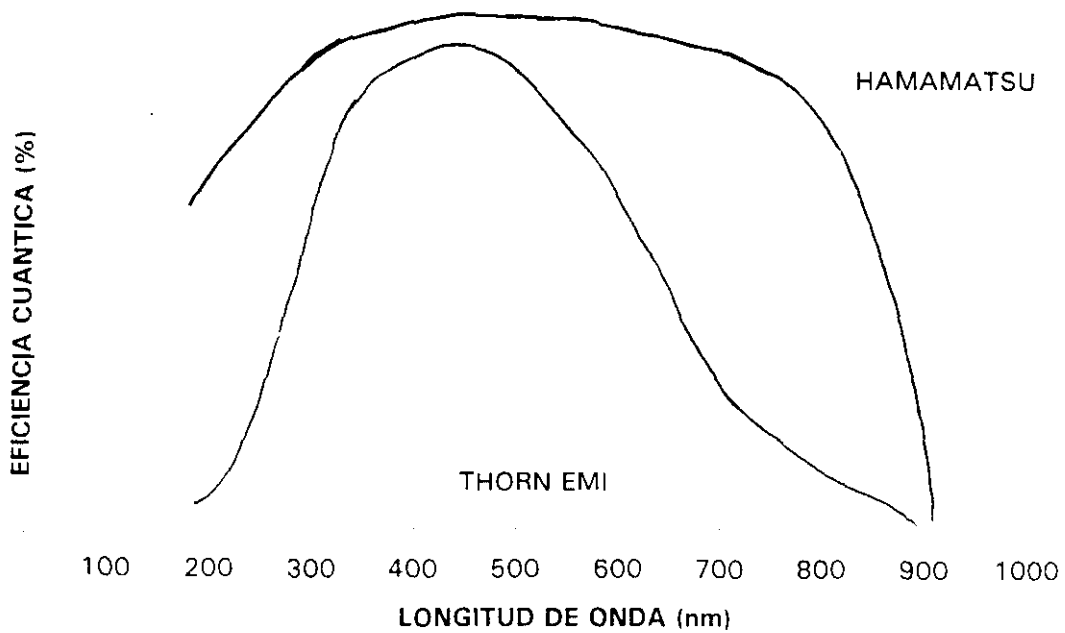


Figura 2.2: Respuesta espectral de los fotomultiplicadores THORN EMI y Hamamatsu.

Tabla 2.3: Filtros ópticos utilizados.

FILTROS OPTICOS			
DENOMINACION	λ máx.(nm)	Transmisión (%)	Semianchura (nm)
470	484	35	6
630	618	37	7

El fotomultiplicador Hamamatsu es sensible a radiación en un rango de longitudes de onda entre 200 y 900 nm y es de respuesta rápida. El fotomultiplicador THORN EMI es también sensible en el rango 200–850 nm y su rango de ganancia es más amplio, aunque la respuesta a la señal es más lenta.

Los fotones incidentes en el fotomultiplicador son transformados en señal eléctrica, que es amplificada en el amplificador diferencial de video Tektro-nik AM502. El amplificador permite controlar el brillo y contraste de la señal. Esta señal ya amplificada se introduce por la toma externa del microscopio y se forma la imagen de CL en el tubo de rayos catódicos. El equipo experimental permite asimismo obtener un negativo fotográfico de la imagen de CL o bien utilizar un procesador de imágenes para almacenarla en memoria.

Algunas de las imágenes presentadas en esta tesis han sido obtenidas interponiendo filtros ópticos entre la salida de luz y el fotomultiplicador. Las características de los filtros utilizados se detallan en la Tabla 2.3.

En el estudio de las láminas de nitruro de galio hemos sustituido el fotomultiplicador por un detector de germanio North-Coast para obtener imágenes pancromáticas infrarrojas en el rango entre 0.8–1.8 μm .

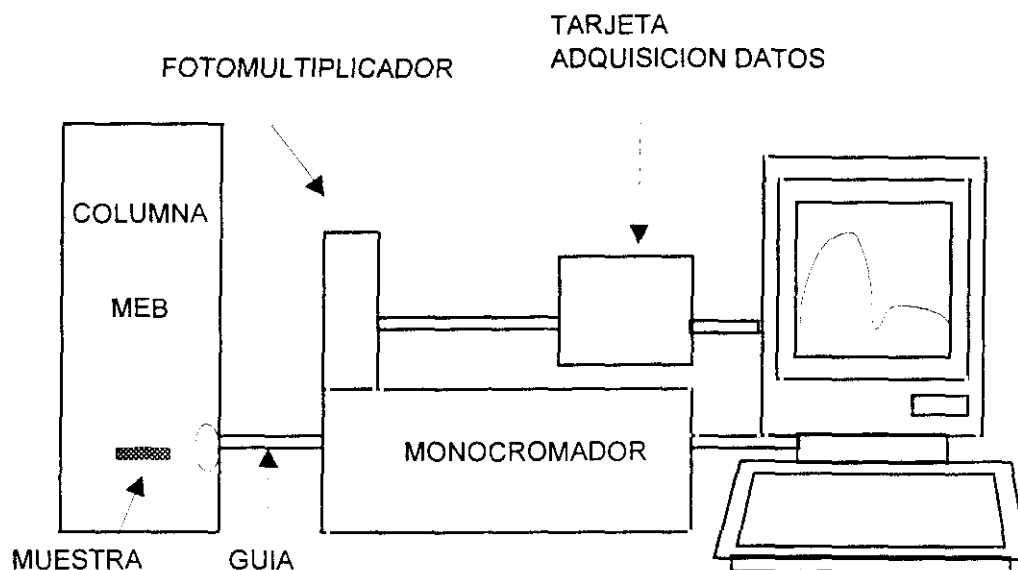


Figura 2.3: Dispositivo experimental de obtención de espectros de CL .

Obtención de espectros de CL.

El montaje presentado en la Figura 2.1 se adapta para la obtención de espectros mediante la utilización de una guía de luz y de un monocromador, como se observa en la variante de la Figura 2.3.

El monocromador es un Oriel 78215 controlable por ordenador que contiene una red de difracción para el rango visible entre 300 y 1000 nm, con 1200 líneas/mm. A la salida del monocromador se coloca el fotomultiplicador (o el detector de germanio), obteniéndose la señal de CL para una determinada longitud de onda en el rango visible (o infrarrojo). Los valores de la longitud de onda son seleccionados mediante el giro motorizado de la red de difracción. Una tarjeta de adquisición de datos DT707, conectada al ordenador, permite registrar el espectro. Las facilidades aportadas por el programade control permiten eliminar ruido mediante el promediado de

la señal. También es variable la velocidad de barrido del monocromador. La respuesta espectral del sistema ha sido calibrada para el rango de trabajo con una lámpara de espectro conocido. Los espectros de CL han sido corregidos de acuerdo con esta calibración.

2.2.2 Fotoluminiscencia con resolución temporal (TRPL).

Generación de la señal de fotoluminiscencia.

La fotoluminiscencia resulta de la excitación de la muestra mediante un haz de fotones. La emisión de PL en el diamante no corresponde a transiciones electrónicas entre la banda de conducción y la de valencia debido a que el valor del intervalo prohibido de energía es muy elevado, y por consiguiente la emisión de PL corresponde a transiciones electrónicas que implican estados localizados dentro del intervalo prohibido. La luminiscencia de estos centros se excita con luz ultravioleta y visible.

Seleccionando la longitud de onda de excitación es posible separar las emisiones de centros con bandas de absorción distintas. Este proceder permite estudiar centros de emisión muy débil, ya sea por que se encuentren en baja concentración o por que resulten poco eficientes en comparación con otros centros emisores.

También la competición entre procesos de recombinación radiativa y no radiativa reduce la señal fotoluminiscente de un centro dado. La influencia de la temperatura es, como en el caso de la CL, muy considerable, afectando la intensidad y forma espectral de la señal. En la técnica de fotoluminiscencia empleada en las investigaciones objeto de esta tesis, no es posible obtener resolución espacial pero si información muy completa que incluye

tanto el espectro de emisión del centro como el de excitación. Asimismo, la resolución temporal de los espectros de emisión ha aportado información complementaria sobre la cinética de los centros luminiscentes. En las referencias [57,60] se encuentran revisiones de esta técnica en su aplicación al diamante.

Obtención de espectros de emisión.

Los espectros de emisión pueden obtenerse en estado estacionario o bien resueltos en el tiempo. En este trabajo se han obtenido los espectros con resolución temporal porque permitían separar las emisiones en función del tiempo de vida de cada centro. La obtención de estos espectros en función de la temperatura nos ha permitido estudiar la evolución de los tiempos de vida en un rango de temperatura muy amplio (16–300 K). En la Figura 2.4 se describe el montaje utilizado.

El sistema experimental consta de una fuente pulsada de Xenon para la excitación de la luminiscencia. Esta fuente emite pulsos de luz con una componente principal de $3\mu\text{s}$ de duración y una cola de $20\mu\text{s}$, siendo la intensidad emitida después de $10\mu\text{s}$ aproximadamente el 2% de la intensidad total. Esta lámpara está acoplada a un fosforímetro SPEX modelo 1934 C que es controlado a través de un controlador computerizado Data-mate. Por medio del fosforímetro se pueden introducir atrasos arbitrarios ($0.01\text{-}10^4\text{ ms}$) para la detección de la emisión lenta de centros y también puede elegirse el tiempo de duración de la adquisición de datos, que se denomina ventana de medida ($0.01\text{-}10^3\mu\text{s}$). Otros parámetros ajustables son el número de pulsos por punto de adquisición (1-999) así como el tiempo entre pulsos (0.003-20 s). El resto del sistema de detección no difiere en lo

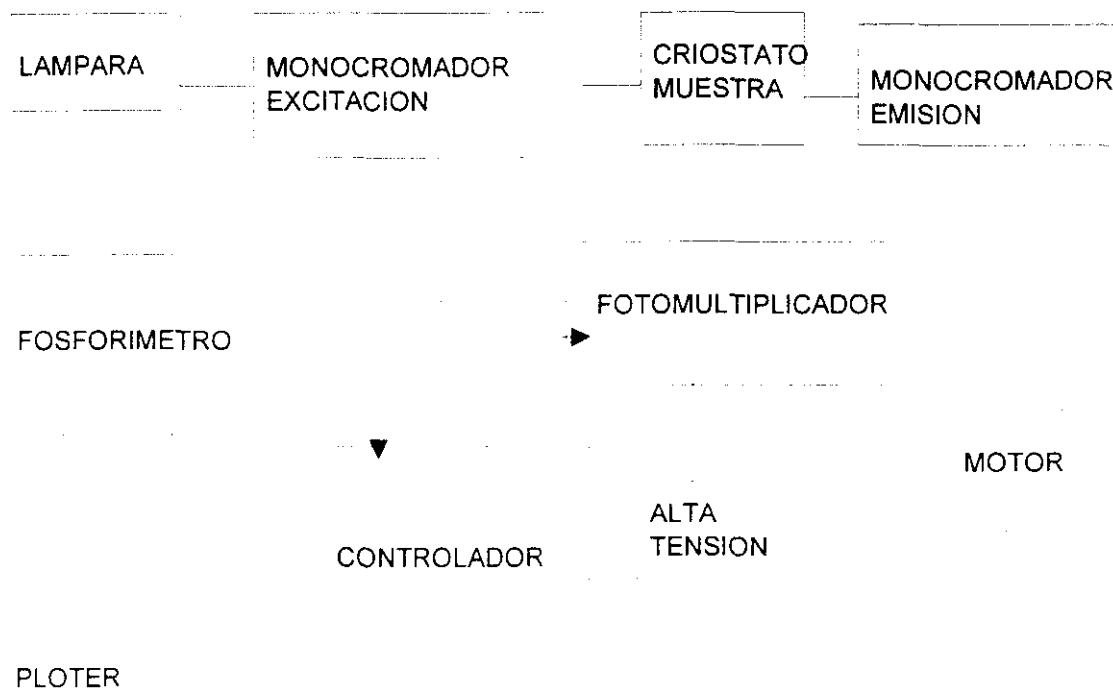


Figura 2.4: Dispositivo experimental de obtención de espectros de emisión de PL.

esencial del mostrado para la obtención de espectros de CL, con la salvedad del monocromador de excitación, que sirve para seleccionar la longitud de onda de excitación, ya que el espectro de la lámpara pulsada se extiende en el rango visible. Los espectros obtenidos han sido corregidos para la respuesta espectral del sistema.

2.2.3 Electroluminiscencia (EL) en el microscopio de emisión.

Generación de la señal de electroluminiscencia.

La microscopía de emisión consiste básicamente en la obtención de imágenes a partir de la señal de electroluminiscencia emitida por semiconductores y dieléctricos. Los fundamentos de la emisión son comunes a la CL y a la PL, aunque relacionados con el mecanismo específico de conducción eléctrica y el proceso de excitación de portadores. Existen tres tipos de emisiones clasificadas [61]: emisión de recombinación radiativa de portadores minoritarios que se inyectan en uniones p-n polarizadas positivamente, la recombinación de portadores acelerados por el campo eléctrico como ocurre en las uniones p-n polarizadas negativamente, y la emisión debida al paso de corriente en dieléctricos. Cada una de estas emisiones lleva asociado un espectro particular como muestra la Figura 2.5.

Las aplicaciones de la microscopía de emisión se basan en la posibilidad de obtener resultados cuantitativos, que permiten un análisis preciso de los mecanismos de emisión además de un análisis de calidad y verificación de chips [61,62,63,64]. Los dieléctricos observados en la microscopía de emisión son aquellos utilizados en circuitos integrados, como por ejemplo, el óxido de silicio o el nitruro de silicio, y hasta el momento no existen, a nuestro

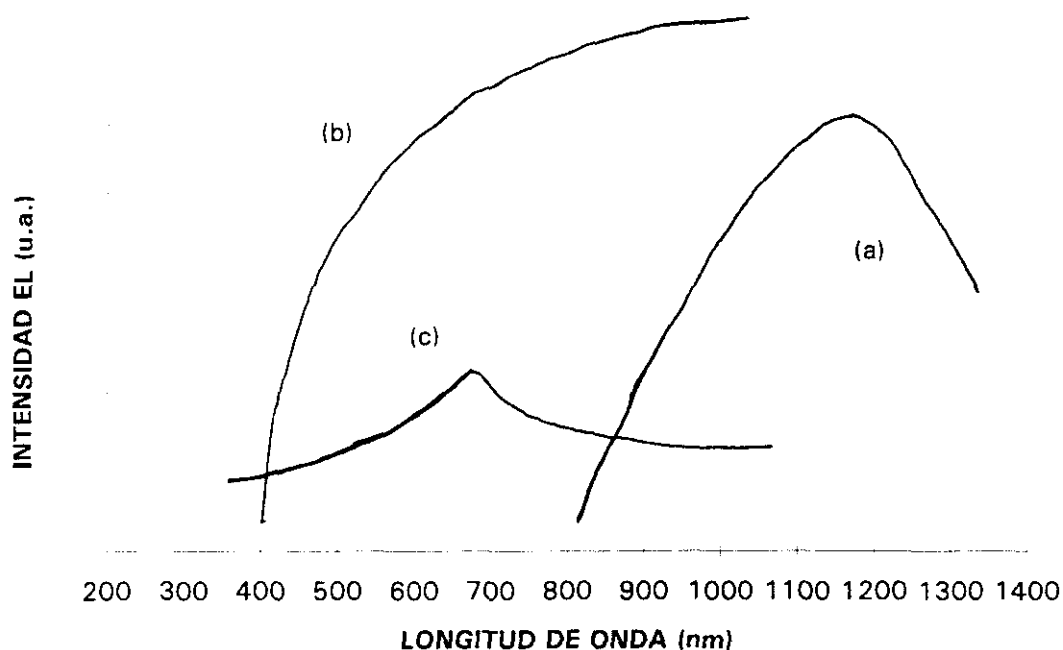


Figura 2.5: Emisiones de electroluminiscencia de uniones p-n polarizadas (a) positivamente y (b) en oposición, y (c) espectro de emisión de dieléctricos. (De la referencia 61).

entender, datos sobre la microscopía de emisión de láminas de diamante.

La emisión de luz en películas dieléctricas durante el paso de corriente parece ser un fenómeno universal, que resulta muy útil para estudiar los mecanismos de conducción y de ruptura dieléctrica de estos materiales [64]. La emisión de electroluminiscencia por dieléctricos de uso tecnológico se ha descrito a menudo en la literatura [63,64,65,66]. Cuando se aplica una diferencia de potencial a la película, manteniéndose el valor de la corriente constante, la superficie del dieléctrico emite luz con distribución uniforme. Esto implica que el dieléctrico conduce a escala macroscópica de manera uniforme. Si se continúa aplicando dicho valor de la corriente, el voltaje a lo largo de la muestra aumenta, probablemente debido al atrapamiento de electrones en el dieléctrico. Entonces la emisión se concentra en un punto

de la superficie y el voltaje decrece gradualmente. En este momento es cuando se ha producido la ruptura dieléctrica. Este resultado sugiere que un mecanismo en el que se atrapan cargas positivas pueda ser responsable del daño [64]. También se ha observado que la emisión de luz es un fenómeno independiente de la polaridad del voltaje aplicado y que la intensidad de luz emitida es una función compleja de (i) la densidad de corriente que atraviesa el dieléctrico y (ii) el valor del campo eléctrico aplicado [64].

Obtención de imágenes de EL.

En la Figura 2.6 se representa esquemáticamente el microscopio de emisión. Un microscopio óptico se utiliza para enfocar la luz emitida sobre un intensificador de imagen. La señal es convertida a señal de vídeo en la cámara de estado sólido. El monitor de vídeo y el registro de la señal se controlan a través de un ordenador. En la publicación de Kölzer y su grupo [61] se encuentran detalles del dispositivo experimental y del soporte informático utilizado.

Obtención de espectros de EL.

Para obtener espectros, se deben interponer filtros ópticos entre el microscopio óptico y el intensificador de imagen. Las medidas de intensidad de emisión se repiten para cada filtro. La respuesta del sistema es corregida para la absorción óptica de los filtros y la eficiencia cuántica del fotocátodo utilizado como detector.

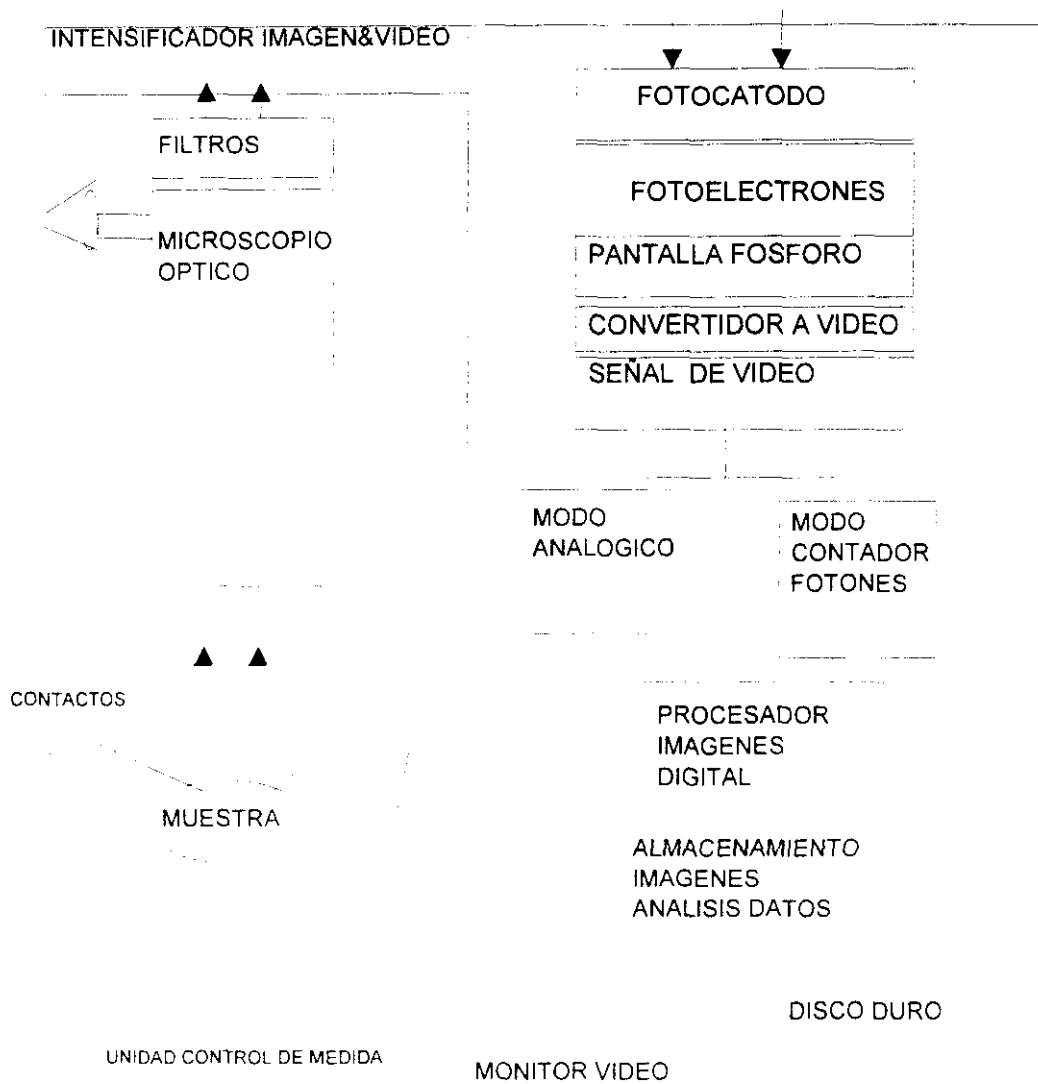


Figura 2.6: Representación esquemática del microscopio de emisión .

2.2.4 Corriente inducida por el haz de electrones (EBIC)

Generación de señal EBIC

En el modo conductivo del microscopio electrónico de barrido se utilizan las corrientes inducidas en la muestra por el bombardeo con electrones. Cuando el haz de electrones de 25 keV de energía, incide sobre la muestra, se generan miles de pares electrón-hueco por cada electrón incidente, siendo G el factor de generación:

$$G = \frac{(1-f)E_h}{qE_{e-h}}$$

dónde f es el coeficiente de reflexión de electrones, E_h es la energía del haz, y E_{e-h} es la energía de formación de un par electrón-hueco. Los pares electrón-hueco se difunden por el material en ausencia de campos eléctricos. Pero cuando existe alguna barrera de potencial (formada por una unión p-n, un contacto Schottky, o por la presencia de defectos cargados), los electrones y huecos son separados por efecto del campo y recogidos por los contactos. No todos los pares contribuyen a la corriente, ya que algunos se recombinan a través de centros en el material. Por tanto, la corriente EBIC resultante se expresa como una fracción del número de pares creados por el haz:

$$I_{ebic} = \eta G I_h$$

dónde η es la eficiencia de la barrera de potencial e I_h es la corriente del haz de electrones.

La técnica EBIC se desarrolla en un SEM, lo que implica que el haz de electrones se desplaza barriendo la superficie de la muestra. Si en ciertos puntos de la lámina se encuentran un mayor número de centros de recombinación, la señal EBIC disminuirá, obteniéndose un valor menor de la

corriente. Gracias a la facilidad del barrido que nos proporciona el SEM somos capaces de obtener imágenes EBIC, que son un mapa de la muestra al que se le asocia punto a punto la señal de EBIC recogida durante el barrido, lo que nos permite comparar estas imágenes con las provenientes de otros modos de operación (electrones secundarios, CL) que proporcionan informaciones complementarias.

La geometría de los contactos, posición relativa de la barrera en la muestra respecto a la incidencia del haz, afectan a la eficiencia de la barrera, ya que el volumen de generación de pares electrón-hueco puede no coincidir plenamente con la zona de depleción de la barrera, en la que se produce con mayor eficacia la separación y recogida de portadores. En nuestro caso la barrera de potencial es un contacto Schottky formado por el diamante y la metalización depositada en la superficie mediante pulverización catódica. En la Figura 2.7 se muestra la configuración de contactos y la posición relativa entre la barrera y el volumen de interacción entre la muestra y el haz de electrones en las medidas EBIC.

Todas las medidas del modo conductivo se han realizado sin la aplicación de potencial externo alguno. Esta técnica ha sido desarrollada y aplicada en los más conocidos semiconductores como son el silicio, germanio, arsenuro de galio y fosfuro de galio, y recientemente se aplica a materiales altamente resistivos como el ZnS, GaAs semiaislante, ZnSe o el ZnO. Una buena revisión de la técnica EBIC es la de D. B. Holt [67].

Obtención de imágenes EBIC

El dispositivo experimental utilizado para la obtención de imágenes EBIC se encuentra esquematizado en la Figura 2.8. El monitor de corriente/voltaje

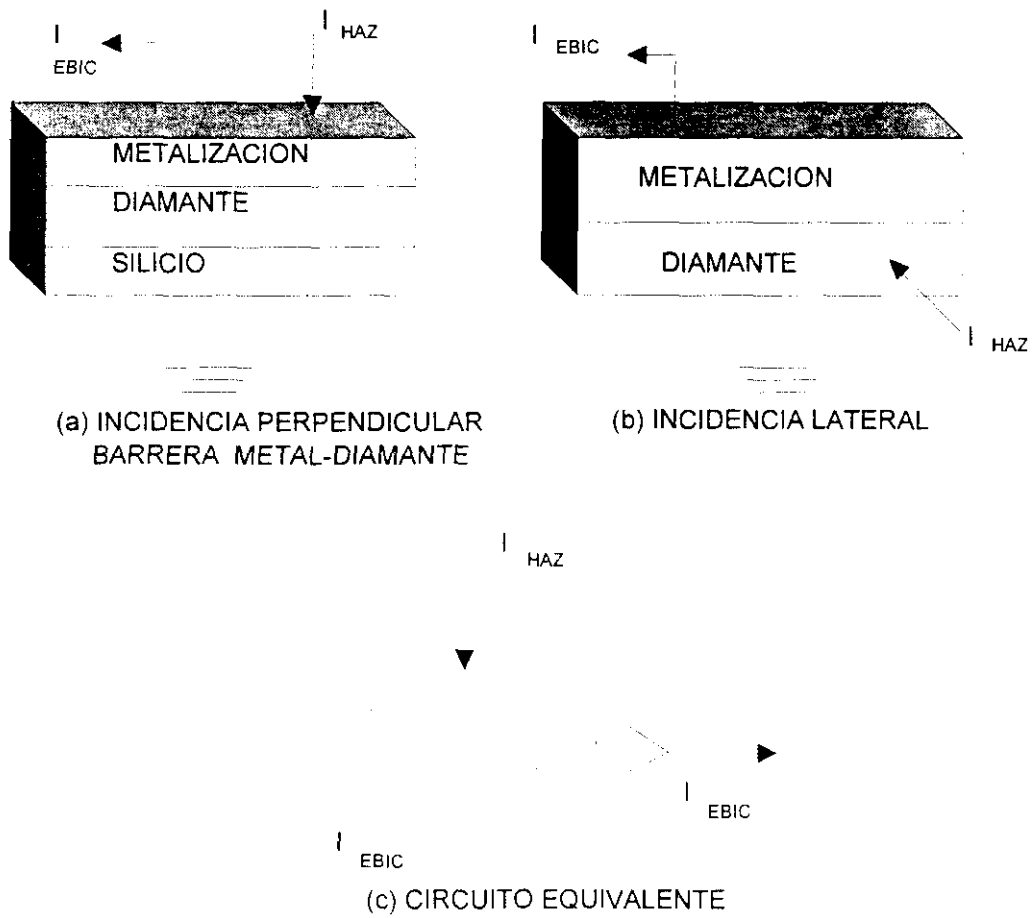


Figura 2.7: Configuración de medidas EBIC.

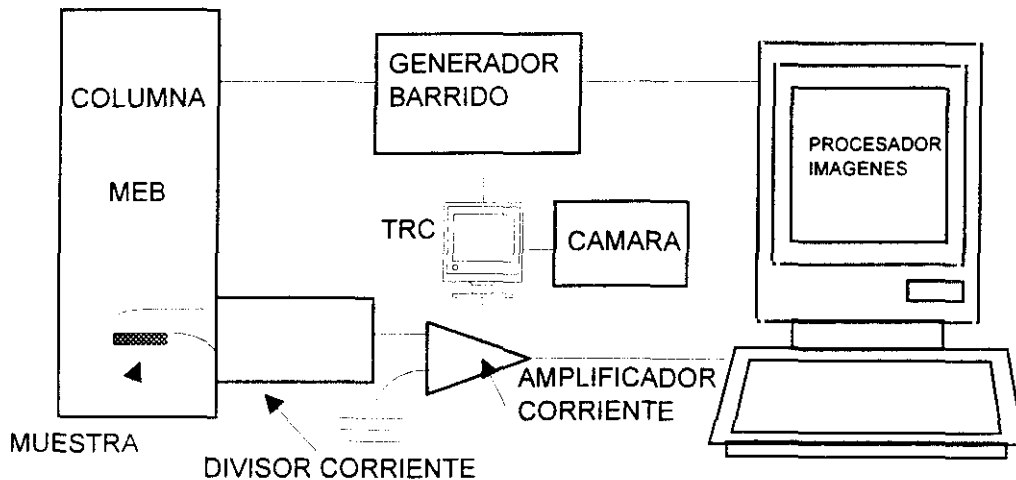


Figura 2.8: Dispositivo experimental de obtención de imágenes EBIC .

inducido es un Matelec ISM5, que permite obtener corrientes EBIC o bien voltajes EBIV, amplificar la señal y además aplicar un potencial a la muestra. Las imágenes EBIC han sido obtenidas tanto de la sección lateral de algunas muestras gruesas, como de la superficie, lo que nos permite visualizar la distribución de defectos que dan lugar a señal EBIC en las láminas.

La resolución espacial del modo conductivo del SEM, está relacionada como en el caso de la CL, con el tamaño del volumen de interacción del haz de electrones con la muestra, y es del orden de $1 \mu\text{m}$. La alta resolución intrínseca de esta señal nos permite obtener mapas de distribución de los centros de recombinación, ya sean radiativos o no radiativos, presentes en el material. En las zonas con centros de recombinación hay menos portadores de carga que contribuyen a la corriente EBIC por lo que aparecen como zonas oscuras en la imagen. Al contrario, las zonas brillantes de las imágenes

de EBIC se deben a regiones en las cuales existe una captación eficiente por parte de la barrera.

Obtención de imágenes REBIC

Una modalidad de la técnica EBIC la constituye el REBIC o EBIC remoto, de aplicación principalmente en dieléctricos. Como su nombre indica, los contactos se colocan separados a cierta distancia entre sí (del orden de mm). En esta variante no existen barreras de potencial como las uniones p-n o los contactos Schottky, sino que son defectos cargados presentes en el material los que actúan de forma similar a estos, formando barreras de potencial.

En ausencia de barreras, el haz crea un potencial negativo en la región de incidencia, lo que provoca que los electrones inyectados fluyan al contacto conectado a tierra. A su vez, algunos de los defectos cargados separan portadores contribuyendo a la corriente. La señal REBIC está formada por tanto, por una superposición de varios efectos. En primer lugar, al tratarse del diamante –material altamente resistivo– y encontrarse los contactos separados por una cierta distancia, el perfil de la señal tiene forma de pendiente, visualizándose la resistencia del material entre los contactos (Fig. 2.9(a)). Además si en el material se encuentran zonas con distintas conductividades, la pendiente de la señal variará en función de estas (Fig. 2.9(b)). Finalmente, lo que se conoce como señal EBIC proveniente de los defectos cargados presentes en el material se superpone a la señal (Fig. 2.9(c)), dando lugar a la forma final del perfil REBIC mostrado en la Figura 2.9(d). Por supuesto la forma de este perfil viene afectada por la configuración de los elementos que intervienen en la medida. En las medidas REBIC realizadas se han utilizado los montajes de la Figura 2.10.

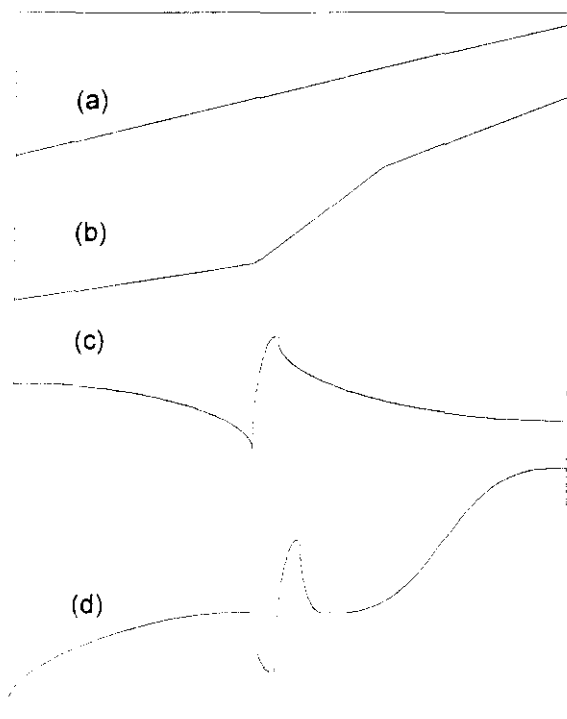


Figura 2.9: Señales que componen el perfil de REBIC: (a) perfil en pendiente, (b) perfil en escalón, (c) contraste EBIC, y (d) composición de las señales anteriores.

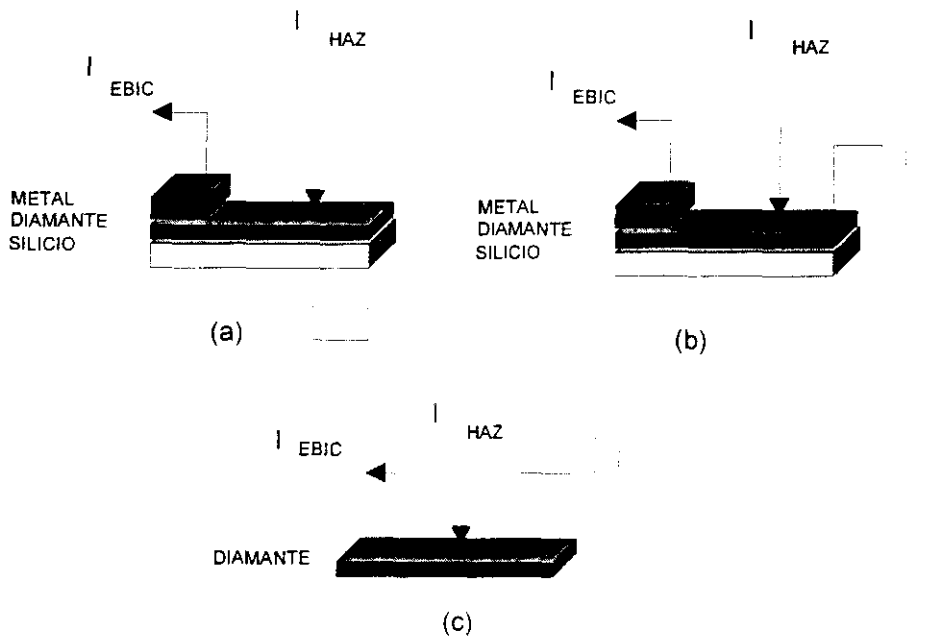


Figura 2.10: Montajes utilizados en las medidas REBIC:(a) contactos metalización-silicio, (b) metalización-diamante y (c) diamante -diamante.

2.2.5 Espectroscopía Raman

Principios básicos de la técnica Raman

El análisis Raman se basa en el proceso de dispersión Raman. Cuando un fotón incide sobre el material puede interactuar inelásticamente con los modos de vibración o fonones de la red. Parte de la energía del fotón es absorbida por un fonón de la red, obteniéndose un fotón resultante que tiene su energía E_f desplazada de la energía inicial E_i en una cantidad proporcional a la frecuencia del fonón Ω , lo que se conoce como desplazamiento de Stokes. También es posible el proceso contrario en el que el fotón absorbe un fonón, dando lugar a un fotón final que tiene la energía inicial E_i aumentada en la cantidad que corresponde a la frecuencia del fonón absorbido (desplazamiento anti-Stokes). Estos procesos se realizan de acuerdo con las

leyes de conservación de momento y energía:

$$E_f = E_i \pm \hbar\Omega$$

$$k_f = k_i \pm \hbar q$$

En los espectros Raman se representa la intensidad de la luz en función del desplazamiento en frecuencias que sufre la luz incidente al ser dispersada por los fonones de la red. La teoría completa de la dispersión Raman es compleja ya que las líneas detectadas llevan asociadas bandas debidas a interacciones no lineales entre la radiación incidente y la red y debido a la participación de muchos fonones. Los fonones detectados mediante el análisis Raman dependen a su vez, de la orientación que presente el cristal. Estas reglas se rompen para materiales policristalinos, mostrándose en el espectro Raman el grado de desorden cristalino respecto del material monocristalino, principalmente debido al aumento de la semianchura de las bandas Raman.

Las técnicas de deposición de diamante a partir de fase vapor utilizan metano u otros hidrocarburos diluïdos en hidrógeno. Las proporciones típicas de metano son del 1 % a una presión de 30 Torr. Las temperaturas del sustrato no sobrepasan los 1000-1200 K. Las variaciones de estos parámetros originan la formación de estructuras denominandas grafíticas. El grafito contiene enlaces sp^2 mientras que el diamante sólo enlaces sp^3 . Estas dos configuraciones enlazantes tienen espectros vibracionales asociados distintos, que son detectados mediante la espectroscopía Raman. Mediante el análisis Raman se pueden, en efecto, establecer la proporción entre ambos enlaces en las láminas de diamante, corregida para la sección eficaz de cada enlace. Mediante la técnica de microRaman la información que se obtiene es

además muy localizada, pudiendose distinguir regiones con mayor o menor fracción de diamante en una muestra.

Entre las líneas y bandas detectadas en espectros Raman de láminas de diamante se distinguen varias características:

- (i) 1332 cm^{-1} que se ajusta a una muy estrecha lorentziana y se asocia al enlace sp^3 o lo que es lo mismo, a la presencia de diamante.
- (ii) 1580 cm^{-1} , se trata de una banda ancha asociada al grafito.
- (iii) 1550 cm^{-1} , también conocida como la banda D, asociada a grafito microcristalino.
- (iv) Bandas con máximos en 1360 y 1550 cm^{-1} asociadas a la formación de carbono amorfo durante el crecimiento de la película.

La forma de estas bandas puede variar debido a la presencia de defectos así como a la dispersión a través de granos y fronteras de grano de la lámina.

Obtención de espectros de microRaman (μR)

Para obtener espectros Raman de zonas localizadas de las muestras se utiliza un sistema como el de la Figura 2.11, que corresponde a un microscopio Raman comercial Renishaw-2000. En este sistema, se coloca la muestra en un microscopio óptico, que permite localizar las zonas de interés. El microscopio permite cambiar el camino óptico de modo que se puede obtener la imagen de la muestra en el tubo de rayos catódicos o bien la imagen del haz del láser enfocado. Una línea seleccionada del láser incide en la muestra, en nuestro caso es la línea 632.8 nm de un láser de HeNe. La luz dispersada es monocromada y recogida por un detector formado por una matriz de fotodiodos. Los datos son enviados al ordenador, en el que queda registrado el espectro Raman.

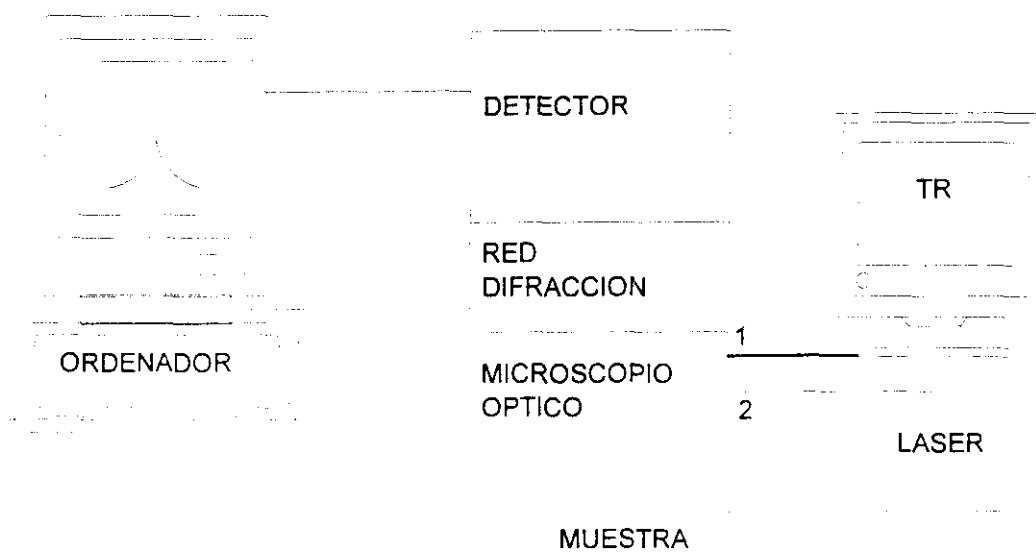


Figura 2.11: Dispositivo experimental de obtención de espectros Raman.

CAPITULO 3

En este capítulo se exponen y discuten los resultados de catodoluminiscencia, espectroscopía Raman, y fotoluminiscencia relativos a láminas de diamante sin tratamientos posteriores a su crecimiento.

Las secciones se organizan en dos grupos principales: láminas CVD y láminas llama. En las muestras estudiadas en estas secciones se han realizado medidas de catodoluminiscencia y de Raman. En algunas muestras las medidas de fotoluminiscencia completan el estudio de las emisiones caracterizadas mediante la CL. Dentro de cada sección se presenta un bloque de resultados y otro de discusión de los mismos. Los apartados del bloque de discusión se organizan de forma paralela a los de la exposición de resultados.

También se ha caracterizado en las dos primeras secciones de este capítulo la morfología de las láminas –tamaño de grano y hábito cristalino– y su relación con los parámetros de crecimiento.

Capítulo 3

CATODOLUMINISCENCIA DE LÁMINAS DE DIAMANTE SIN TRATAR

3.1 LÁMINAS CVD

3.1.1 Resultados

Microscopía de catodoluminiscencia de láminas gruesas

Las medidas descritas en esta sección se han realizado en muestras fabricadas por Norton, de 300 μm de grosor. Estas muestras presentan el espectro Raman de la Figura 3.1, en el que aparece la banda estrecha centrada en 1332 cm^{-1} , debida al diamante. La intensidad de otras bandas Raman atribuidas a fases como el grafito o el carbono amorfo es muy reducida comparada con la intensidad de la banda asociada al diamante. Por tanto, estas muestras comerciales son de buena calidad desde el punto de vista del análisis Raman, ya que presentan poco contenido de fases grafiticas.

En la imagen de emisión de electrones secundarios de la Figura 3.2 se observa la sección transversal característica de este tipo de muestras, en la

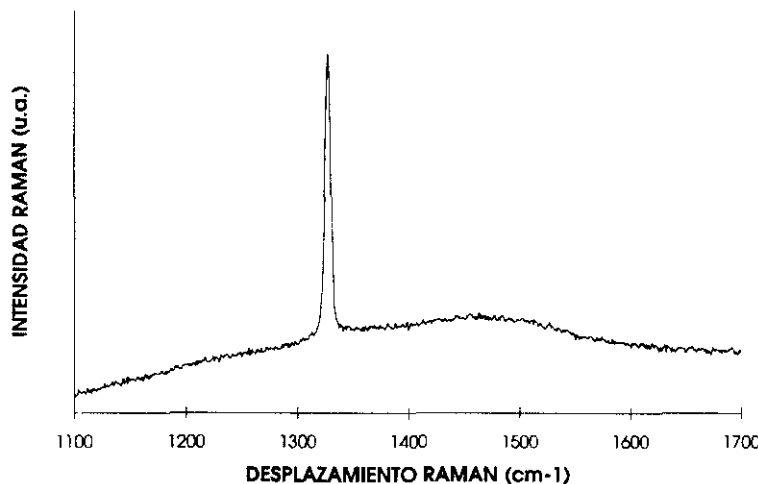


Figura 3.1: Espectro Raman de las muestras de la casa comercial Norton.

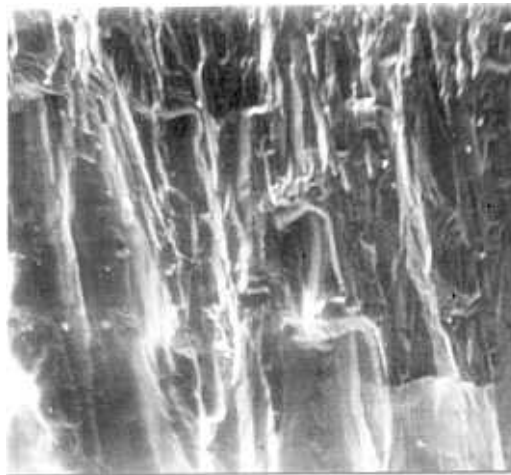
que resulta aparente lo que se denomina crecimiento columnar.

En la Figura 3.3 se observa una imagen pancromática de catodoluminiscencia de la sección lateral.

El patrón observado consiste en dos series de líneas paralelas. Las líneas de emisión más regular, son paralelas a la superficie de crecimiento del diamante, y las denominaremos en adelante líneas A. Las líneas más irregulares o líneas B, son perpendiculares a la superficie de crecimiento.

Los espectros de catodoluminiscencia registrados en puntos de ambos tipos de líneas, difieren entre sí ligeramente. Los espectros propios de las líneas A contienen una banda centrada en 460 nm y otra que presenta el máximo de emisión en 630 nm, como puede observarse en la Figura 3.4.

En la Figura 3.5, el espectro mostrado se ha obtenido para puntos de las líneas B. En este espectro, tan sólo se detecta la banda azul de 460 nm. Si registramos el mismo espectro con un haz de electrones desenfocado,

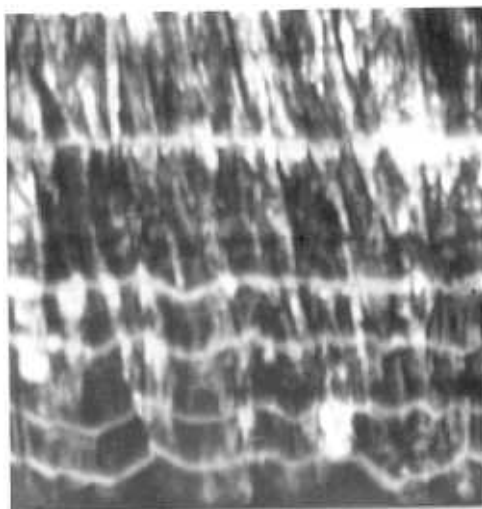


75 μ m

Figura 3.2: Topografía de la sección lateral de las muestras.

obtenemos también emisión de la banda de 630 nm, aunque esta banda presenta menor intensidad relativa que en el caso de las líneas A. Este efecto, de que una disminución de la densidad de excitación –en nuestro caso producido al desenfocar el haz de electrones– modifica la intensidad relativa de las bandas en el espectro se ha observado con frecuencia en el caso de semiconductores. En general, al desenfocar el haz, aumenta la intensidad relativa de las bandas de menor energía como ocurre en el espectro de la Figura 3.5, lo que permite un análisis más detallado de estas emisiones. Casey y Jayson [70] interpretan este fenómeno a partir de efectos de saturación de centros luminiscentes presentes con concentraciones bajas, cuando la densidad de excitación es grande.

Las distintas propiedades luminiscentes de las líneas A y B también se



40 μ m

Figura 3.3: Imagen de CL de la sección lateral de la muestra.

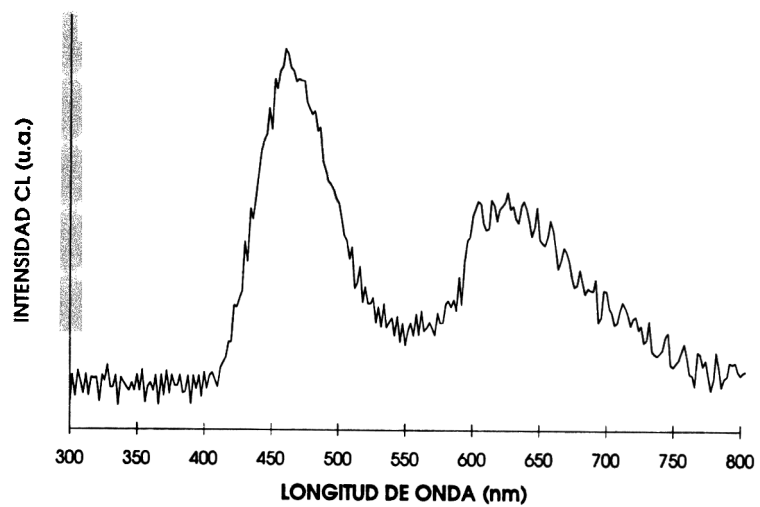
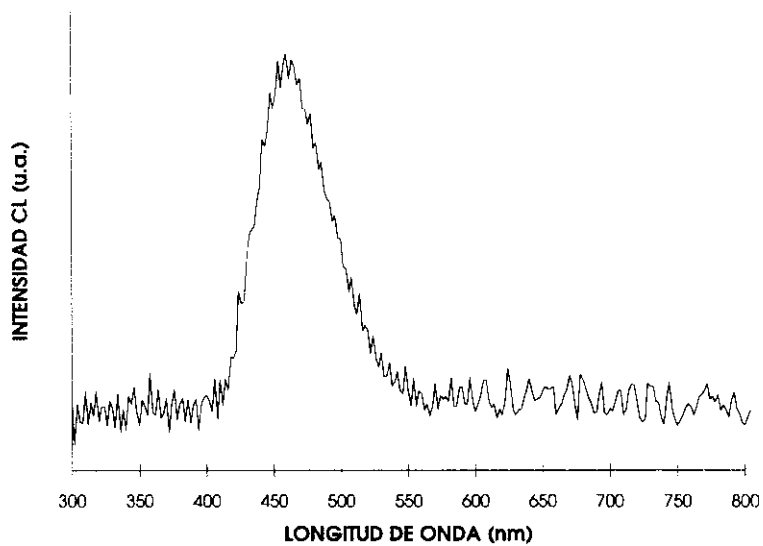


Figura 3.4: Espectros obtenidos en las líneas A

(a)



(b)

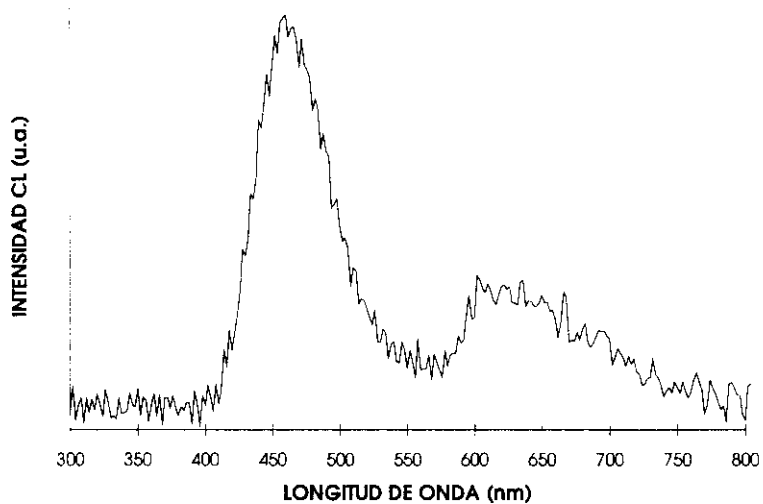


Figura 3.5: Espectros obtenidos en las líneas B: (a) con haz enfocado y (b) con haz desenfocado.

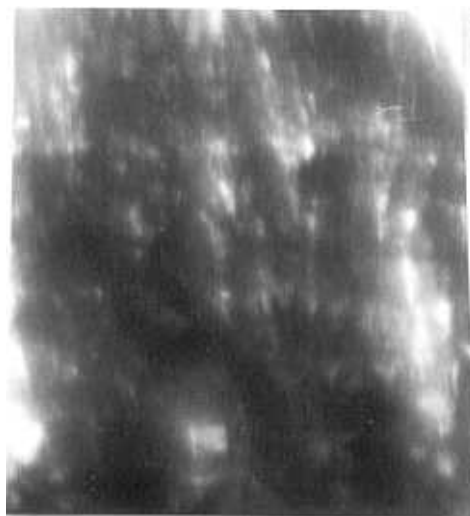
observan en las imágenes monocromáticas de catodoluminiscencia, que se han obtenido mediante la interposición de filtros ópticos. En la Figura 3.6 aparecen las imágenes registradas con filtros centrados en 470 nm y 630 nm.

Claramente en la Figura 3.6 se observa que la emisión en la longitud de onda alrededor de 630 nm emerge principalmente de las líneas A, mientras que las líneas B emiten preferentemente en la banda azul.

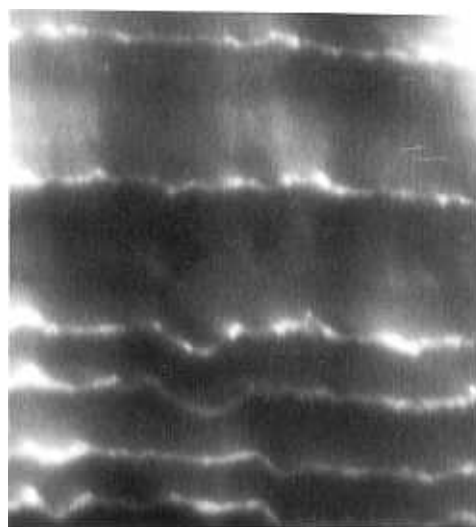
Se observa también, que la distancia entre líneas A se incrementa cuanto más próximas están a la superficie de crecimiento.

En la Figura 3.7 se muestra una imagen de CL de la superficie de crecimiento de estas muestras, en la que se observa una gran inhomogeneidad en la emisión de CL. Los espectros de CL obtenidos de la superficie de crecimiento se encuentran en la Figura 3.8, utilizando distintas condiciones de enfoque del haz de electrones.

En el espectro registrado usando un haz de electrones enfocado se observa una emisión azul centrada en 450 nm seguida de un hombro hacia los 510 nm. Al desenfocar, la contribución relativa de esta emisión aumenta considerablemente, apareciendo una banda centrada en 535 nm.

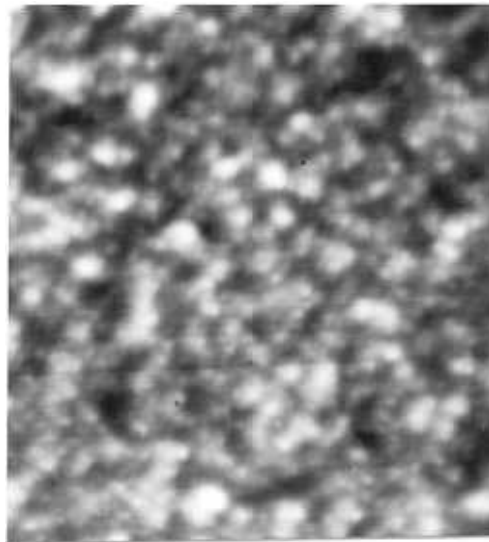


(a) $30\mu m$



(b) $30\mu m$

Figura 3.6: Imágenes monocromáticas obtenidas con el filtro (a) de 470 nm y (b) de 630 nm



15 μ m

Figura 3.7: Imágen pancromática de CL de la superficie de crecimiento.

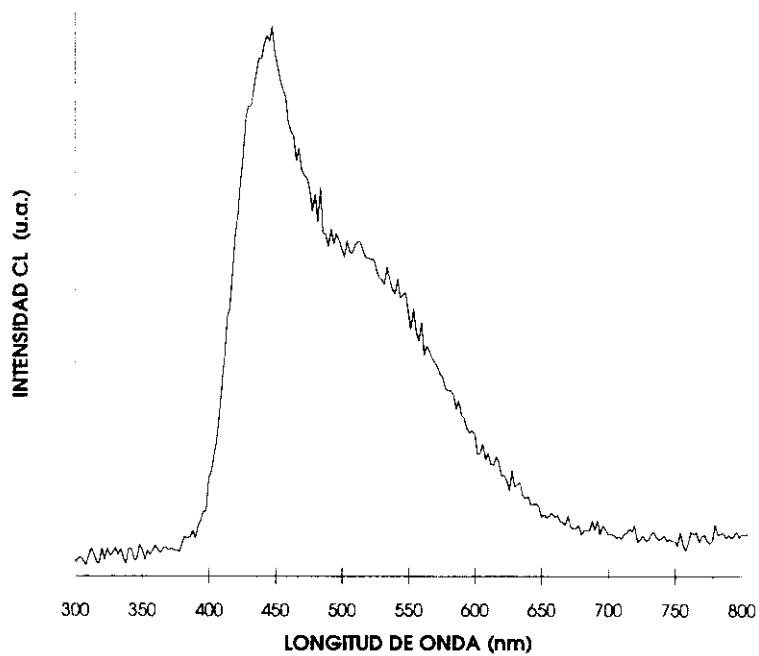
Emisión de láminas delgadas sin dopar

La emisión catodoluminiscente de láminas delgadas (de espesor menor de 100 μ m), se compone de bandas en las regiones azul y verde del espectro visible como las ya descritas en la sección anterior, y presenta además una nueva banda centrada hacia 720 nm.

En la Figura 3.9 se presenta un espectro de CL obtenido en una muestra crecida epitaxialmente sobre un substrato de silicio. Esta muestra pertenece a la serie Augsburg y tiene 8 μ m de espesor. La banda centrada aproximadamente en 720 nm domina el espectro.

El aumento de la distancia de penetración del haz de electrones en la muestra, que se consigue aumentando el potencial acelerador del haz, lleva asociado un aumento en la intensidad de la señal de CL relacionada con

(a)



(b)

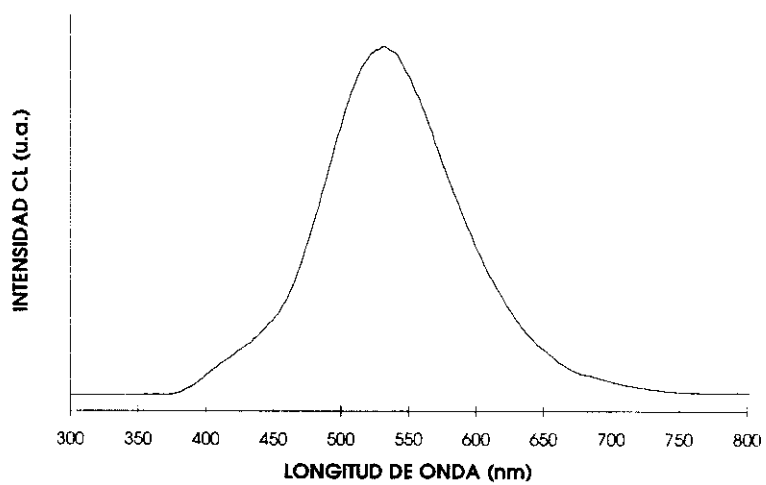


Figura 3.8: Espectros de CL de la superficie de crecimiento con (a) haz enfocado y con (b) haz desenfocado.

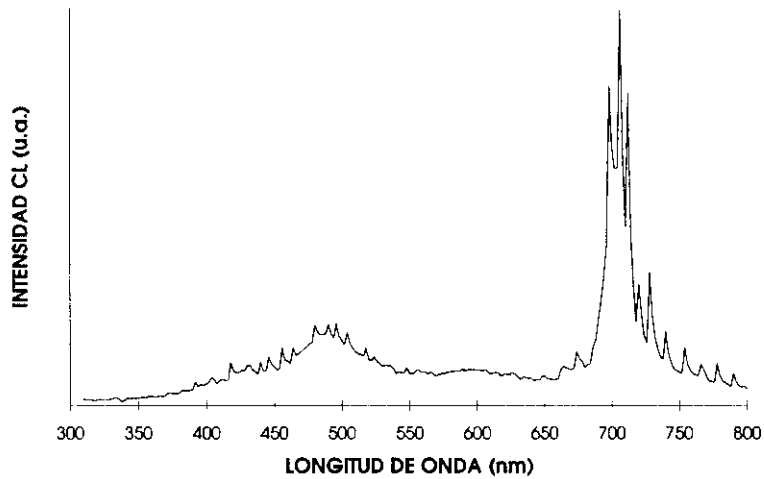


Figura 3.9: Espectro de CL de la muestra crecida epitaxialmente.

esta banda, como se muestra con la evolución del espectro de CL con el potencial acelerador en la Figura 3.10.

El espectro de la Figura 3.11a corresponde a una muestra crecida de manera que resulte homogénea sin presentar orientación alguna preferente, al contrario de la muestra crecida epitaxialmente que tiene orientación (100). En este espectro puede observarse que la textura de la lámina afecta a la concentración de defectos estructurales.

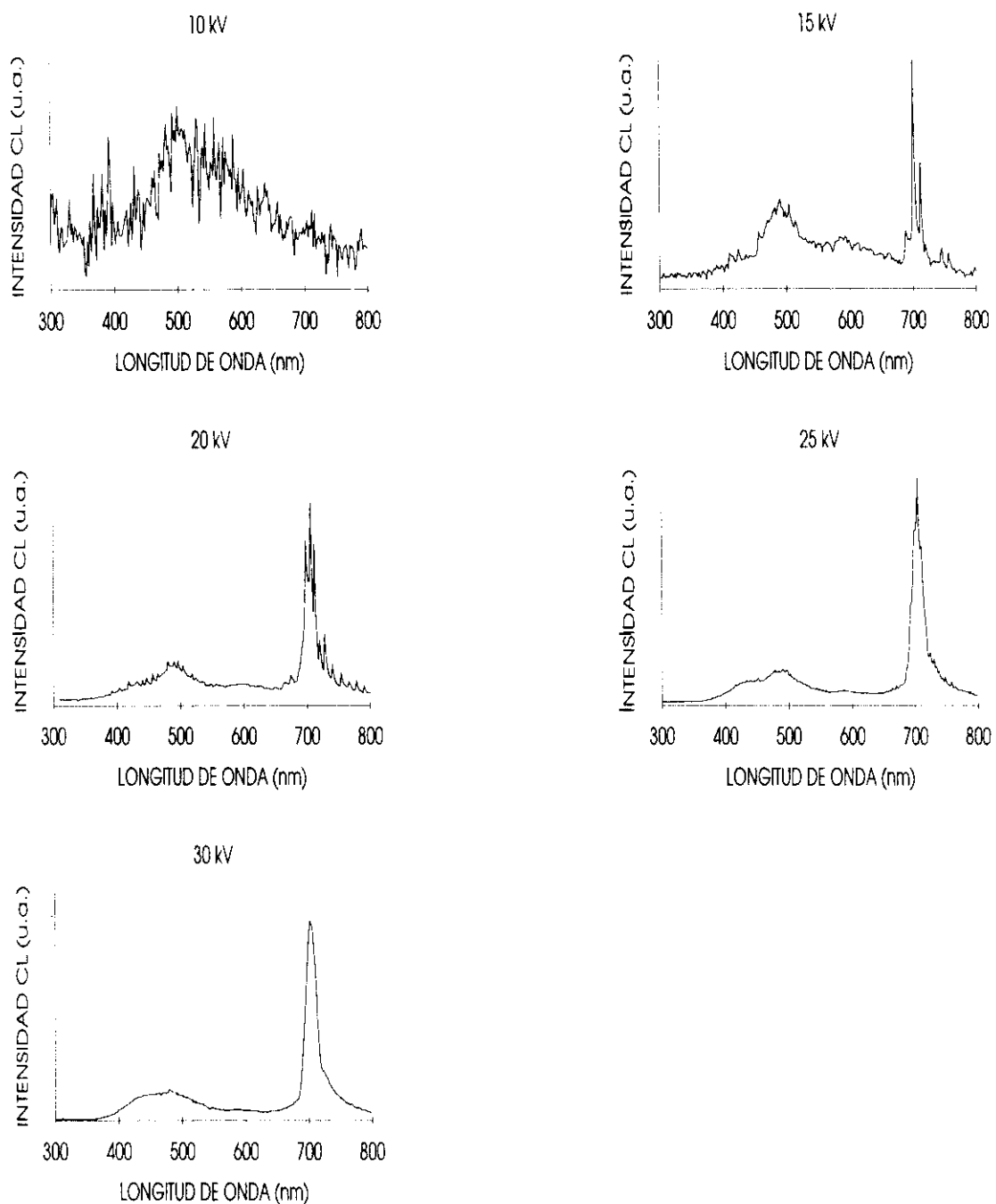
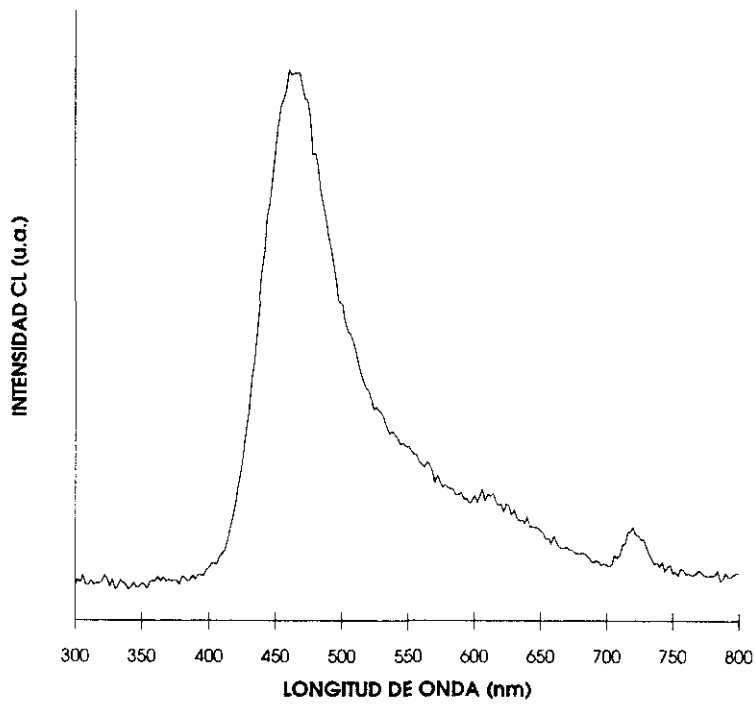


Figura 3.10: Espectros de CL de la muestra epitaxial a distintos valores del potencial acelerador.

(a)



(b)

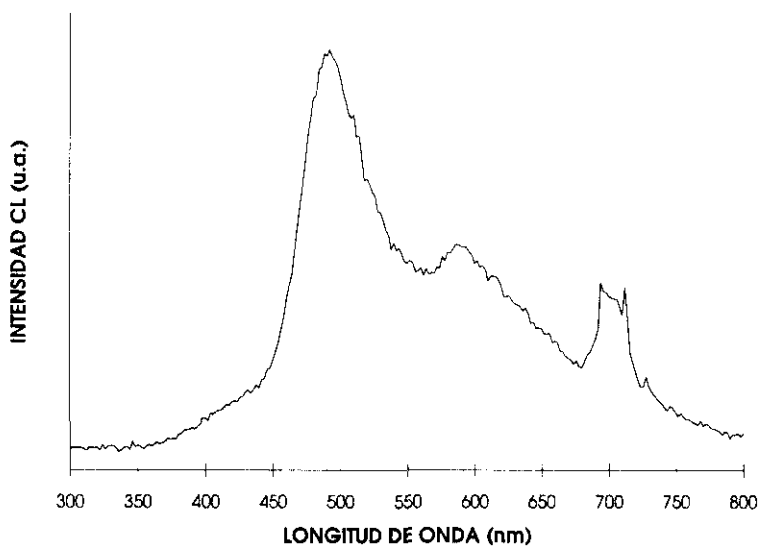


Figura 3.11: Espectros de CL de (a) una muestra sin orientación preferente y (b) de una zona de crecimiento irregular de la muestra epitaxial, en la que la orientación (100) preferente se deteriora.

Láminas delgadas dopadas

Dopado tipo p con boro

El diamante crecido mediante deposición química a partir de fase vapor puede expandir el rango de sus aplicaciones potenciales hacia el empleo como semiconductor. A pesar de que se han fabricado diodos Schottky [97] y diodos de emisión en el rango azul [98], la naturaleza policristalina y la alta concentración de defectos en las láminas CVD, limita severamente su uso en la electrónica. Para sintetizar láminas de diamante de mejores características se necesita mejorar los procesos de crecimiento a baja presión, incluyendo el dopado de la lámina.

Las láminas CVD se dopan con carácter p mediante el uso de boro, durante el crecimiento [99,100,101], exhibiendo propiedades semiconductoras similares a las del diamante natural semiconductor. Los átomos de boro se colocan en posiciones sustitucionales en la red del diamante, comportándose como centros aceptores con energía de activación de 0.37 eV [102]. El aumento de la densidad de defectos conectados con el dopado de boro, afecta a la estructura cristalina, decreciendo el pico Raman característico del diamante con el aumento de boro, como se observa en los espectros Raman de la Figura 3.12.

En la Figura 3.13 se muestra una micrografía de emisión de electrones secundarios de varias láminas dopadas con boro, en la que se observa la disminución del tamaño de grano en las láminas que contienen mayor concentración de boro.

El dopado con boro tiene efectos sobre la morfología de la superficie. Esta cambia de presentar caras bien definidas cualesquiera a observarse prefe-

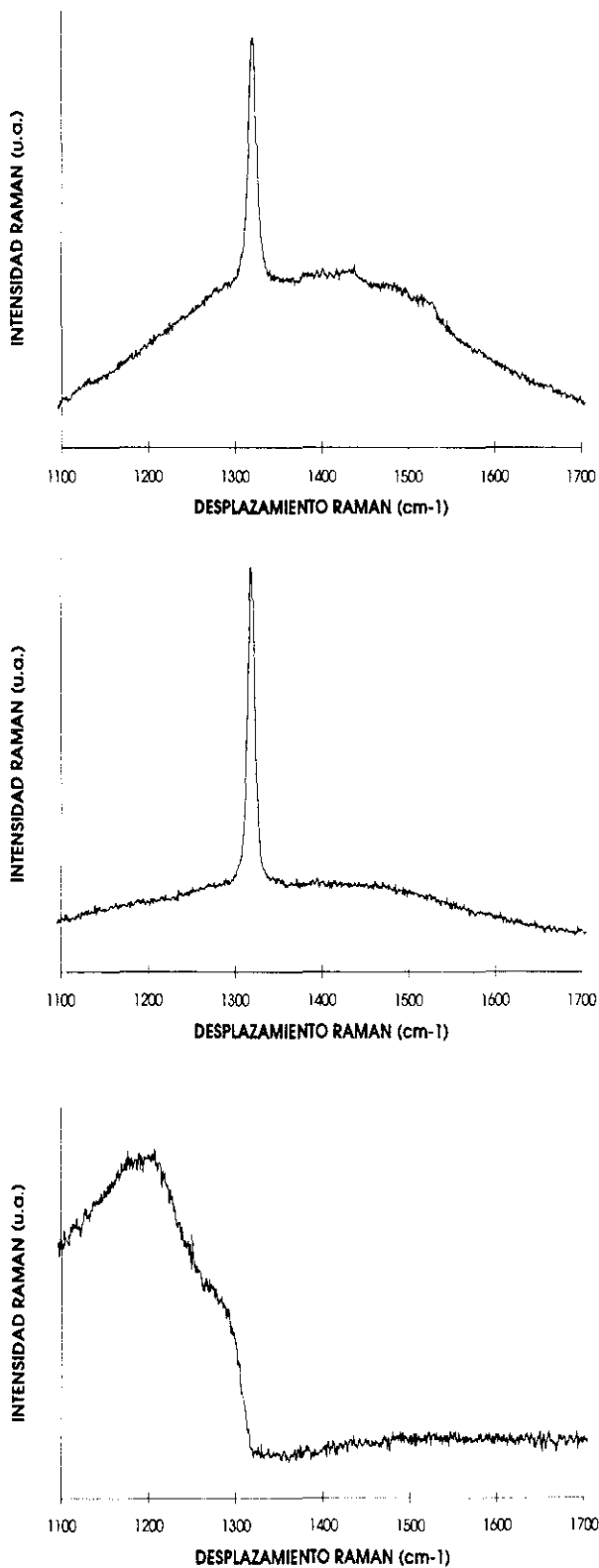
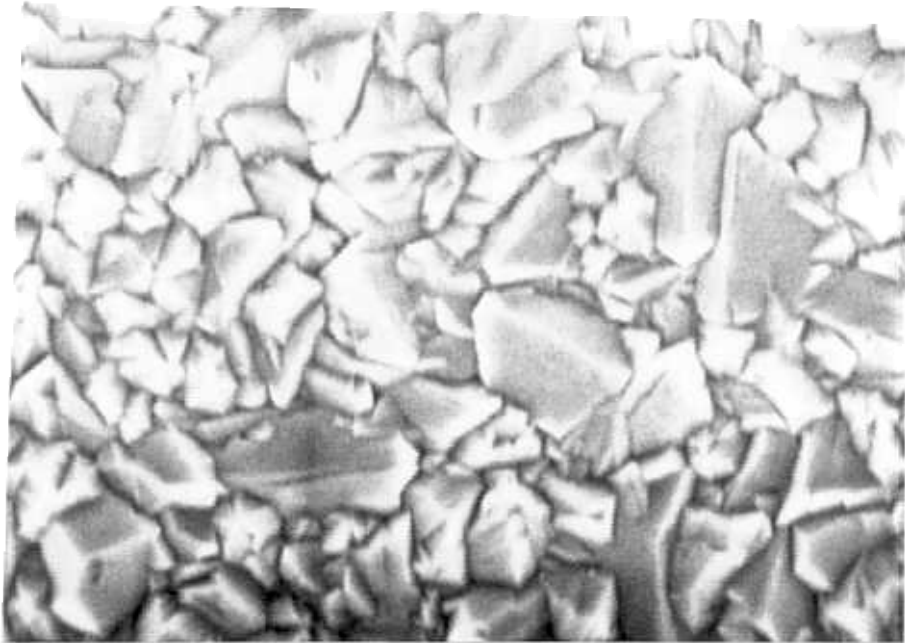
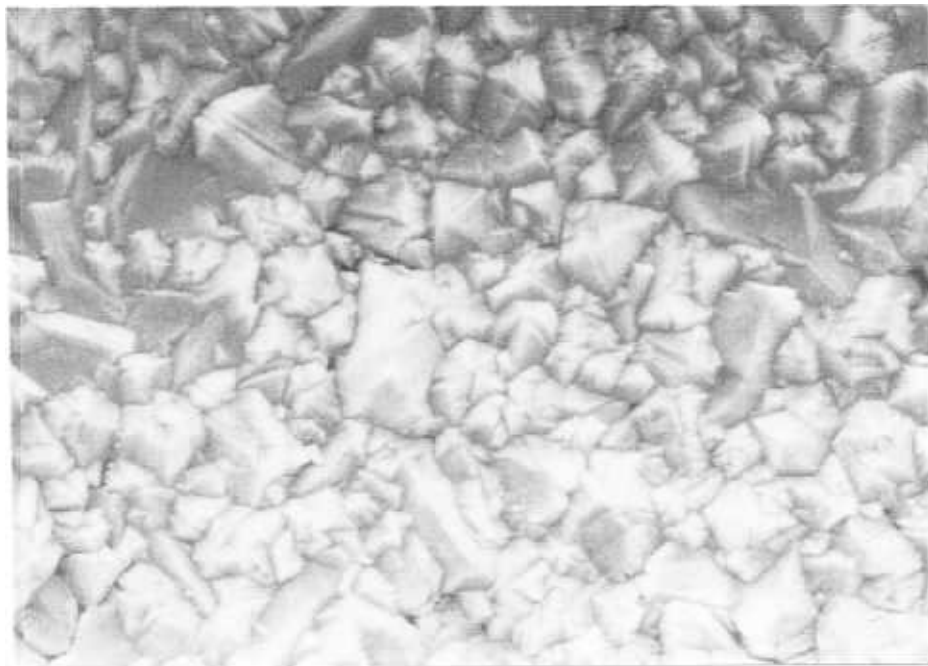


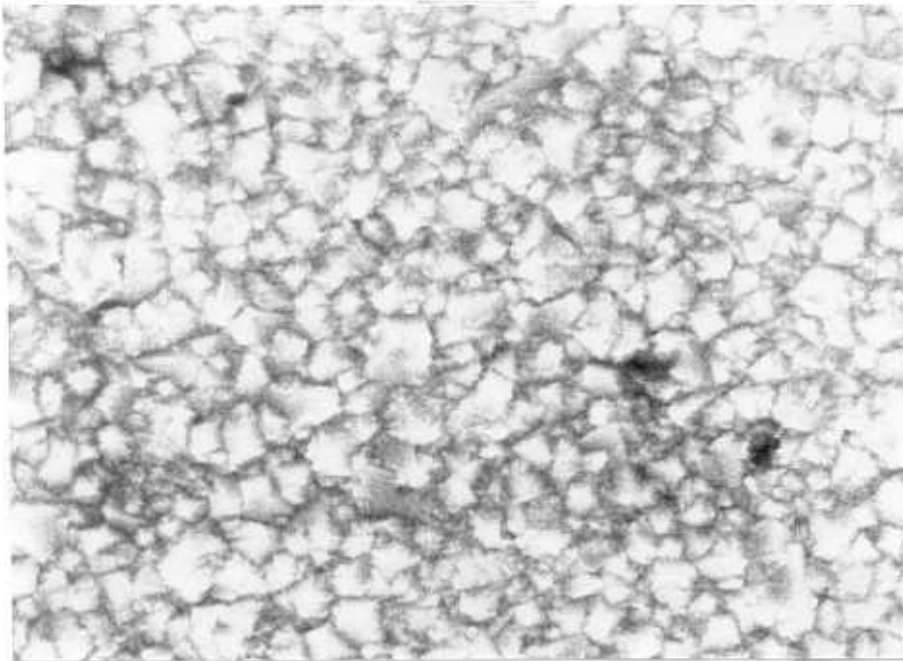
Figura 3.12: Espectros Raman de (a) muestra dopada con 800 ppm de boro, (b) con 1600 ppm, y con (c) 8000 ppm. Para esta última lámina el espectro de Raman muestra características que no



(a) $1\mu\text{m}$



(b) $1\mu\text{m}$



(c) $1\mu m$

Figura 3.13: Imágenes de emisión de electrones secundarios mostrando la topografía de (a) una lámina de boro dopada con 800 ppm, (b) 1600 ppm, y (c) 8000 ppm, en las que se observa la disminución del tamaño de grano con el aumento de la concentración de boro.

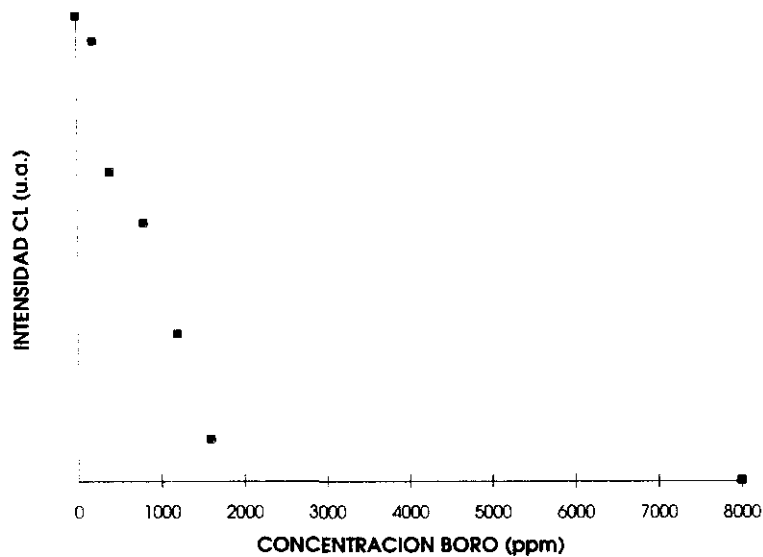


Figura 3.14: Señal de CL total en función de la concentración de boro en la lámina.

rentemente el sector de crecimiento $\{111\}$, e incluso a contener estructuras en forma de bola, a medida que aumenta la concentración de boro.

El efecto del dopado con boro sobre la emisión catodoluminiscente es también apreciable. En la Figura 3.14 se observa la reducción de la intensidad de CL total con el aumento de concentración de boro en la película.

En el espectro de la Figura 3.15a, se muestra la emisión de CL de una lámina no dopada de referencia. La componente predominante del espectro corresponde a la emisión de la banda A, aunque se observa una emisión débil a mayores longitudes de onda. La introducción en la lámina de 200 ppm de boro produce pocos cambios tanto en la señal total de CL como en el espectro de la Figura 3.15b.

En las láminas cuya concentración de boro es igual o mayor que 400 ppm, la emisión total de CL desciende considerablemente y es debida principalmente a la reducción de la banda azul. Una nueva banda verde centrada

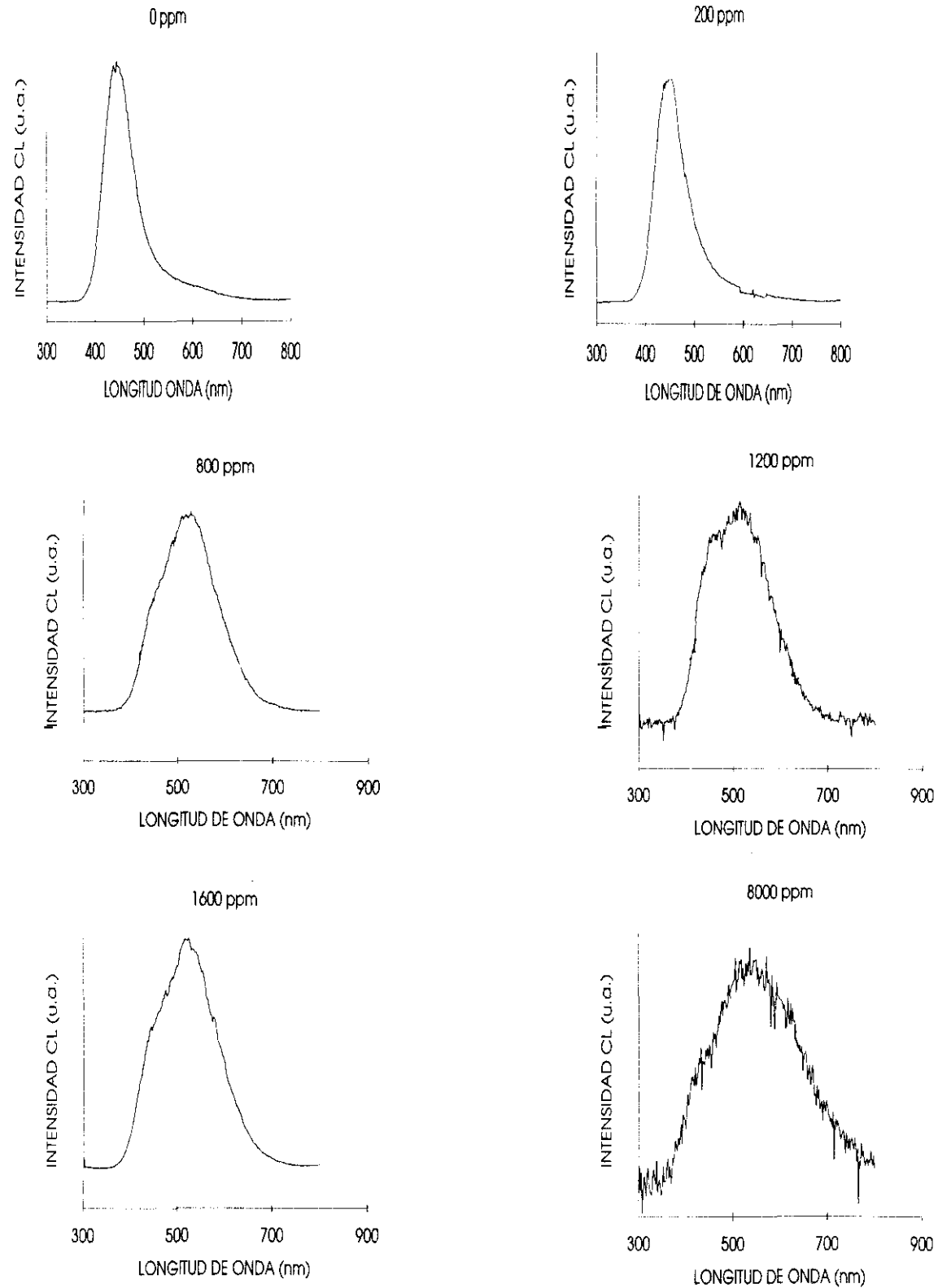


Figura 3.15: Espectros de CL de (a) una lámina no dopada y de láminas dopadas con (b) 200 ppm, (c) 800 ppm, (d) 1200 ppm, (e) 1600 ppm, y (f) 8000 ppm de boro.

hacia los 520 nm aparece en el espectro. Esta banda se hace claramente dominante cuando la concentración de boro alcanza los 800 ppm, como se observa en el espectro de la Figura 3.15c.

La reducción de la CL total para la lámina dopada con 1200 ppm de boro es muy notable, dando lugar a un espectro que muestra una relación señal-ruido peor que en los espectros anteriores. En el espectro de la Figura 3.15d, puede observarse que la emisión de la banda hacia 500 nm sufre una reducción con el aumento de dopado, siendo equiparable en intensidad a la banda azul.

Dopado tipo n con nitrógeno

En esta sección se exponen los resultados obtenidos de una lámina dopada con nitrógeno y otra sin dopar que se ha crecido en las mismas condiciones que la anterior, y que sirve por tanto, de referencia.

En la Figura 3.16 se muestran los espectros de CL de una lámina dopada con nitrógeno y otra sin dopar de referencia. En ambas láminas se observa emisión en el rango azul debida a la banda A. La emisión de una banda ancha entre 500 y 750 nm aparece solamente para la muestra dopada. En esta banda se encuentran superpuestas las emisiones de centros con línea de cero fonones en 532 nm y 575 nm y probablemente también cuenta con la contribución del centro de emisión hacia el rojo sobre 630 nm, todos ellos asociados al nitrógeno. En el estudio de la fotoluminiscencia de estas láminas, se han detectado bandas centradas en 450 nm (2.75 eV) y 527 nm (2.35 eV), y una línea débil a 575 nm (2.156 eV) excitando con un láser de argón de 488 nm de longitud de onda, que tienen un comportamiento similar a la banda A y a la banda 532 nm (2.33 eV) detectadas con CL [112]. No se

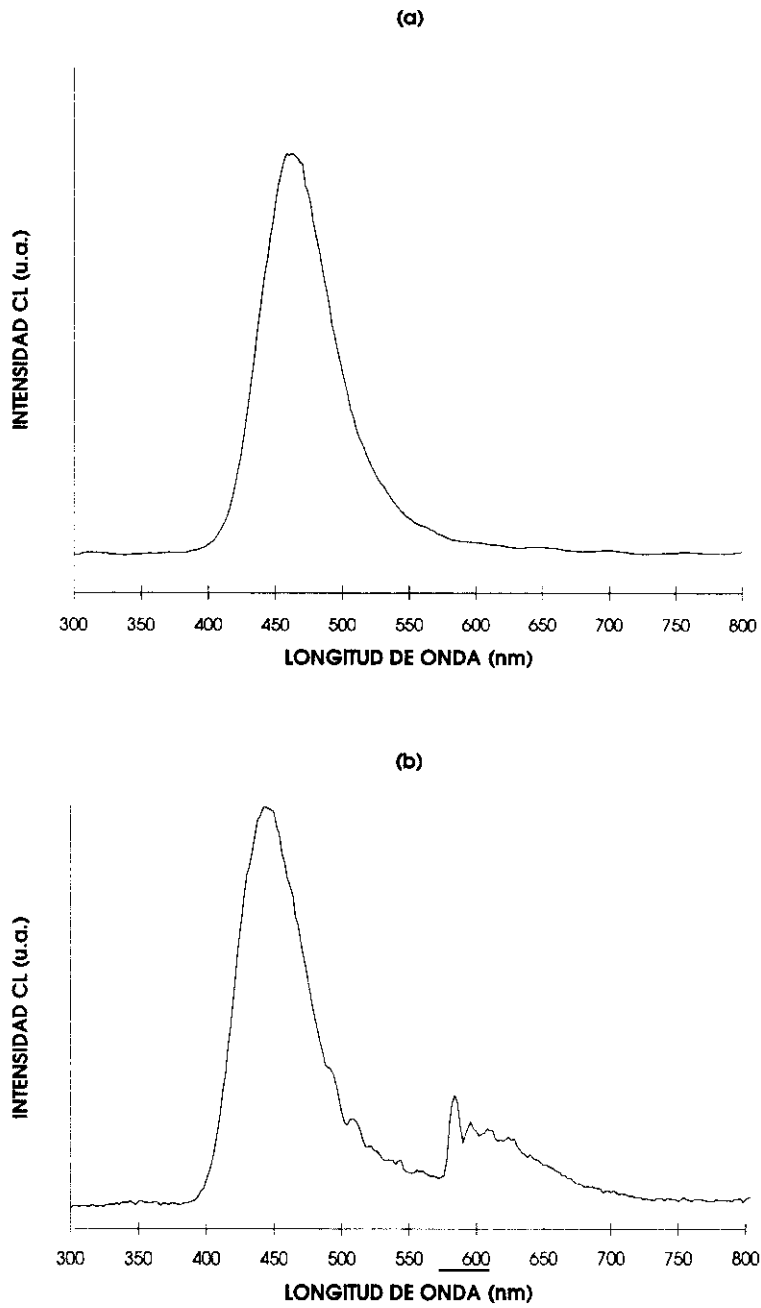


Figura 3.16: Espectros de CL de (a) una lámina no dopada de referencia y (b) de otra lámina dopada con nitrógeno.

han podido excitar en PL otros complejos relacionados con el nitrógeno, que si aparecen en el espectro de CL. Aunque los espectros de fotoluminiscencia no muestran variaciones espectrales entre láminas dopadas y sin dopar, sí se observa que para las primeras la emisión de PL total es mayor. Este resultado está en contraposición con lo observado en CL. En los espectros de las muestras sin dopar la CL total es aproximadamente tres veces más intensa que en las dopadas con nitrógeno.

En la Figura 3.17 se muestran los espectros de PL con resolución temporal. En estos espectros se detecta la participación de hasta tres emisiones que forman una banda azul compuesta. La emisión con máximo en 450 nm (2.75 eV), junto con la centrada en 527 nm (2.35 eV) contribuyen a la luminiscencia para tiempos largos, mientras que una banda centrada en 340 nm (3.1 eV) aparece en los espectros para tiempos cortos. Esta última emisión tiene un tiempo de vida de 0.13 ms y anchura a mitad de máximo de 400 meV. Tanto la posición del pico como el tiempo de vida, la intensidad y la anchura de esta banda permanecen constantes con la temperatura. Por el contrario la banda que domina el espectro para tiempos largos presenta una fuerte dependencia del tiempo de vida así como de la intensidad con la temperatura, como se observa en la Figura 3.18.

La atenuación de la intensidad y el tiempo de vida a partir de 120 K puede explicarse si se considera la participación de un proceso de recombinación no radiativo activado térmicamente, con probabilidad de transición:

$$K_{nr} = K_o \exp(-E_a/kT)$$

El mejor ajuste se obtiene para una energía de activación $E_a = 105$ meV y un factor pre-exponencial de 75 s^{-1} . El tiempo de vida depende de la

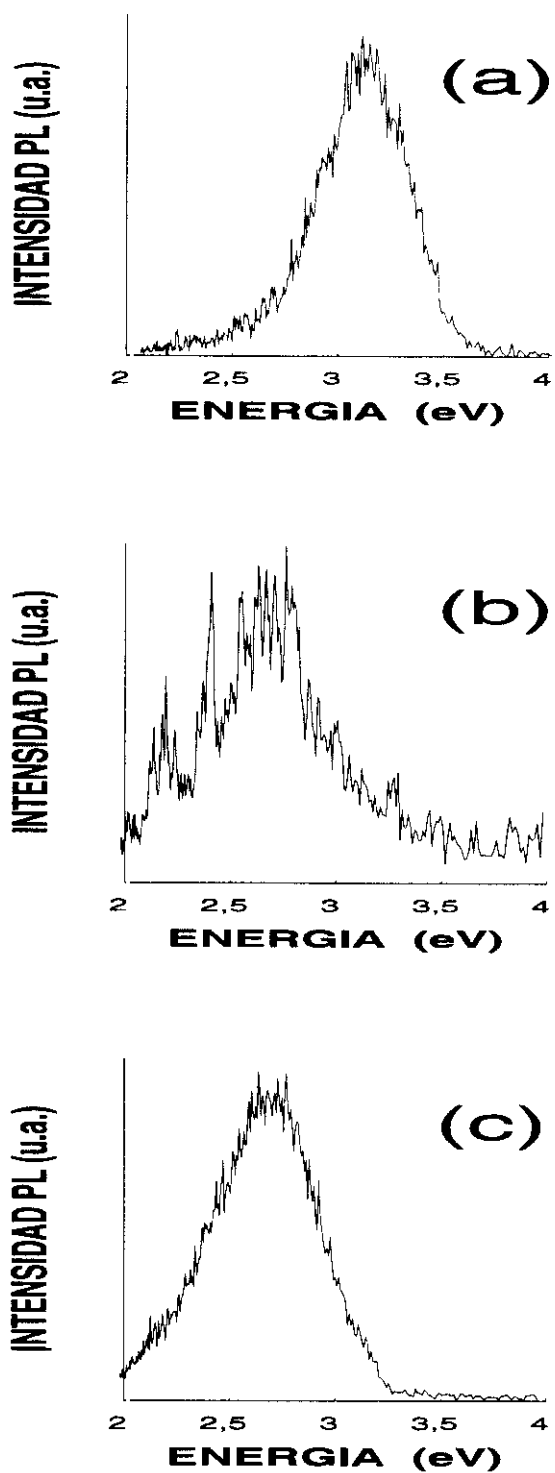


Figura 3.17: Espectros de PL con resolución temporal: (a) emisión entre 0.1 y 0.5 ms, (b) entre 0.5 y 2 ms, y (c) entre 2 y 40 ms. Todos los espectros se han obtenido a 10 K.

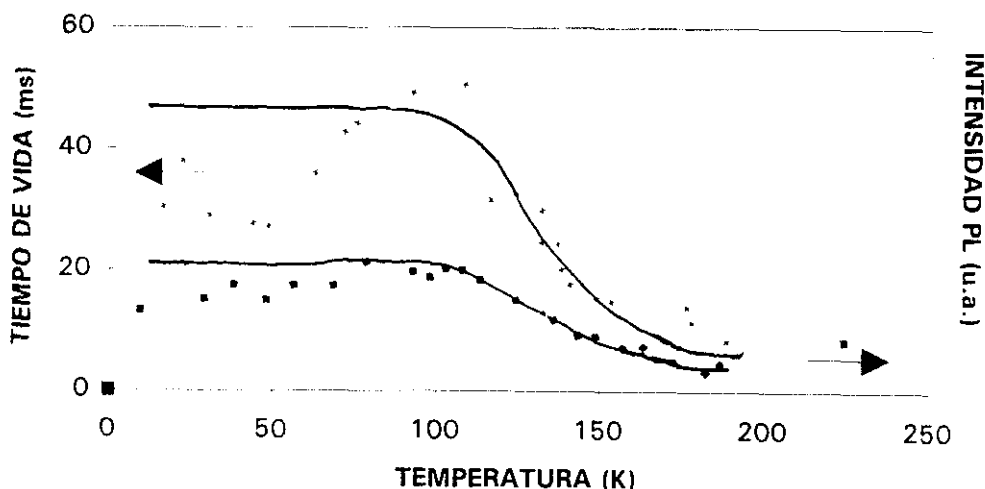


Figura 3.18: Evolución con la temperatura del tiempo de vida y de la intensidad de la emisión centrada en 450 nm (2.75 eV).

temperatura siguiendo la ley:

$$\tau(T) = 1 / (K_r + K_{nr})$$

siendo K_r el valor inverso de $\tau(120K)$. La intensidad de emisión se ha ajustado a la curva:

$$I(T) = I_0 \times K_r / (K_r + K_{nr})$$

Este modelo no explica los resultados obtenidos para valores por debajo de 120 K.

La banda centrada en 2.35 eV presenta decaimiento exponencial a 11 K con tiempo de vida de 1.1 ms. La intensidad de esta banda es constante con la temperatura, ésta sólo aumenta relativamente a las demás emisiones después de recocer la muestra a 700°C.

Los resultados de CL expuestos a continuación se refieren a la lámina de referencia sin dopar, que presenta únicamente emisión en el rango azul. Tan sólo se observa un hombro hacia 600 nm en los espectros de esta lámina realizados con un haz de electrones desenfocado, como se observa en la Figura 3.19.

Al no disponer de CL con resolución temporal, hemos estudiado la evolución de la intensidad y de la posición del máximo de la banda A con la temperatura en estado estacionario. Los espectros registrados a distintas temperaturas aparecen en la Figura 3.20. Como bien puede observarse, la intensidad de la banda A presenta una fuerte dependencia con la temperatura, resultando más intensa a 77 K.

Basándonos en los resultados de PL hemos ajustado la emisión azul a 77K a dos bandas gaussianas centradas a 450 nm (2.75 eV) y 532 nm (2.33 eV), resultando en un buen ajuste como puede observarse en la Figura 3.21.

La banda centrada en 532 nm (2.33 eV) es muy débil y su intensidad disminuye rápidamente al aumentar la temperatura. La intensidad de la banda con máximo en 450 nm (2.75 eV) presenta un decaimiento con la temperatura que puede ser atribuible a la participación de un nivel no radiativo en la recombinación de los pares electrón–hueco creados por el haz de electrones al incidir en la muestra (Figura 3.22).

Al contrario que lo mostrado con las medidas de PL, el máximo de esta banda si que se desplaza de forma significativa con la temperatura, como se observa en la Figura 3.23, alcanzando el valor de 450 nm (2.75 eV) a 77 K y de 435 nm (2.85 eV) a temperatura ambiente.

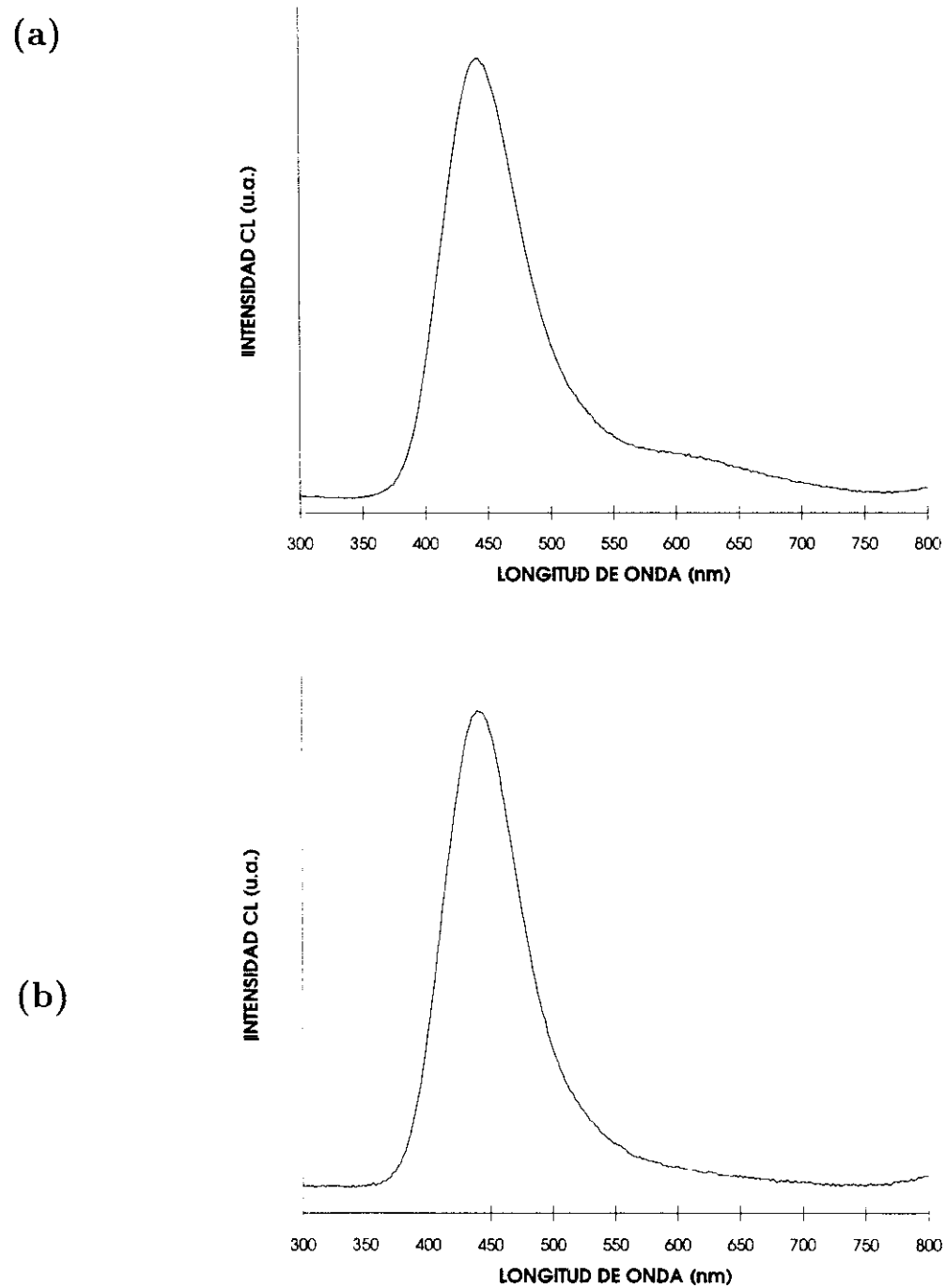


Figura 3.19: Espectros de CL de la lámina no dopada registrados con distintas condiciones experimentales: (a) haz desenfocado y (b) haz enfocado.

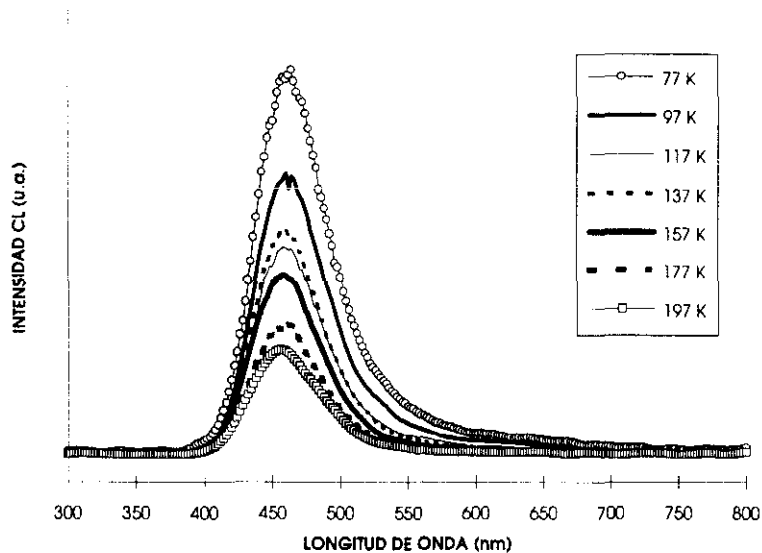


Figura 3.20: Espectros de CL de la muestra de referencia a distintas temperaturas.

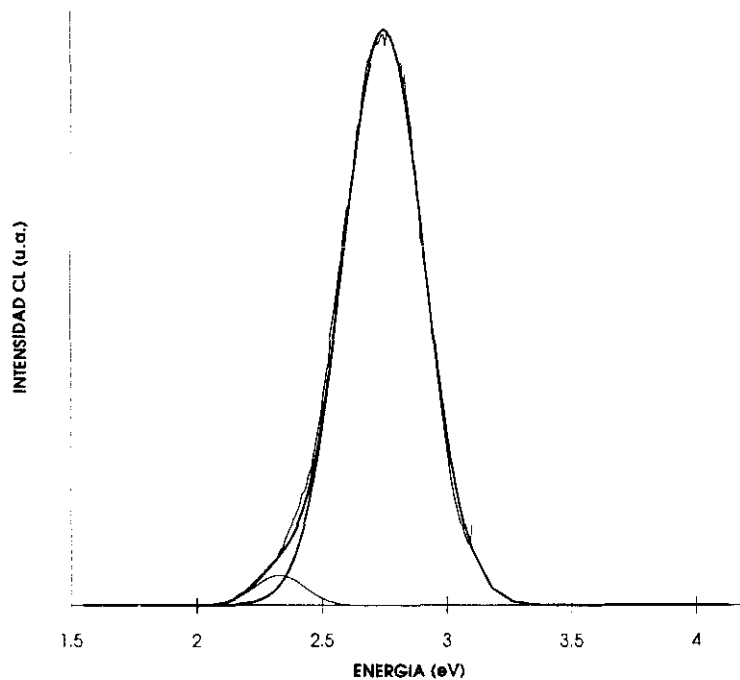


Figura 3.21: Banda azul ajustada mediante dos gaussianas centradas en 450 nm (2.75 eV) y 532 nm (2.33 eV).

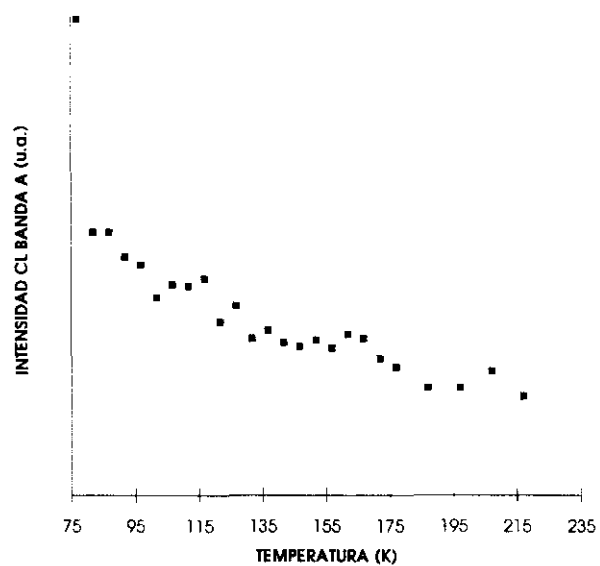


Figura 3.22: Evolución de la intensidad de la banda centrada en 450nm (2.75 eV) con la temperatura.

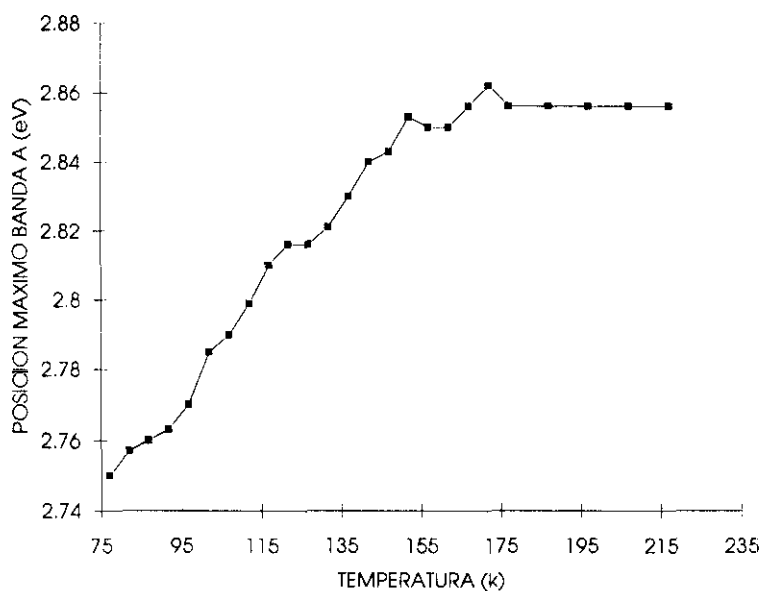


Figura 3.23: Evolución de la posición del máximo de la banda A con la temperatura.

Efecto del pulido del sustrato en la nucleación y en la emisión de luminiscencia

En esta sección se han utilizado las muestras de la serie Augsburg, cuyos parámetros de crecimiento se encuentran listados en la Tabla 2.2. Se ha utilizado pasta de diamante con distintos tamaños de grano, que varían entre $1/4 \mu\text{m}$ y $6 \mu\text{m}$. La deposición se ha realizado sobre láminas de silicio con orientación (100).

En la Tabla 3.1 se encuentra resumido el efecto del sustrato sobre el tamaño de grano y la homogeneidad de las películas de diamante finales.

Tabla 3.1: Características de las láminas Harwell

MUESTRAS	TAMAÑO GRANO PASTA DIAMANTE (μm)	TAMAÑO GRANO CRISTALES (μm)	HOMOGENEIDAD	DISTRIBUCION DEL DEPOSITO
A	sin pulir	3-4	no	cristales aislados
B	1	0.5-1	sí	película continua
C	3	1-2	no	película discontinua
D	6	3-4	no	cristales agregados
E	1	$\leq 0.5 - 1$	sí	película continua
F	$1/4$	$\leq 0.5 - 1$	sí	película continua

Una de las muestras –muestra A– se ha crecido sobre un sustrato sin pulir para establecer comparaciones sobre la efectividad del tratamiento predeposición. Sobre la muestra A han crecido cristales aislados de entre $3-4 \mu\text{m}$. También se observan cristales aislados sobre la muestra D que ha sido crecida sobre un sustrato pulido con pasta de diamante de $6 \mu\text{m}$. La diferencia entre las muestras A y D, radica tan sólo en que los cristales que se observan en la muestra D forman agregados ocasionales, mientras

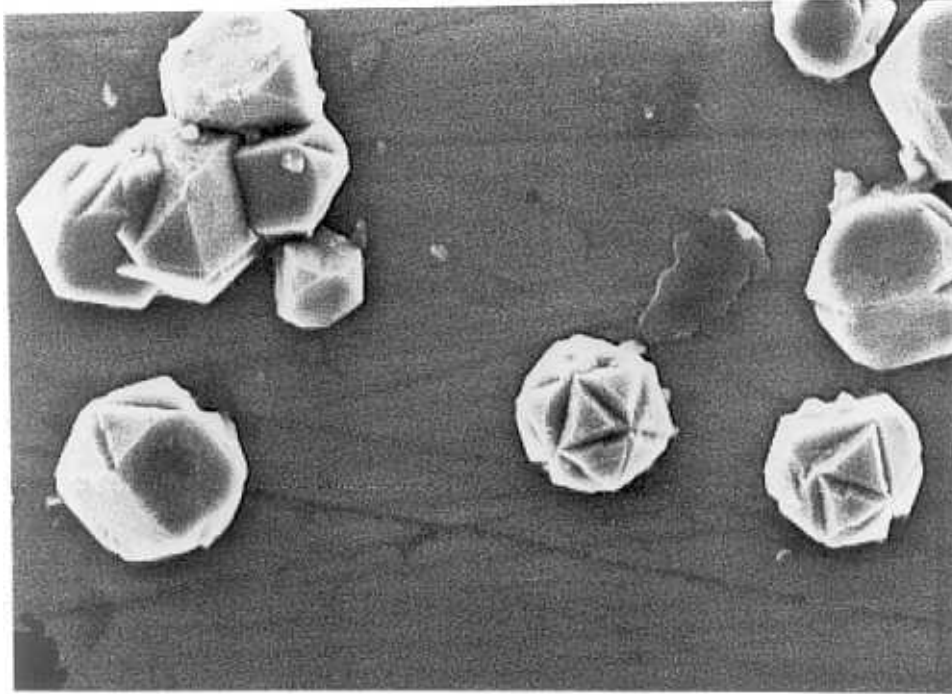
que en la muestra A los cristales permanecen aislados. En ambas muestras los cristalitos tienen hábito cristalino aproximadamente cubooctahédrico, como puede observarse en la Figura 3.24a.

La muestra C ha crecido sobre un substrato pulido con pasta de diamante de $3\mu\text{m}$ y muestra áreas en las que se han desarrollado cristales de entre $1\text{--}2\mu\text{m}$ con caras (111) preferentemente, como se observa en la Figura 3.24b. Se observan cristales similares aunque con tamaño de grano reducido $\text{--}0.5\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m}$, en la muestra B. Esta lámina ha crecido homogéneamente sobre todo el substrato.

Todas las muestras crecidas en esta serie tiene espectros Raman propios del diamante, como se observa en la Figura 3.25.

La intensidad relativa y el pequeño valor de la semianchura del pico en 1332 cm^{-1} son indicativos de la calidad de la lámina de diamante. La comparación entre la intensidad de esta banda asociada al diamante y el fondo del espectro es una medida del contenido de diamante frente al contenido de otras fases gráficas. La semianchura a mitad de máximo, sin embargo, caracteriza la calidad de la fase de diamante, ya que resulta afectada por los defectos existentes en su red cristalina. Se desprende de estos espectros, que las láminas cuyo substrato se ha pulido con pastas de diamante de menor tamaño de grano, como la muestra B, son de mayor calidad, puesto que la semianchura del pico en 1332 cm^{-1} es menor a la vez que su intensidad es mayor, y existe una menor proporción de fases gráficas.

Por ello, se ha crecido una segunda tanda de muestras -- con condiciones de flujo de gases distintas -- restringiendo el tamaño de grano de la pasta de diamante a $1\mu\text{m}$ y $1/4\mu\text{m}$ respectivamente (muestras E y F). El tamaño de grano y hábito cristalino de estas muestras es similar al de la Figura 3.24b.



(a) $1\mu m$



(b) $1\mu m$

Figura 3.24: Imágenes de emisión de electrones secundarios de las muestras (a) A y D, (b) B y C.

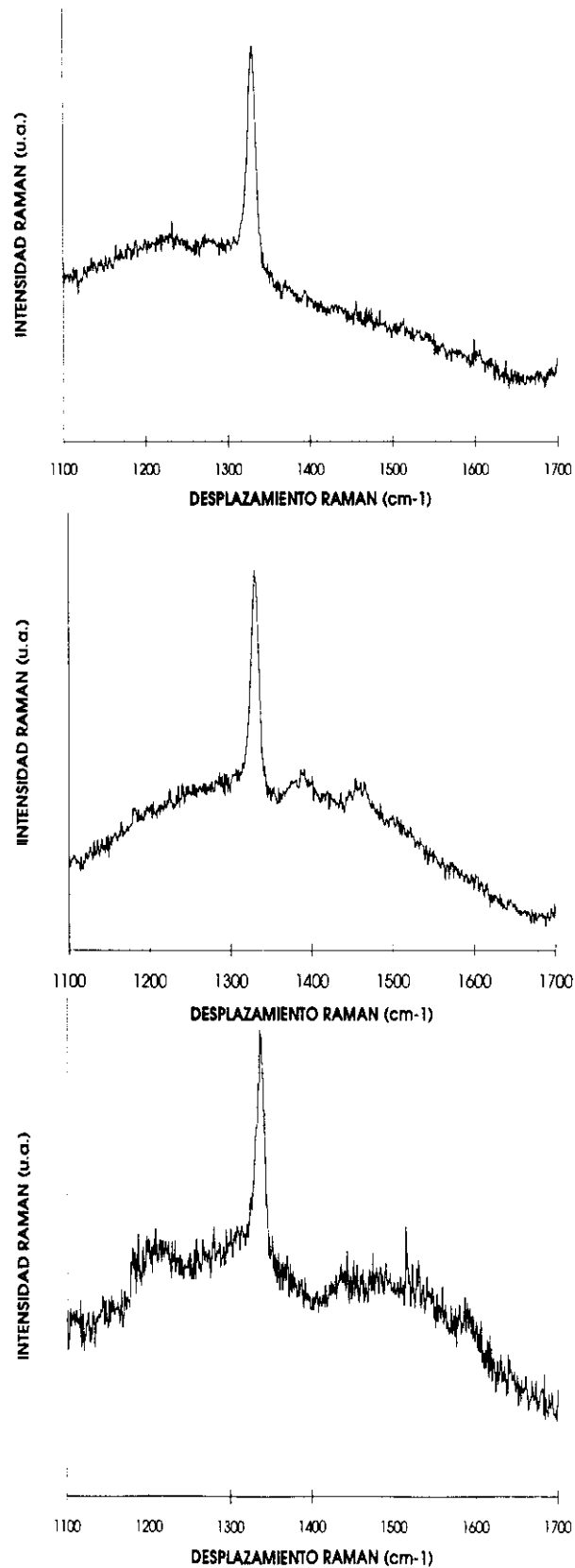


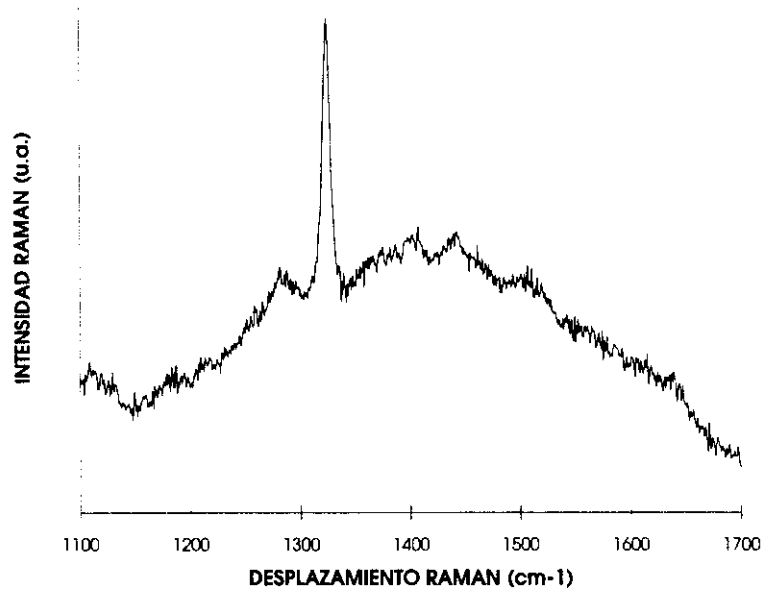
Figura 3.25: Espectros Raman de las muestras (a) A y D, (b) B, y (c) C.

En ambos casos las láminas cubren totalmente el sustrato y en sus espectros Raman se encuentra el pico distintivo del diamante como se observa en la Figura 3.26.

La emisión de CL de las muestras presenta dos bandas. La banda azul tiene su máximo hacia 450 nm y es la ya conocida banda A atribuida a la recombinación a través de pares donador-aceptor atrapados en dislocaciones [82]. También se observa una banda verde centrada en 532 nm. Esta banda tiene su origen en complejos de nitrógeno y vacantes [94] como ya se ha señalado en secciones anteriores. Aunque ambas emisiones son comunes a todas las muestras, la posición de los picos, la semianchura de las bandas y su intensidad dependen de cada muestra como se observa en los espectros de la Figura 3.27. El máximo de la banda azul oscila entre 450 nm (2.75 eV) y 447 nm (2.77 eV) y el de la banda verde entre 534 nm (2.32) y 527 nm (2.35 eV). Estas diferencias pueden ser explicadas en términos del distinto entorno cristalino de estos dos centros en cada muestra. Las láminas de diamante no están exentas de tensiones [128] que pueden causar el desplazamiento de la emisión de un mismo centro de una a otra muestra [94]. En los espectros realizados con un haz de electrones desenfocado la intensidad relativa de la banda verde aumenta (Figura 3.28).

En las Figuras 3.29 y 3.30 se muestra la influencia del potencial acelerador sobre los espectros de CL y la posición de los máximos de las bandas respectivamente.

(a)



(b)

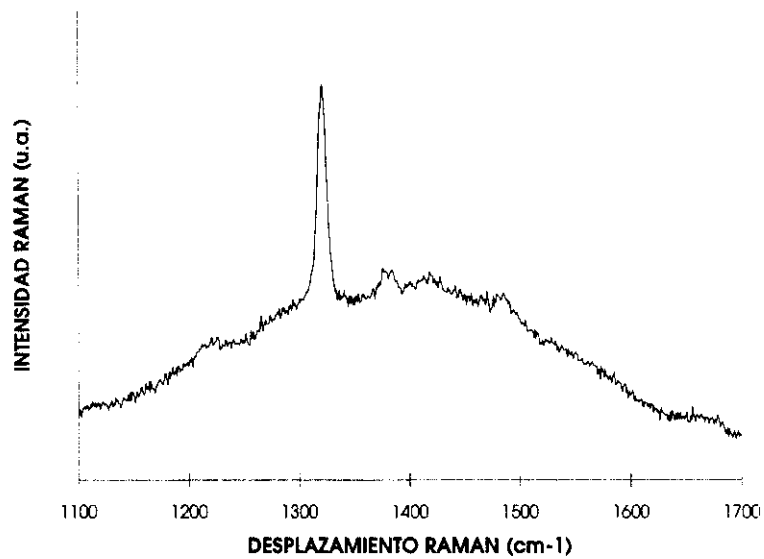
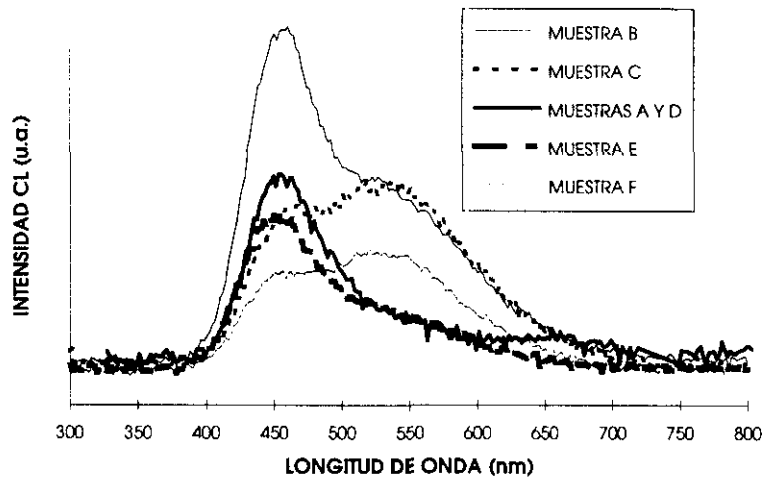


Figura 3.26: Espectros Raman de las muestras (a) E y (b) F.

(a)



(b)

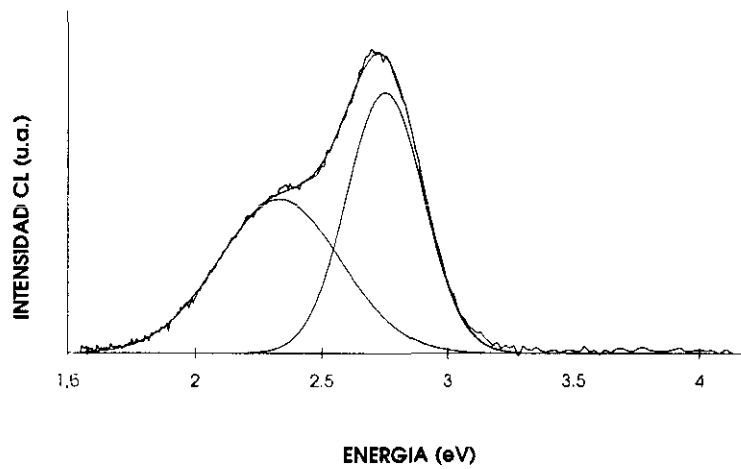
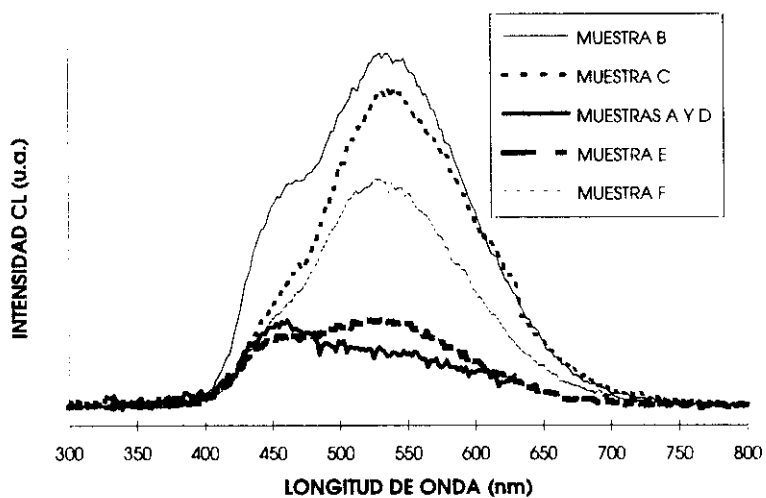


Figura 3.27: (a) Espectros de CL de las muestras Harwell y (b) ajuste del espectro correspondiente a la muestra B.

(a)



(b)

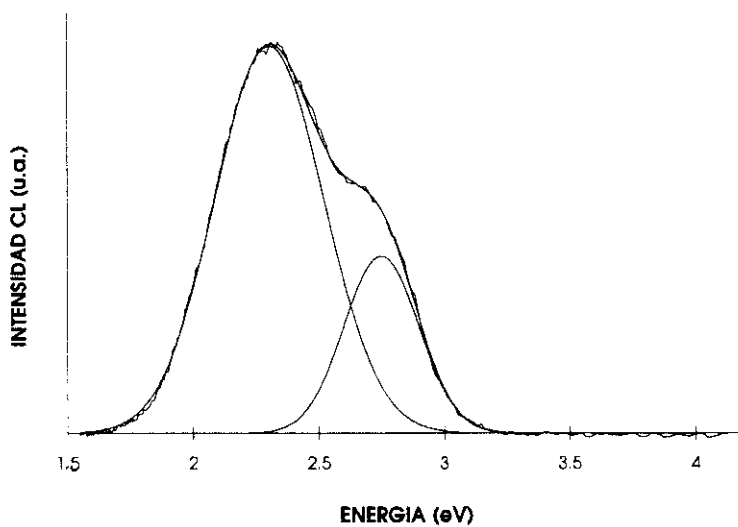


Figura 3.28: (a) Espectros de CL usando un haz de electrones desenfocado y (b) ajuste del espectro correspondiente a la muestra B.

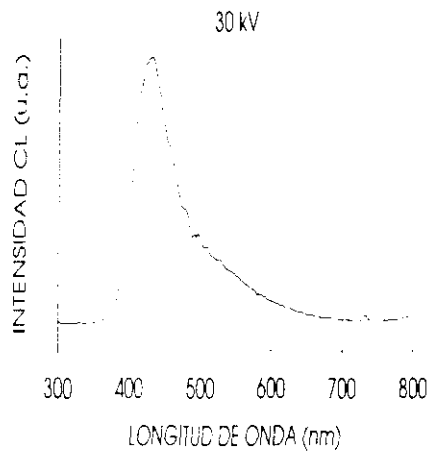
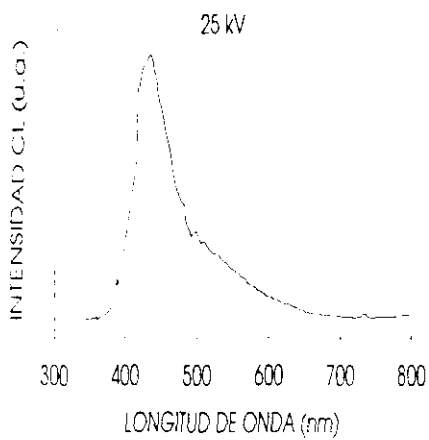
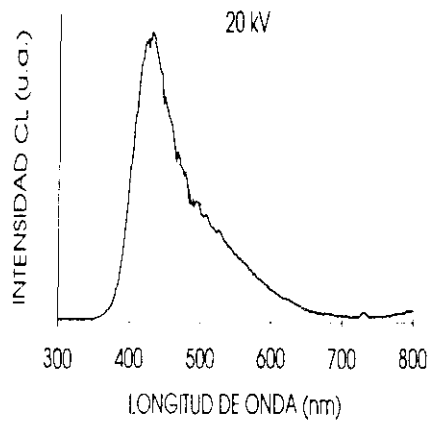
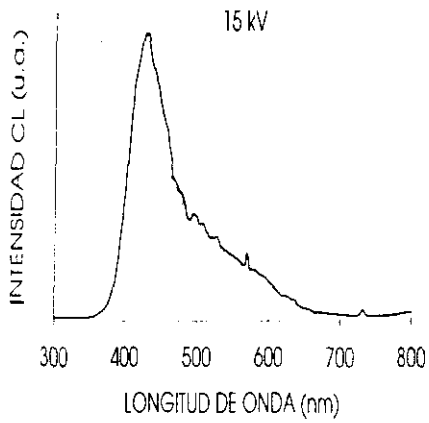
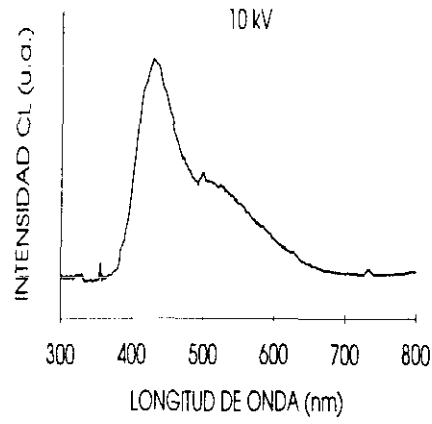
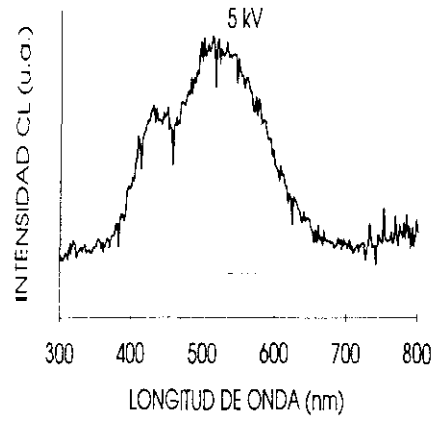


Figura 3.29: Espectros de CL a distintos potenciales.

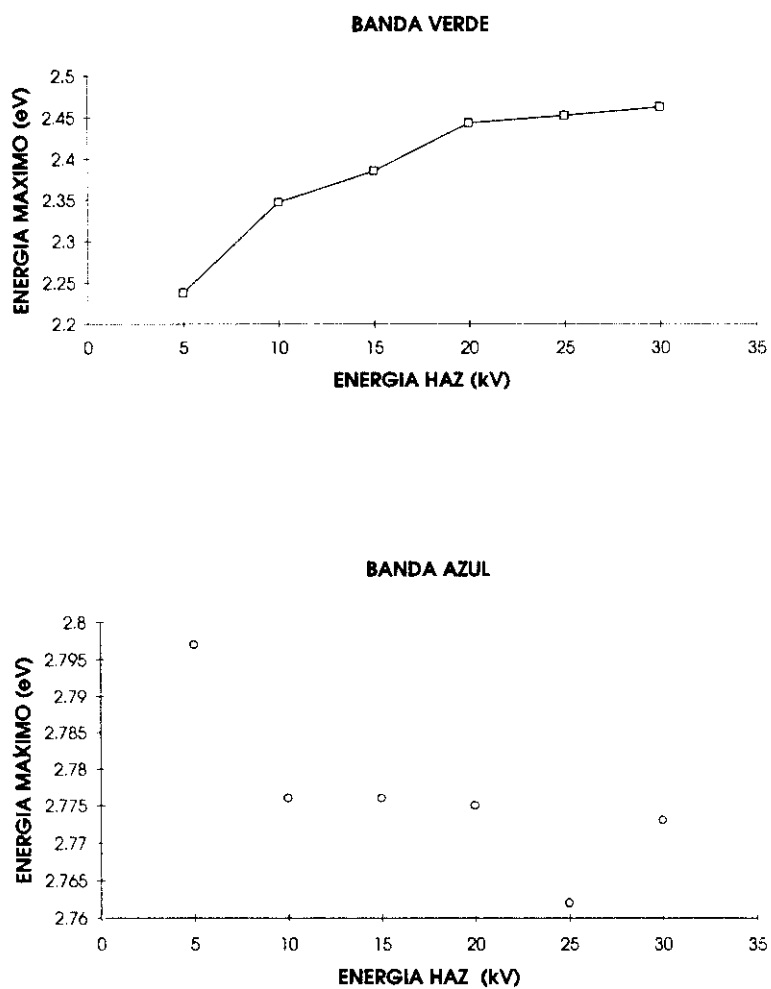


Figura 3.30: Evolución de la posición del máximo de las bandas con el potencial acelerador.

3.1.2 Discusión

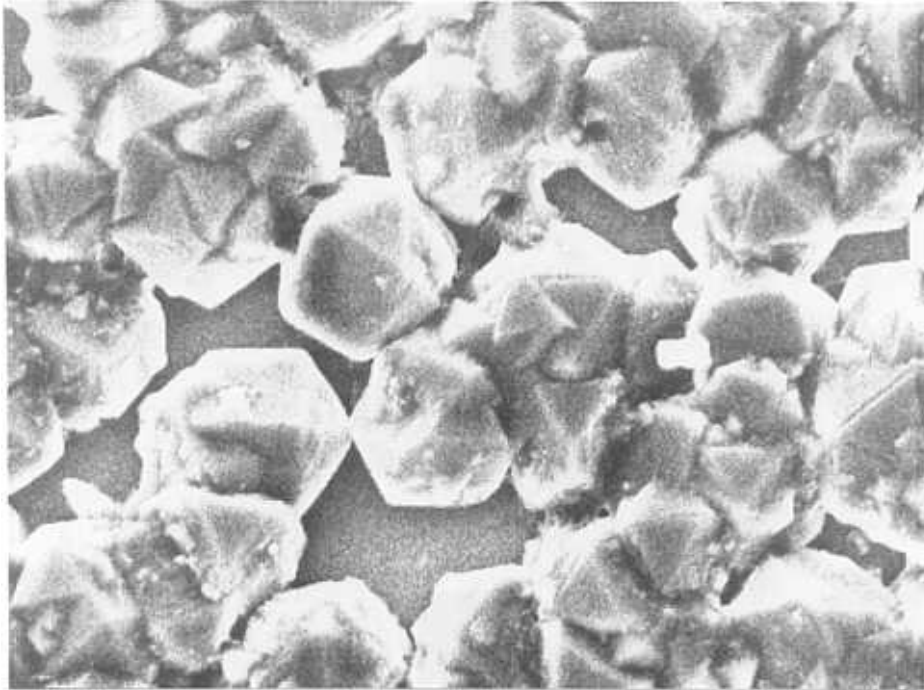
Crecimiento columnar. Banda A azul y centros 630 nm y 535 nm

El crecimiento columnar es característico de las láminas CVD [52,71]. El modelo que describe el crecimiento columnar de las láminas de diamante fue elaborado por Van der Drift [72] y se basa en dos hipótesis:

- i) ausencia de nucleación secundaria
- ii) la morfología de cada cristal es independiente de su orientación.

Esta última condición se satisface cuando existe difusión superficial alta, ya que se asegura que el crecimiento de ciertas caras no dependa de su orientación relativa al flujo de gases, como así ocurre durante el crecimiento de las partículas de diamante iniciales. Según esta teoría, el tamaño de grano aumenta con el grosor de la película, debido al crecimiento competitivo entre granos con orientaciones distintas.

El parámetro básico que determina la textura final de la película es la dirección más rápida de crecimiento del cristal [73]. El crecimiento de una película policristalina de diamante comienza a partir de distintos puntos de nucleación. A medida que los núcleos individuales orientados al azar crecen, comienza a formarse, por coalescencia de estos núcleos iniciales, una película continua. En la Figura 3.31, se observa el comienzo de la coalescencia.



1 μ m

Figura 3.31: Formación de una película continua por coalescencia de los núcleos iniciales.

El crecimiento de la lámina a partir de este punto, está determinado por la competencia entre granos con distintas orientaciones. Al aumentar el grosor del depósito, los granos cuya dirección de crecimiento rápido es perpendicular a la superficie crecen más rápidamente, dando lugar a que muchos de los granos iniciales que no cumplen esta condición no alcancen la superficie de la muestra y queden enterrados entre granos adyacentes. El resultado de este proceso es que obtiene una película de textura pronunciada y que el grado de textura aumenta al crecer el grosor del depósito.

Para cristales individuales, la dirección de crecimiento rápido es paralela a la dimensión más larga del cristal, como se observa en la Figura 3.32.

La forma del cristal está determinada por el grado de crecimiento relativo de las caras $\{100\}$ y $\{111\}$. Este puede expresarse mediante el parámetro

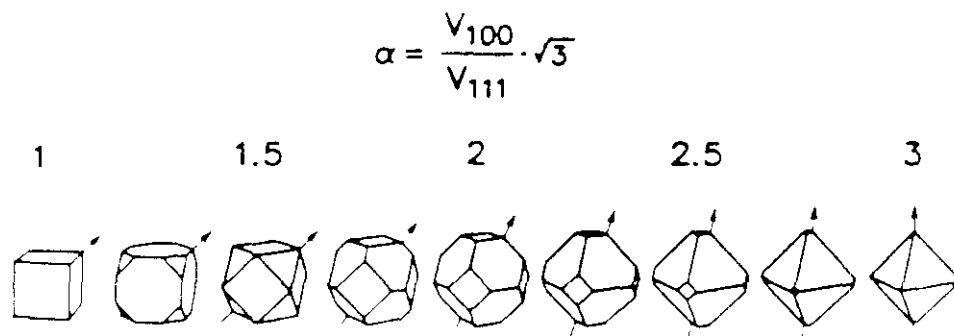


Figura 3.32: Direcciones de crecimiento rápido y su correspondencia con el parámetro α .

de crecimiento α definido como:

$$\alpha = 3^{1/2} V_{100} / V_{111},$$

dónde V_{100} y V_{111} son las velocidades de crecimiento de las caras $\{100\}$ y $\{111\}$ respectivamente. La dependencia de la forma del cristal con el parámetro α se muestra en la Figura 3.32. Para $\alpha \leq 1$, los cristales tienen forma de cubo, un valor de α entre 1 y 3 da lugar a cristales cubo-octahédricos y para un valor de $\alpha \geq 3$ los cristales son octahédricos. Cuando α varía entre 1 y 3, la dirección de crecimiento rápido varía desde la (111) , pasando por la (110) , hasta la (100) .

El parámetro de crecimiento α está determinado por las condiciones de deposición de la lámina [74,75]. En general, puede asumirse que al incrementar la temperatura de deposición el parámetro α decrece, mientras que

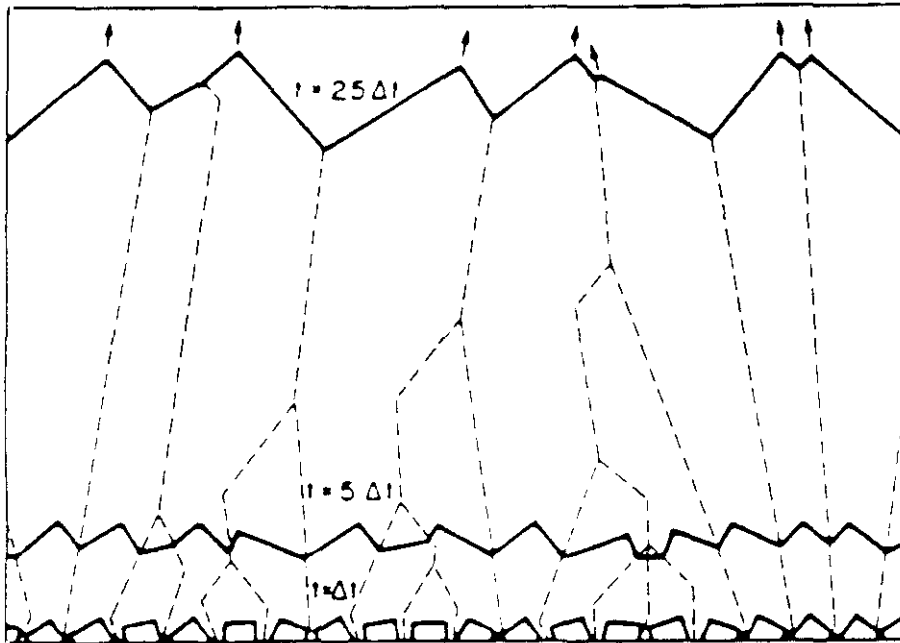


Figura 3.33: Esquema de crecimiento competitivo columnar.

α aumenta con la concentración de metano. De este modo, combinando el valor de la temperatura y las proporciones de la mezcla de gases, se obtiene distintos valores de α y por tanto, películas con orientaciones definidas.

El sistema de líneas que aparece en las micrografías de CL, parece corresponderse con la estructura de granos derivada del crecimiento columnar, como se observa en el esquema de la Figura 3.33.

El hecho de que la distancia entre líneas de tipo A aumente con la dirección de crecimiento, se encuentra de acuerdo con la estructura de crecimiento columnar, para la que el tamaño de grano aumenta a lo largo de la dirección de crecimiento [76.77], obteniéndose granos más grandes hacia la superficie. La emisión de CL se encuentra localizada en las fronteras de grano y los centros de recombinación se distribuyen de forma distinta según se trate de fronteras de grano perpendiculares o paralelas a la dirección de

crecimiento. En concreto, los centros responsables de la emisión azul, relacionados con dislocaciones, son más abundantes en la líneas B, mientras que los centros relacionados con la emisión de complejos de nitrógeno y vacantes, (banda en 630 nm), predominan en las fronteras tipo A.

Las variaciones detectadas en la emisión de CL de la superficie son similares a las descritas por Yacobi [78] y no muestran correspondencia alguna con la emisión de electrones secundarios. La variación de intensidad de CL en la superficie de una película policristalina es debida a varias razones:

- (i) morfología de la película, que puede conducir a una excitación no uniforme así como a variaciones en la absorción óptica y en las pérdidas por reflexión.
- (ii) la presencia de caras cristalinas que separan ciertos sectores de crecimiento que pueden contener densidades de defectos e impurezas distintos.
- (iii) segregaciones de defectos o impurezas en la película.

En nuestro caso, la morfología de la película no es determinante, ya que estas láminas han sido pulidas por el proveedor. Por tanto, distintas concentraciones de defectos en caras o en otras zonas en las que estos defectos puedan agregarse, son los causantes de la distribución de CL de la Figura 3.7.

La emisión de CL de centros relacionados con complejos de nitrógeno y vacantes y con dislocaciones, está localizada en regiones adyacentes a caras cristalográficas $\{100\}$ [49,79]. Robins [79] ha estudiado la correspondencia de la emisión de CL con ciertas caras cristalográficas midiendo la emisión de CL de partículas aisladas de diamante. La similitud entre los espectros de CL de cristallitos aislados y de películas continuas crecidas en las mismas condiciones, sugiere que los defectos luminiscentes predominantes en las partículas son idénticos, en estructura y concentración, a aquellos que se

encuentran en una película continua.

La banda centrada en 535 nm, que aparece en los espectros de la superficie registrados con un haz desenfocado de electrones, se atribuye a complejos de nitrógeno con vacantes, aunque de distinta naturaleza que los responsables de la emisión hacia 630 nm. Esto demuestra que el estado de agregación de los átomos de nitrógeno es distinto en el volumen del material que en la superficie, ya que la emisión hacia 630 nm se encuentra distribuida más o menos uniformemente a lo largo de la sección lateral sin que se detecte emisión en 535 nm. El contraste de CL es debido a la distribución inhomogénea de dislocaciones y varios complejos de nitrógeno y vacantes en distintas zonas de la muestra.

La banda azul ha sido relacionada con dislocaciones mediante la técnica de CL en el microscopio electrónico de transmisión [80,81]. Mediante estas medidas es posible observar que existe una fuerte correlación entre la emisión azul de CL y los granos que contienen una mayor densidad de dislocaciones. Los granos libres de defectos, presentan una emisión de CL uniforme aunque bastante débil, mientras que aquellos granos con excesiva concentración de micromaclas, faltas de apilamiento o inclusiones de fases gráficas, emiten una CL extremadamente débil, debido a que las recombinaciones no radiativas se vuelven preferentes. Asimismo, se ha comprobado que aquellos granos aparentemente libres de defectos contienen en la zona circundante gran cantidad de dislocaciones, lo que confirma el patrón de CL observado en la sección lateral de las muestras Norton.

Por otro lado, es característica del diamante la denominada banda A, cuyo máximo de encuentra en la región verde-azul del espectro dependiendo de cada muestra y que ha sido observada tanto en diamantes naturales, y

sintéticos como en diamantes en lámina [80,82]. La emisión de la banda A fue identificada por D. J. Dean [82] como el resultado de recombinaciones a través de pares donador-aceptor. El hecho de que esta banda presentara máximos a distintas longitudes de onda dependiendo de las muestras, demostraba que los pares donador-aceptor se encontraban en posiciones cercanas en diamantes naturales y con una cierta separación en diamantes sintéticos, debido al mecanismo de crecimiento de cada cristal. Los átomos de nitrógeno tiene carácter donador, mientras que los de boro tienen carácter aceptor, pudiendo formar los pares donador-aceptor responsables de la banda A.

La comparación entre las observaciones previamente descritas, llevaron a proponer que la banda azul relacionada con dislocaciones formaría parte de la banda A si los pares donador-aceptor estuvieran atrapados en dislocaciones [80].

El centro responsable de la emisión hacia 630 nm es un complejo formado por átomos de nitrógeno y vacantes [83,84,85] y se ha estudiado frecuentemente con fotoluminiscencia y catodoluminiscencia. La línea de fonón cero asociada a este centro se localiza en 635 nm (1.95 eV). Se ha detectado esta emisión en diamantes recocidos que previamente habían sufrido un proceso de irradiación, aunque también se encuentra en diamantes dopados con nitrógeno, diamantes compactos y otras láminas que no han sufrido tratamiento alguno. Davies y Hamer [86] sugieren que esta banda centrada hacia 630 nm tiene su origen en un complejo formado por un átomo de nitrógeno y una vacante.

La emisión de catodoluminiscencia centrada hacia 535 nm se atribuye a otro complejo de nitrógeno y vacantes [87]. Se ha observado previamente en

diamantes CVD dopados con nitrógeno estudiados con CL [88]. Este centro es propio de diamantes en lámina y no aparece en diamantes naturales ni en sintéticos [89]. La banda de emisión de este centro es más ancha en películas continuas que en cristales aislados lo que significa que es afectado por la tensión acumulada en las láminas. Este comportamiento es típico de centros relacionados con vacantes en diamante [79]. Estos resultados muestran que la emisión de 535 nm se debe a un complejo de vacantes y nitrógeno pero de naturaleza distinta al asociado a la emisión de 630 nm.

Emisión de láminas delgadas sin dopar: bandas GR1 y 736 nm

En el diamante natural se ha estudiado una emisión con línea de fonón cero en 741 nm, atribuida a una vacante neutra que se ha denominado centro GR1. Cuando el diamante natural es irradiado con electrones, el estado de carga de las vacantes depende, principalmente, de la concentración de átomos de nitrógeno presentes en el diamante [90]. En diamantes del tipo IIa, libres de nitrógeno, las vacantes predominan en estado neutro de carga V^0 , que produce la absorción óptica e interviene en el centro luminiscente GR1 [91]. Los fotones de energías de 2.88 y 3.04 eV ionizan la vacante neutral, lo que indica que el estado fundamental producido por estas vacantes se encuentra cercano a la mitad del intervalo prohibido de energía [92]. En los diamantes de tipo Ib, con alto contenido en nitrógeno, el átomo aislado de nitrógeno convierte a la vacante neutra V^0 en vacante cargada negativamente o V^- , dando lugar a la desaparición del centro GR1. El recocido de este tipo de muestras da lugar a la migración de vacantes que son atrapadas por complejos de nitrógeno dando lugar a la aparición de un centro luminiscente con línea de fonón cero en 637 nm (1.945 eV) [93]. Al

calentar diamantes tipo Ia a temperaturas por encima de 600°C, a las que las vacantes migran, estas son atrapadas por los agregados de nitrógeno de tipo A, produciendo la emisión denominada H3 con línea de fonón cero en 503 nm (2.463 eV), o de tipo B dando lugar a la banda H4 con línea de fonón cero en 496 nm (2.498 eV). El agregado tipo A de nitrógeno está constituido por un par de átomos vecinos en posiciones sustitucionales, mientras que el agregado tipo B está formado por cuatro átomos sustitucionales de nitrógeno que rodean simétricamente a una vacante [57]. En los diamantes de tipo Ia, los centros H3 y H4 crecen en proporción al contenido de agregados de nitrógeno de tipo A y B.

En resumen, el pico asociado a la vacante neutra desaparece, sea cual sea el tipo de diamante, al recocer alrededor de 800°C, temperatura a la cual las vacantes son claramente móviles. Es este hecho el que permite distinguir esta emisión de la banda localizada hacia 736 nm, que permanece estable incluso para recocidos por encima de 1350°C [94]. Esta emisión no ha sido detectada en diamante natural ni sintético, aunque se puede generar mediante implantación de iones. La asociación de este centro óptico con silicio, está basada en las medidas de Vavilov [87] en diamantes implantados, y en concreto se atribuye a la incorporación de silicio en la red cristalina del diamante. La naturaleza de este complejo relacionado con silicio está aún por determinar aunque se ha propuesto una vacante introducida por átomos de silicio intersticiales a la que se atribuye una emisión en 737 nm, ó dos átomos de Si relacionados con una línea de fonón cero a 736 nm [95].

El silicio, cuando no es incorporado mediante implantación, puede provenir del substrato o bien de la mezcla de gases, aunque esto último resulta muy improbable. La concentración de silicio en láminas CVD de diamante,

varía mucho a lo largo de la sección transversal, aumentando en dirección al substrato. Se observa que para valores mayores del potencial la intensidad relativa de la emisión centrada en 720 nm crece. Este resultado está de acuerdo con observaciones previas que revelan que las emisiones azul y verde emergen de una región superficial estimada en $0.9 \mu\text{m}$ [79] y demuestra, además que la concentración de este centro relacionado con la difusión de silicio durante el crecimiento de la lámina de diamante, aumenta en dirección al substrato.

Mientras que en la lámina epitaxial la incorporación de silicio parece ser preferente, la pérdida de textura de la región irregular de la muestra epitaxial, o la falta de orientación preferente de la muestra "homogénea", favorecen el contenido de centros relacionados con dislocaciones y con complejos de nitrógeno y vacantes como se muestra en los espectros de la Figura 3.11.

Parece probado, que el crecimiento epitaxial favorece la incorporación de silicio en la red de diamante, sobre todo cuando el crecimiento se realiza a temperaturas altas o intermedias (a partir de 750°C) [96].

El hecho de que esta banda sólo haya sido detectada en las muestras delgadas, y que presente un comportamiento con el potencial acelerador del haz como el ya descrito, sugiere que se trata de la emisión que Badzian [52] atribuye a la incorporación de silicio.

Efecto del dopado

Una forma conveniente de introducir boro en las láminas de diamante es añadir B_2H_6 a la mezcla de gases del plasma, o bien una solución saturada no tóxica de polvo de óxido de boro (B_2O_3) en CH_3OH , entre otras. El boro actúa como catalizador durante el proceso de deposición, aumentando

la velocidad de crecimiento [103].

Se ha comprobado, que la reducción de flujo de CH_4 en la mezcla de gases es capaz de reducir el efecto sobre la morfología de la lámina, ajustándose así la concentración de carbono que puede aumentar con la adición del gas dopante [104].

También se observa que la adición de boro aumenta la nucleación de cristalitas de diamante, reduciéndose, por tanto, el tamaño de grano del depósito final. En este sentido, el dopado con boro puede ser utilizado para controlar la morfología de la película. En la literatura se han descrito resultados similares [105,106] para el crecimiento de láminas de silicio, aunque el mecanismo detallado de la influencia catalítica del boro no se ha esclarecido.

Parece probable, sin embargo, que en el efecto sobre la nucleación concurren varios factores:

(i) los átomos de boro promueven la disociación de las moléculas de la mezcla de gases que dan lugar a la formación de diamante.

(ii) el boro reacciona con otras moléculas como el hidrógeno, nitrógeno o el silicio, interrumpiendo el crecimiento normal de diamante, favoreciendo la nucleación de cristalitas nuevos.

(iii) El boro favorece el bombardeo de electrones del plasma, ya que su carácter aceptor crea en la superficie del diamante un potencial positivo. El bombardeo con electrones favorece a su vez la movilidad de átomos y las reacciones químicas de la superficie.

El máximo de emisión en la muestra no dopada se encuentra alrededor de 430 nm. En esta muestra la ausencia de bandas verdes indica que el contenido de nitrógeno no es alto. La emisión azul, es por tanto propia

de láminas con bajo contenido de nitrógeno y de boro y se atribuye a la recombinación a través de pares donador-aceptor. La emisión de un fotón de energía E debido a la recombinación de un par donador-aceptor, viene dado por la expresión:

$$E = E_g - (E_a + E_d) + e^2/\epsilon r ,$$

dónde E_g es el valor del intervalo de energía prohibida (5.5 eV), E_a y E_d son las energías de ionización del aceptor y del donador respectivamente, ϵ es la constante dieléctrica del diamante, y r es la distancia entre los pares donador-aceptor. En este modelo de transición radiativa, se cree que el donador es un átomo de boro sustitucional con energía de activación $E_a = 0.37$ eV y que el agregado A de nitrógeno probablemente es el donador con $E_d = 4$ eV [11]. La variación de la emisión entre 2.8 eV y 2.35 eV puede ser explicada en función de la distancia entre pares donador-aceptor. Los pares más cercanos contribuyen a la emisión de mayor energía debido al factor de interacción coulombiana.

En láminas en las que las impurezas son escasas, las recombinaciones entre pares donador-aceptor distantes se encuentran saturadas ya que la probabilidad de transición es mucho menor y por tanto domina la emisión a energías mayores (banda azul). Sin embargo, en los diamantes dopados con boro, hay una mayor concentración de centros donadores y la emisión de centros distantes no sólo no se satura sino que pasa a dominar el espectro.

Estos resultados están de acuerdo con los presentados por C-F. Chen [104], aunque este modelo se encuentra todavía en estudio [107]. En cualquier caso, parece probado que la banda A que aparece en el rango verde está asociada a la incorporación de boro [108,109].

El dopado tipo n del diamante, resulta, en principio, más difícil que el dopado tipo p. El nitrógeno resulta ser la opción más obvia porque tiene cinco electrones en su capa más externa y es adyacente al carbono en la tabla periódica. El nitrógeno, es un átomo relativamente pequeño con buena solubilidad en la matriz de diamante. Cada nitrógeno aporta un electrón extra, que se encuentra enlazado a su átomo por una energía de 1.7 eV. A temperatura ambiente, son pocos los electrones libres del cristal y por tanto el uso de nitrógeno no resulta ser un dopado muy efectivo [110].

Otros dopados tipo n, como es el caso del fósforo, resultan también inefectivos por tratarse de átomos mucho más grandes que el átomo de carbono y que por tanto se disuelven en cantidades reducidas en la red del diamante.

A pesar de estos inconvenientes, parece establecido que el nitrógeno es el dopado tipo n más usual en el diamante, ya que es de las impurezas involuntarias presentes en mayor concentración en el diamante, ya sea de origen natural o artificial. El dopado resulta sencillo si se produce durante el crecimiento mediante la adición de nitrógeno (N_2) a la mezcla de gases que forman el plasma.

El nitrógeno incorporado en cantidades inferiores al 1% no tiene prácticamente influencia sobre el espectro Raman de las láminas, lo que demuestra que no modifica apreciablemente la cristalinidad del diamante. Cuando la concentración del nitrógeno alcanza un 2%, se detecta en el espectro Raman, la aparición de fases gráficas junto con la reducción de la banda característica del diamante [111].

Dada la cantidad de centros luminiscentes asociados al nitrógeno, que existen en el diamante, es obvio que el dopado con nitrógeno afecta a la emisión de luminiscencia.

Se ha encontrado que la incorporación de nitrógeno aumenta la emisión de centros con líneas de fonón cero en 532 nm (2.33 eV), 575 nm (2.156 eV), y 630 nm (1.967 eV), asociados a distintos complejos de nitrógeno y vacantes, mientras que la emisión de la banda A se detecta con intensidad reducida respecto a las muestras sin dopar [111,112].

El centro con línea de fonón cero en 575 nm se produce normalmente en láminas CVD que han sufrido un proceso de irradiación [113], y también se produce por irradiación en diamantes sintéticos. Esta banda crece espectacularmente si la irradiación va seguida de un recocido a 500°C. Collins y Lawson [89] proponen que este centro está constituido por un átomo de nitrógeno y una vacante. Al aumentar la proporción de CH_4 en la mezcla de gases que forma el plasma se incrementa la velocidad de crecimiento de la lámina, dando lugar a la obtención de cristales más imperfectos que contienen mayor cantidad de vacantes. En estas condiciones la emisión de este centro es mucho mayor [89].

Experimentos de implantación iónica han demostrado que la intensidad de este centro crece linealmente con la dosis de nitrógeno [114], y se ha comprobado que no se produce esta emisión con implantaciones de hasta otros 22 elementos. A su vez, este centro crece al dopar con nitrógeno durante el crecimiento [87]. Por otro lado, mediante experimentos de fotoluminiscencia sometiendo las muestras a tensiones uniaxiales [115,116] se ha averiguado que la simetría del centro es trigonal y esto sugiere que pueda estar relacionado con una vacante, que goza de la misma simetría. Este modelo resulta consistente con los resultados obtenidos hasta ahora.

Los análisis de las emisiones de fotoluminiscencia y catodoluminiscencia resultan complementarios ya que revelan, en este caso, centros distintos.

Las diferencias en el comportamiento de la luminiscencia detectada por ambas técnicas tiene su origen en los distintos mecanismos de excitación. Mientras que el haz de electrones da lugar a la creación de pares electrón-hueco que son atrapados en los centros emisores, la PL es capaz de excitar de forma directa los centros profundos.

Tanto las medidas de PL como de CL de estas muestras, permiten estudiar más a fondo el origen de la banda A, atribuida habitualmente a la recombinación a través de pares donor-aceptor. Como se detallará a continuación, esta banda no presenta un comportamiento del todo consistente con este modelo de recombinación, si no que parte de la emisión azul estaría asociada a luminiscencia originada en centros profundos.

De los resultados de PL se deduce que la banda azul está dominada por la banda de 400 nm (3.1 eV), que no muestra dependencia alguna con la temperatura ya sea de la intensidad de emisión como del tiempo de vida. Este comportamiento responde típicamente a la luminiscencia originada en un centro profundo y la ausencia de línea de fonón cero puede deberse a que exista un acoplamiento vibracional fuerte.

En cuanto a la emisión en 450 nm (2.75 eV), la ausencia de desplazamiento del pico de la banda con la temperatura y el decaimiento exponencial que presenta esta banda, son características comunes a la emisión de un centro profundo, y en ningún caso resultan atribuibles a recombinaciones donor-aceptor. Por otro lado, la disminución de la intensidad a partir de 120 K, debido a la población de un nivel no radiativo, puede aparecer tanto en recombinaciones a través de centros profundos como en la luminiscencia originada en pares donor-aceptor.

La banda centrada en 527 nm (2.35 eV) tiene el valor del tiempo de vida

idéntico al de una banda detectada en diamante natural rico en silicio, que presenta la línea de fonón cero en 440 nm (2.818 eV) [117]. Esta emisión está caracterizada por un factor de Huang-Rhys $S=6.6$, lo que explica que la línea de fonón cero sea muy débil y no se detecte en los espectros de PL. Esta banda también se ha detectado con mayor intensidad en diamante natural implantado con silicio después de recocer durante tres horas a 700°C [118], coincidiendo con lo observado para estas muestras. Sin embargo, la emisión en este rango en láminas de diamante es usualmente atribuida a un centro formado por un complejo de nitrógeno y vacantes [87], como ya se ha descrito en secciones anteriores. Aunque los datos de PL parecen indicar que se trata de un centro relacionado con silicio, como ocurre para diamante natural, el hecho de que no aparezca emisión sobre 736 nm, indicativa de la incorporación de silicio en las láminas de diamante, no parece apoyar este origen.

La evolución de la posición del pico de la banda A de catodoluminiscencia con la temperatura es, a su vez, contraria a la esperada en una recombinación a través de pares donador-aceptor, ya que a baja temperatura los pares que contribuyen a la emisión son los pares cercanos y la emisión se desplaza a medida que se activa la contribución de pares lejanos al aumentar la temperatura. Por tanto, la energía de esta banda disminuiría al aumentar la temperatura.

La evolución mostrada en las medidas de CL correspondería por el contrario a la termalización del nivel que da lugar a la transición de 450 nm (2.75 eV) con otros niveles radiativos que pueden pertenecer al mismo centro emisor o bien a otros, siguiéndose el esquema representado en la Figura 3.34 que representa un posible mecanismo de recombinación para la banda A.

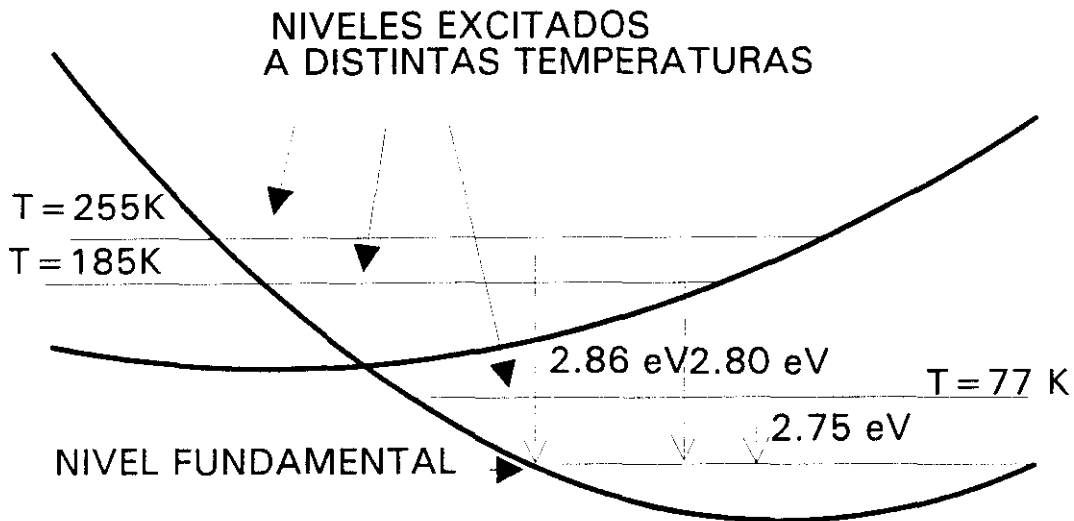


Figura 3.34: Modelo de la coordenada configuracional que explica la evolución del máximo de la banda A con la temperatura, medida con CL.

De esta forma, a medida que aumenta la temperatura, la población del nivel que a 77 K da lugar a la emisión en 450 nm (2.75 eV), se traslada debido a la excitación térmica a otro nivel situado a mayor energía que da lugar a la emisión en 442 nm (2.8 eV) a 115 K y así sucesivamente hasta alcanzar el nivel que da lugar a la emisión en 433 nm (2.86 eV) a 255 K, como se muestra en la Figura 3.34.

Otras medidas de CL realizadas por diversos autores [112,119,120] muestran que el máximo de la banda azul se encuentra alrededor de los 442 nm (2.8 eV) a diversas temperaturas. Estudios de CL con resolución temporal de esta banda muestran a su vez que la emisión centrada en 2.88 eV tiene un comportamiento muy similar [112] a la emisión de PL de 2.75 eV aquí expuesta, lo que sugiere que estas dos emisiones provienen muy probable-

mente del mismo centro emisor. En el trabajo de la referencia [112] se obtienen valores del tiempo de vida de la banda de CL centrada en 2.88 eV entre los 4 y los 5.5 ns, dependiendo de la temperatura, lo que supone que en CL se detecta la componente rápida de la emisión azul mientras que en PL y debido al sistema experimental utilizado se obtiene la componente lenta.

Sin embargo, hay ciertos resultados que no pueden explicarse atribuyendo únicamente a centros profundos el origen de la luminiscencia, como por ejemplo, la evolución del tiempo de vida medido con PL para valores de la temperatura inferiores a 120 K. El aumento del tiempo de vida con la temperatura sí es propio de transiciones donador-aceptor y no de centros profundos, aunque es explicable mediante otros mecanismos [121] como son la población reversible de una trampa o bien un mecanismo de excitación "hopping". Por tanto, puede concluirse que en un cierto rango de temperaturas, entre 120 K y 300 K para la emisión de fotoluminiscencia, y entre 77 K y 300 K para la emisión de catodoluminiscencia de la banda azul, el comportamiento de esta emisión no es consistente con un mecanismo de transición en el que intervengan pares donador-aceptor, presentando características de emisión de luminiscencia originada en centros profundos.

Efecto del pulido del sustrato

Una de las cuestiones previas al crecimiento de las películas de diamante es el tratamiento del sustrato. Este constituye un paso necesario que tiene como función aumentar la nucleación de diamante sobre el silicio, molibdeno u otros materiales [52,122,123]. En particular el pulido del sustrato es el tratamiento que se utiliza de forma rutinaria con mayor frecuencia

por lo sencillo e inmediato que resulta [122,124,125]. También se utiliza excepcionalmente el bombardeo del sustrato con electrones [126], y para favorecer el crecimiento epitaxial la aplicación de una polarización [127].

Es un resultado conocido, que el tamaño de grano de la pasta de diamante utilizada para pulir el sustrato afecta a la morfología y homogeneidad de la película resultante. Sin embargo, su influencia sobre las propiedades y la estructura de defectos de las láminas no se ha estudiado, con anterioridad.

El efecto del pulido sobre la nucleación de la películas es evidente de los resultados hasta aquí mostrados. Tanto la densidad como la morfología de los cristales de diamante crecidos en una primera fase, están fuertemente influenciados por las condiciones en las que se encuentra la superficie del sustrato [122]. En nuestro caso este efecto resulta muy superior al causado por la variación de parámetros de crecimiento, en particular, la variación de la concentración de los distintos gases que forman el plasma.

El espectro de la emisión de CL viene determinado más bien por el tratamiento previo del sustrato que por los propios parámetros de crecimiento concretos. En ausencia de alta densidad de nucleación los cristales crecen libremente como es el caso de la muestra D. Para obtener una película de diamante los centros de nucleación deben estar uniformemente distribuidos y con la máxima densidad posible. Estos puntos de nucleación se forman a partir de defectos de la superficie –como arañazos– y también a partir de fragmentos de diamante provenientes de la pasta pulidora que actúan como semilla. Estas posibilidades se combinan en la fase de nucleación de estas series. Sin embargo no siempre se ha utilizado pasta de diamante para pulir los sustratos. En ocasiones se utiliza carburo de silicio, que tiene efectos semejantes sobre la nucleación que el uso de pasta de diamante, con lo que

el segundo origen de la nucleación parece improbable.

Nuestros resultados muestran que la pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$ causa mayor densidad de centros de nucleación en el substrato que las de 3 o $6\ \mu\text{m}$. Las diferencias entre las películas crecidas sobre substratos pulidos con $1\ \mu\text{m}$ y $1/4\ \mu\text{m}$ no son tan grandes, al menos de lo que se deduce a partir de los espectros de Raman. Sin embargo, si consideramos los espectros de CL se observa que en la lámina pulida con $1/4\ \mu\text{m}$ predomina la banda verde, al igual que en la pulida con $3\ \mu\text{m}$. Parece por tanto, que la pasta de diamante de $1/4\ \mu\text{m}$ crea un exceso de centros de nucleación, que provocan la competición en el crecimiento entre cristales vecinos. De esta manera se favorece la formación de muchas fronteras de grano, que determinan la disminución de la calidad de la lámina.

En la sección 3.1.1. se observaba que algunos de los centros relacionados con nitrógeno y vacantes estaban asociados a las fronteras de grano y zonas próximas, lo que explicaría que en la muestra F los centros relacionados con la emisión verde dominen el espectro. En resumen, desde el punto de vista del análisis Raman, se concluye que el pulido del substrato con pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$ previo a la deposición, conduce a los mejores resultados. En esta lámina así como en la que muestra cristales aislados la banda azul domina el espectro de catodoluminiscencia.

El ajuste de los espectros obtenidos en condiciones de desenfoque muestra que la posición del máximo de la banda azul se desplaza hacia mayores energías mientras que el máximo de la banda verde se desplaza en sentido contrario, hacia menores energías, respecto a sus posiciones en los espectros enfocados. El efecto del desenfoque –disminuir la densidad de excitación– también se consigue disminuyendo la energía del haz de electrones. En los

espectros registrados a distintos potenciales, se observa que la banda azul se desplaza hacia mayores energías al disminuir la densidad de excitación, siendo esta la tendencia contraria a la esperada según el modelo de recombinación a través de pares donor-aceptor. Este resultado confirma en estas muestras los resultados sobre el origen de la banda A discutidos en la sección anterior.

Resulta también interesante observar que la tendencia de la banda verde sí sigue lo predicho para las recombinaciones a través de pares donor-aceptor, observándose un desplazamiento hacia energías menores al disminuir la densidad de excitación.

3.2 Láminas crecidas por el método de la llama

3.2.1 Resultados

Correlación de la morfología con la luminiscencia de láminas crecidas con distintas proporciones de oxígeno y acetileno

La serie de muestras a las que nos referimos en esta sección fue crecida mediante el método de la combustión de la llama oxiacetilénica sobre sustratos de silicio con orientación (100). En la Tabla 2.2 se muestran los parámetros de crecimiento de esta serie y la denominación de las muestras. La temperatura del sustrato se ha mantenido constante durante la deposición en un rango de unos 50°C, mediante un bloque de cobre refrigerado con agua. La distancia entre la pluma de la llama y el sustrato, se ha mantenido constante en el crecimiento de la serie, con un valor de unos 3 mm, como se muestra en la Figura 3.35. Una vez crecidas las muestras se han eliminado los sustratos. Las láminas tienen un área aproximada

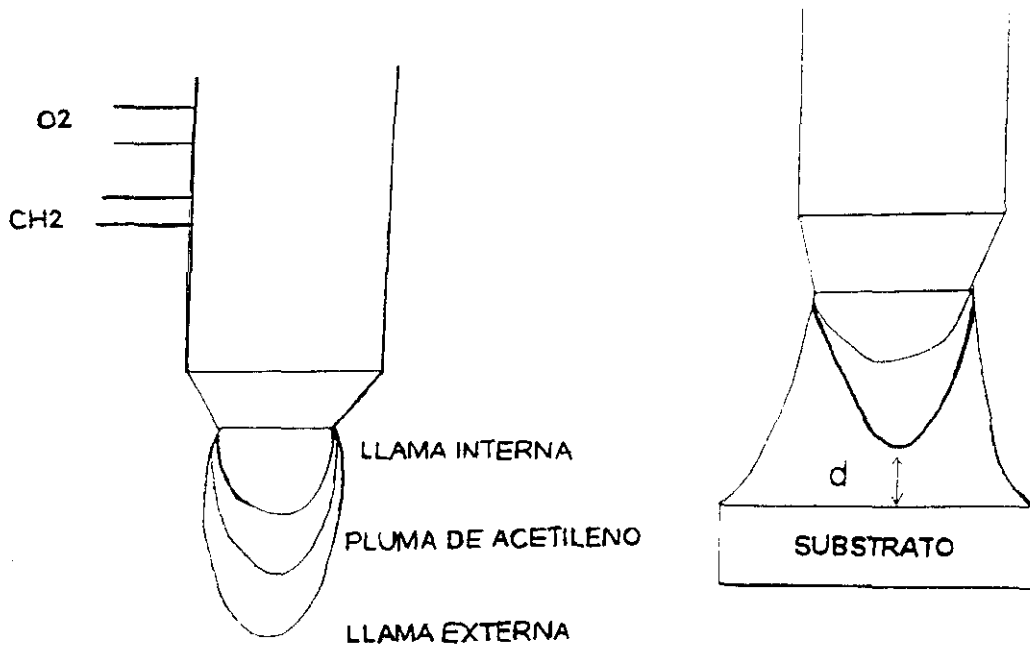


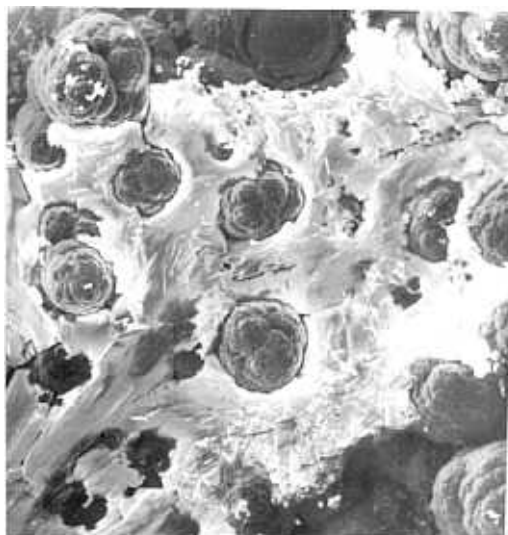
Figura 3.35: Esquema del montaje experimental del método de crecimiento a partir de la combustión de la llama oxiacetilénica en el que se muestra el parámetro de crecimiento d .

de unos $3\text{--}5\text{ mm}^2$. Las imágenes de emisión de electrones secundarios (Figura 3.36) muestran la presencia de cuatro morfologías distintas crecidas en las muestras. Estas estructuras serán identificadas a lo largo del texto como cristales (Figura 3.36a), fibras (Figura 3.36b), remolinos (Figura 3.36c), y esferas (Figura 3.36d). La distribución de estas morfologías depende claramente de las muestras concretas, como se muestra en la Tabla 3.2. Los remolinos y los cristales aparecen asociados a la muestra FS-3, mientras que en las láminas FS-4 y FS-6 predominan las esferas. Las fibras están presentes tan sólo en las muestras FS-4 y FS-6. En la lámina FS-5 la distribución de morfologías es similar a la lámina FS-3.

Los espectros Raman que se muestran en la Figura 3.37 difieren dependiendo de la morfología.



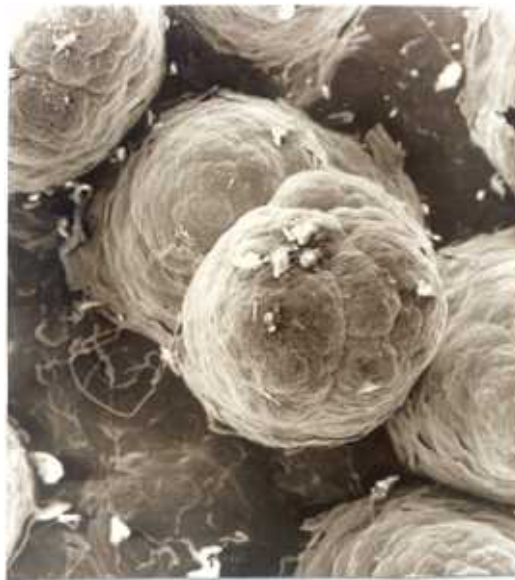
(a) $30\mu m$



(b) $300\mu m$



(c) 25 μ m



(d) 130 μ m

Figura 3.36: Imágenes de electrones secundarios de las distintas morfologías crecidas en las láminas: (a) cristales, (b) fibras, (c) remolinos, (d) esferas.

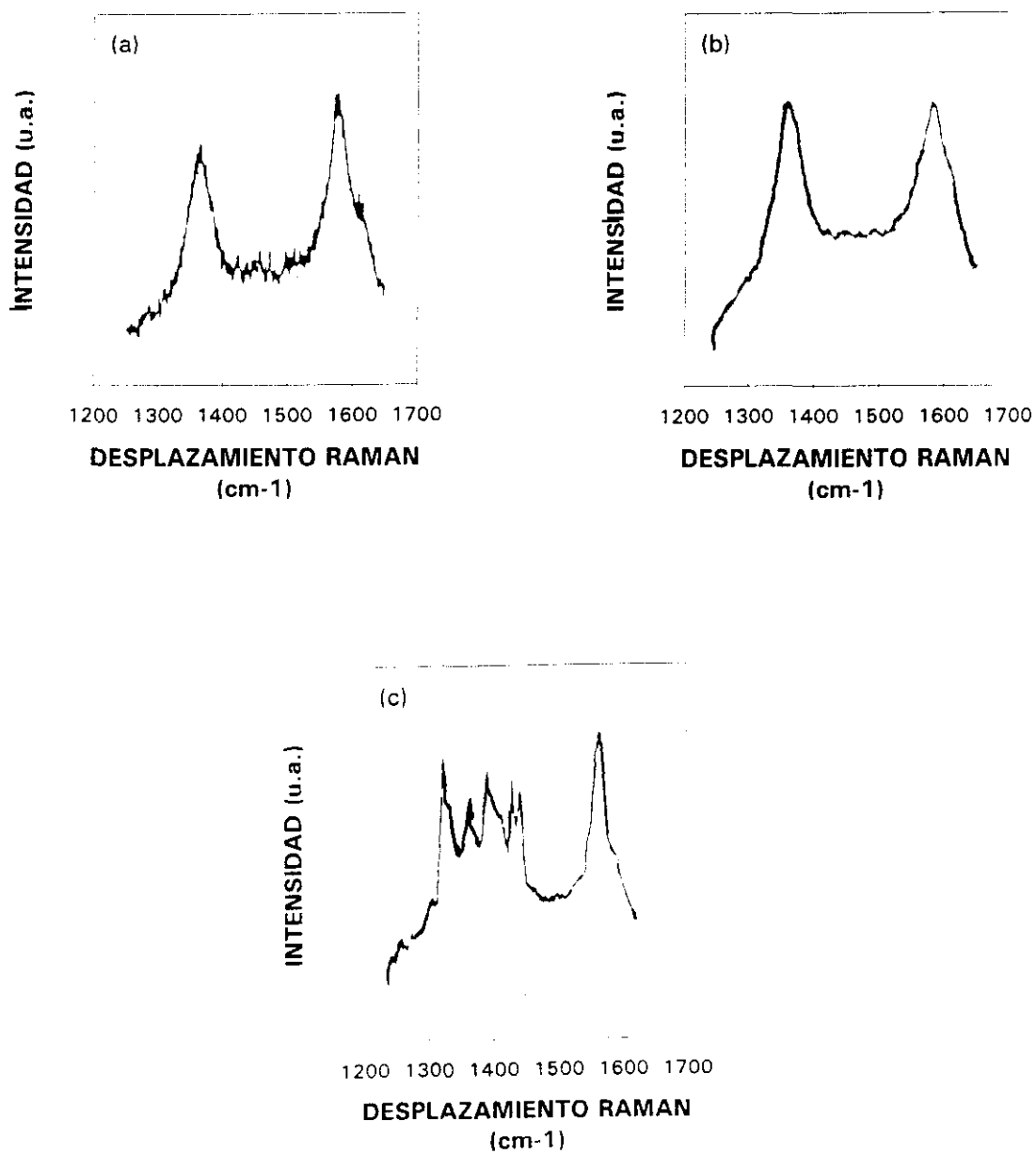


Figura 3.37: Espectros Raman de (a) remolinos, (b) esferas y (c) fibras .

Tabla 3.2: Distribución de las morfologías en las muestras crecidas .

Muestra	Cristales	Fibras	Remolinos	Esferas
FS-3	Aislados en el borde	No	Centro	Entre remolinos y cristales
FS-4	No	Crece sobre las esferas	No	Por toda la muestra
FS-5	Aislados	No	Si	En un área reducida
FS-6	No	Crece sobre las esferas	No	Por toda la muestra

La resolución espacial de la técnica de catodoluminiscencia en el microscopio electrónico de barrido nos permite determinar cuales son las emisiones propias de cada morfología, como se muestra en los espectros de la Figura 3.38. Las emisiones azul y verde son características de todas las estructuras. Para los cristales y las fibras la emisión es predominantemente azul, situándose el máximo de la banda A hacia los 400 nm como ocurre también en el caso de las láminas CVD [112]. Sin embargo, en el caso de las esferas y los remolinos el pico en 400 nm desaparece y la emisión se extiende hacia energías menores en la región verde del espectro. La banda en el rango azul es la conocida banda A asociada a dislocaciones, y la banda verde se atribuye a complejos de nitrógeno y vacantes. Los orígenes de estas bandas ya se han discutido en la sección anterior.

Aunque las medidas de fotoluminiscencia carecen de resolución espacial, la PL con resolución temporal permite separar las bandas de luminiscencia que tienen tiempos de vida diferentes. En las películas en las que domina la estructura de diamante, la emisión se desplaza hacia la región azul al igual

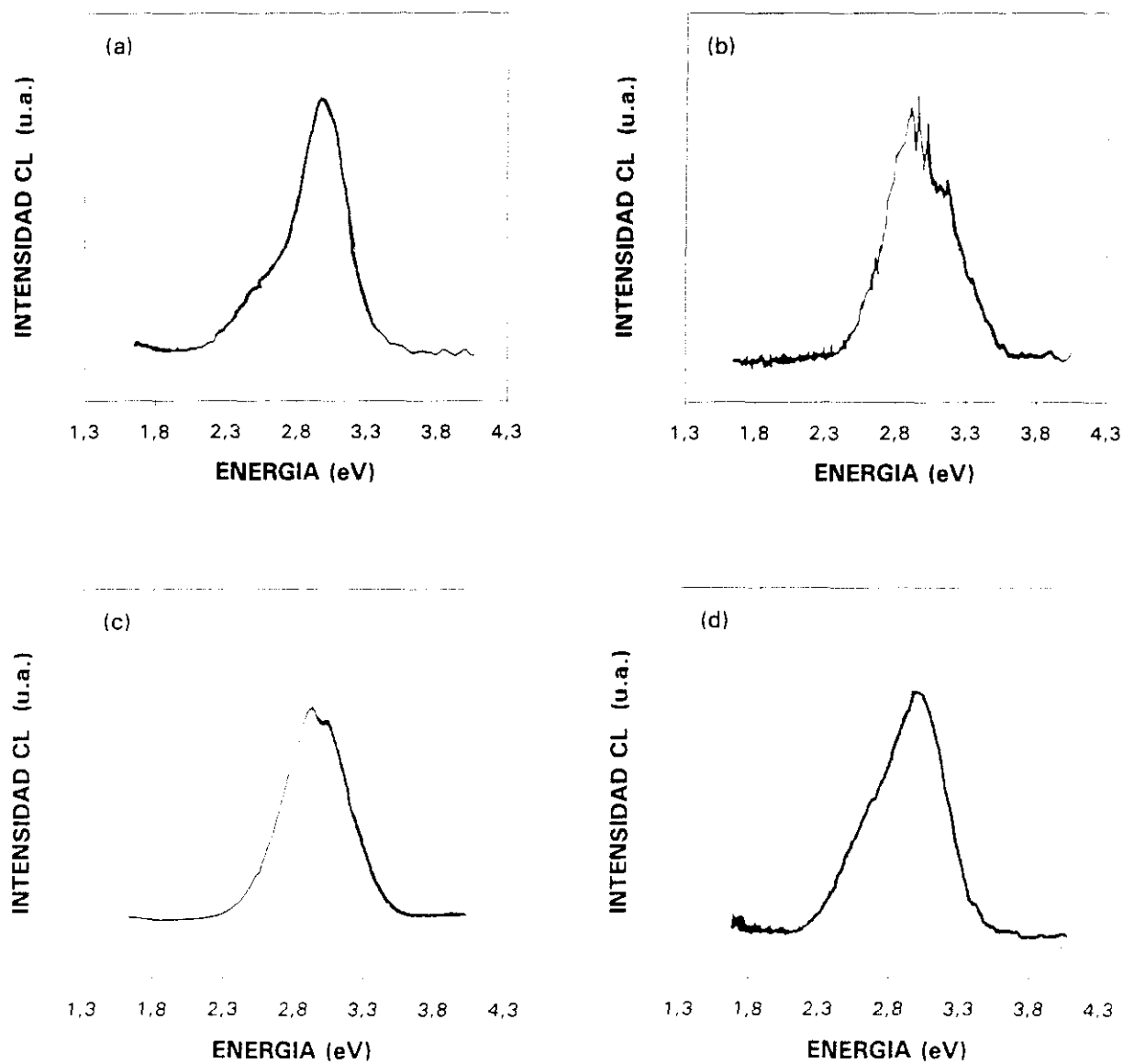


Figura 3.38: Espectros de CL de (a) esferas, (b) cristales, (c) fibras y (d) renolinos .

que se observa en los espectros de CL. Este es el caso de la muestra FS-3, cuyos espectros de fotoluminiscencia se muestran en la Figura 3.39 para medidas realizadas con distintos tiempos de retardo desde la excitación de la PL.

La emisión azul tiene un tiempo de vida en el rango de los milisegundos, mientras que dos líneas de fonón cero situadas en 554 nm (2.234 eV) y 590 nm (2.098 eV), tienen asociado un decaimiento mucho más rápido, en el rango de los 100 μ s. Estas líneas no se han descrito previamente en la literatura y necesitan de un mayor estudio.

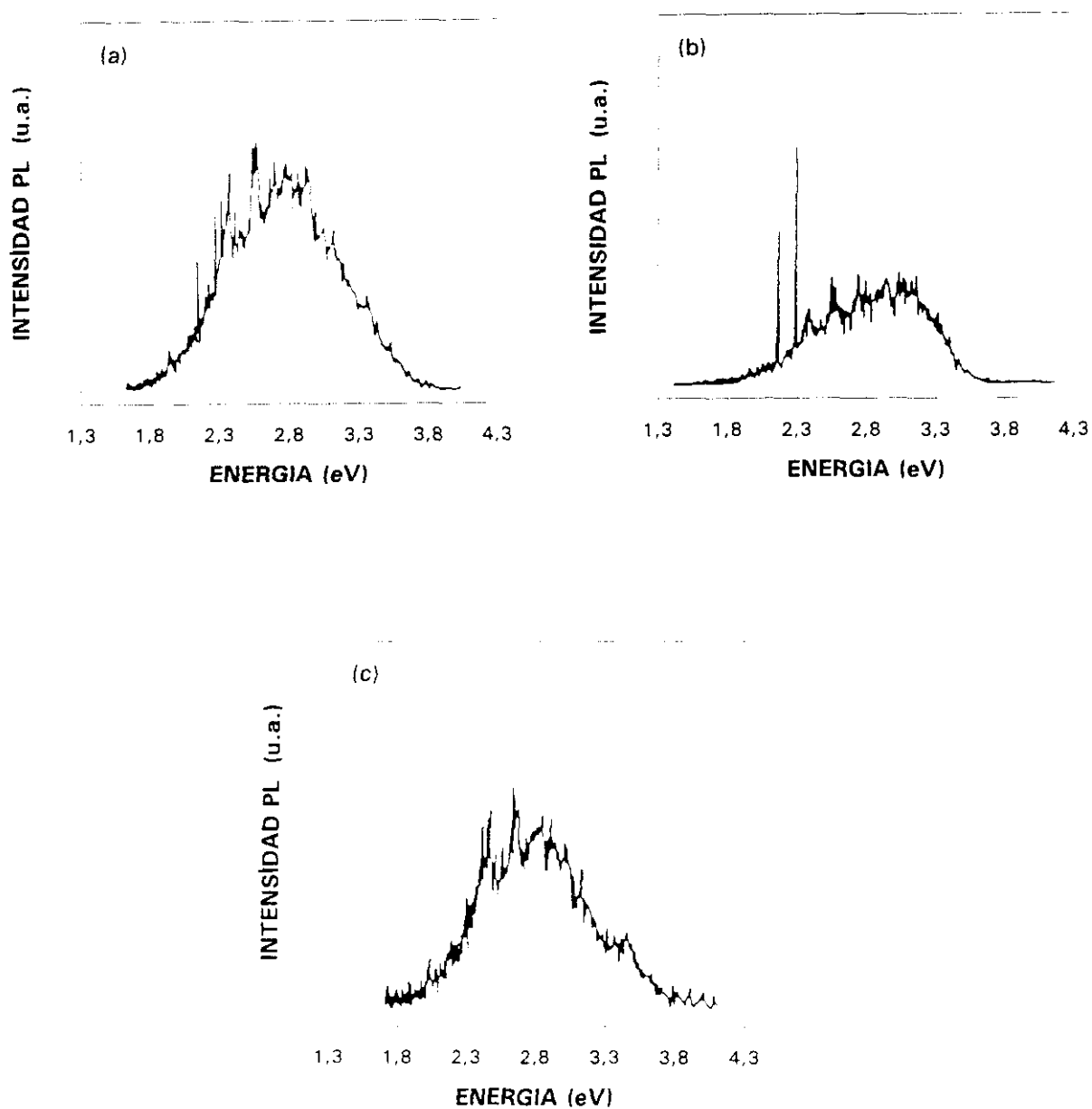


Figura 3.39: Espectros de PL con resolución temporal de la muestra FS-3 obtenidos para intervalos de medida (a) entre 0.1 y 10.1 ms, (b) entre 0.08 y 0.18 ms, y (c) entre 10 y 30 ms.

Correlación de la morfología con la luminiscencia de láminas crecidas variando la distancia d del substrato a la llama

Se han utilizado láminas de diamante crecidas por el método de la llama sobre substratos de molibdeno. Los parámetros de crecimiento se encuentran enumerados en la Tabla 2.2. Algunos de estos parámetros han sido definidos previamente por Shermer [133]. S_{ac} o supersaturación de acetileno se define como el flujo de acetileno de una llama neutra dividido por el valor del flujo de acetileno empleado durante el crecimiento. Ambos flujos se miden para el mismo valor del flujo de oxígeno. La llama neutra es aquella para la que la pluma de acetileno desaparece, y se determina a simple vista. Con esta definición se evita la indeterminación que surge cuando se utiliza simplemente la razón entre los flujos de oxígeno y acetileno, ya que estos dependen del flujo total, del diámetro del orificio del quemador y de la geometría del mismo. La distancia d se define, a su vez, como la distancia entre el substrato y la llama interna de acetileno. En el crecimiento de esta serie se ha variado la temperatura entre 1065 y 1135°C, la distancia d entre 0.6 y 2.0 mm y la supersaturación de acetileno entre 5.4 y 6%.

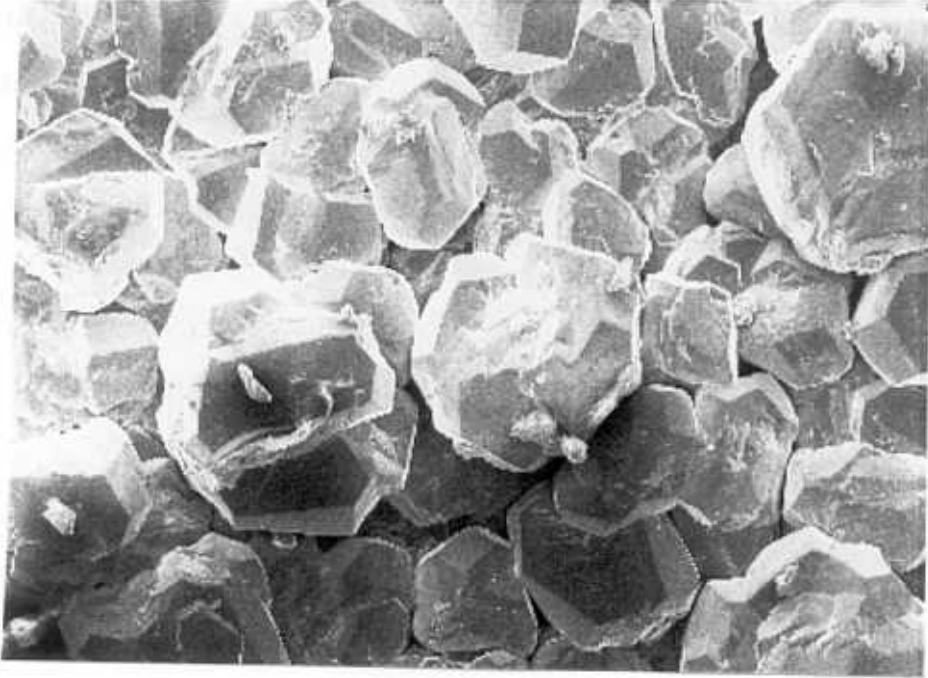
Tanto la morfología como los resultados de luminiscencia son similares para las muestras de esta serie, exceptuando la muestra N-34, que ha sido crecida con una mayor distancia entre la llama y el substrato. Por esta razón, particularizaremos en esta sección para la muestra N-84, comentándose los resultados para la muestra N-34 cuando sea necesario.

Estas láminas de diamante presentan distribución radial de varias morfologías, mostrando regiones con distintos hábitos cristalinos dispuestos en forma de anillos concéntricos [134]. La región central, a la que denomi-

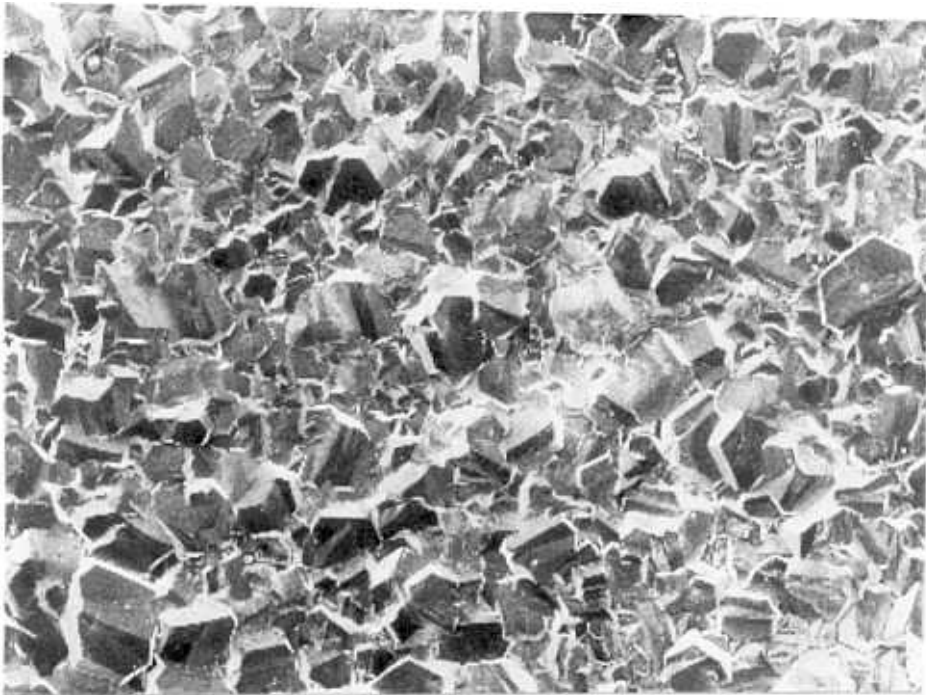
haremos región A, tiene alrededor de 1 cm de diámetro y está formada por cristales individuales cubo-octahédricos de $100\ \mu\text{m}$ de tamaño. En la Figura 3.40a se muestra una micrografía de electrones secundarios de esta zona. Esta región es seguida por un anillo de 0.5 mm o zona B, que contiene cristales de unos $30\ \mu\text{m}$ de diámetro. La región B es bastante homogénea y como se observa en la Figura 3.40b presenta también hábito cristalino cubo-octahédrico.

El anillo siguiente o región C tiene 1 mm de anchura. En esta zona se observa claramente el crecimiento columnar acabado en caras octahédricas $\{111\}$, cúbicas $\{100\}$ o bien con aspecto redondeado para las columnas de menor tamaño (Figura 3.40c, d, y e). Al aumentar la distancia desde el centro hacia zonas más exteriores, la película se transforma en la región D, que muestra orientación preferente en caras octahédricas $\{111\}$, como puede apreciarse en la Figura 3.40f. El tamaño de grano en esta zona varía entre las $20\ \mu\text{m}$ en la zona cercana a la región C, y las $4\ \mu\text{m}$ de los cristales en su parte más externa. El último anillo o región E está formado por una distribución inhomogénea de cristales de unas $2\ \mu\text{m}$ de tamaño que se encuentran embebidos en una matriz policristalina con tamaño de grano menor que $1\ \mu\text{m}$, como se observa en la Figura 3.40g. La anchura total de las regiones D y E es de 1 mm.

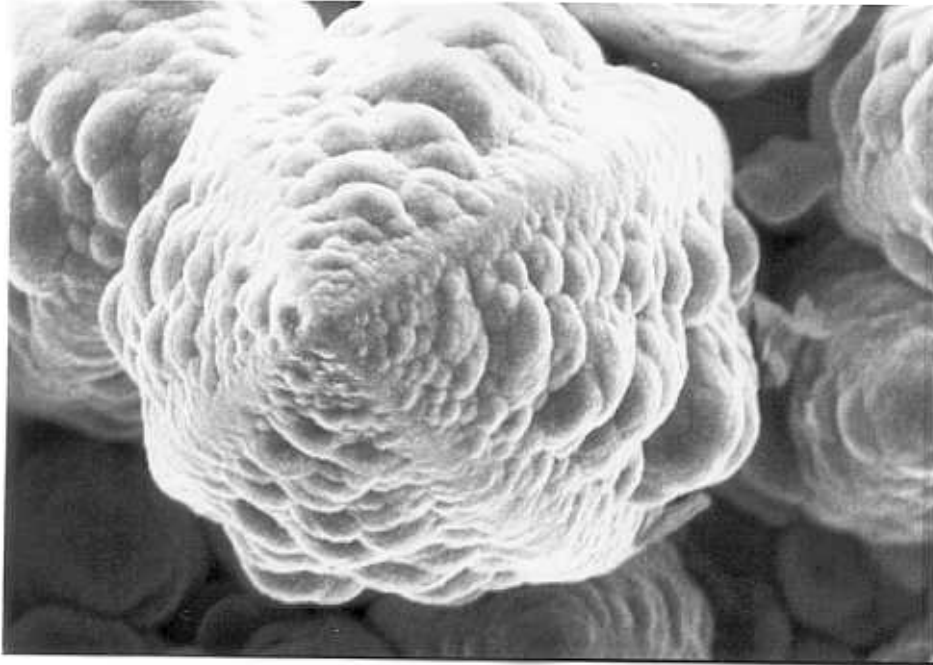
Se han registrado los espectros de CL de las regiones descritas anteriormente. Los espectros de CL muestran tres picos situados en 590 nm (2.1 eV), 539 nm (2.3 eV), y 442 nm (2.8 eV). Las intensidades relativas de estas bandas varían a lo largo de la muestra. En las regiones situadas hacia el centro de la lámina –regiones A y B– la banda azul (442 nm) predomina, mientras que la banda naranja hacia 590 nm (2.1 eV) aparece también en



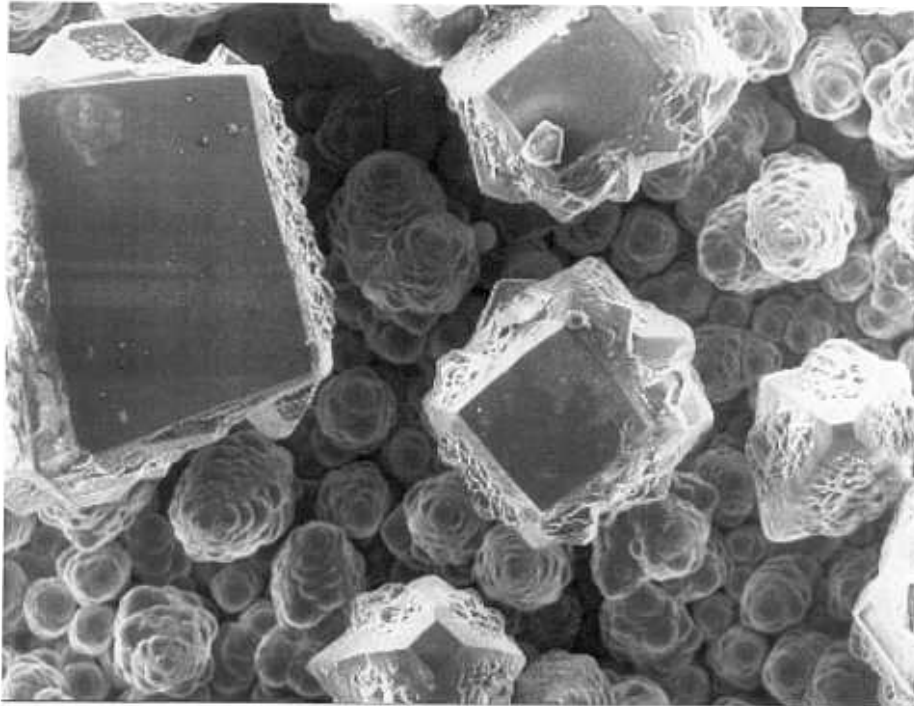
(a) $20\mu\text{m}$



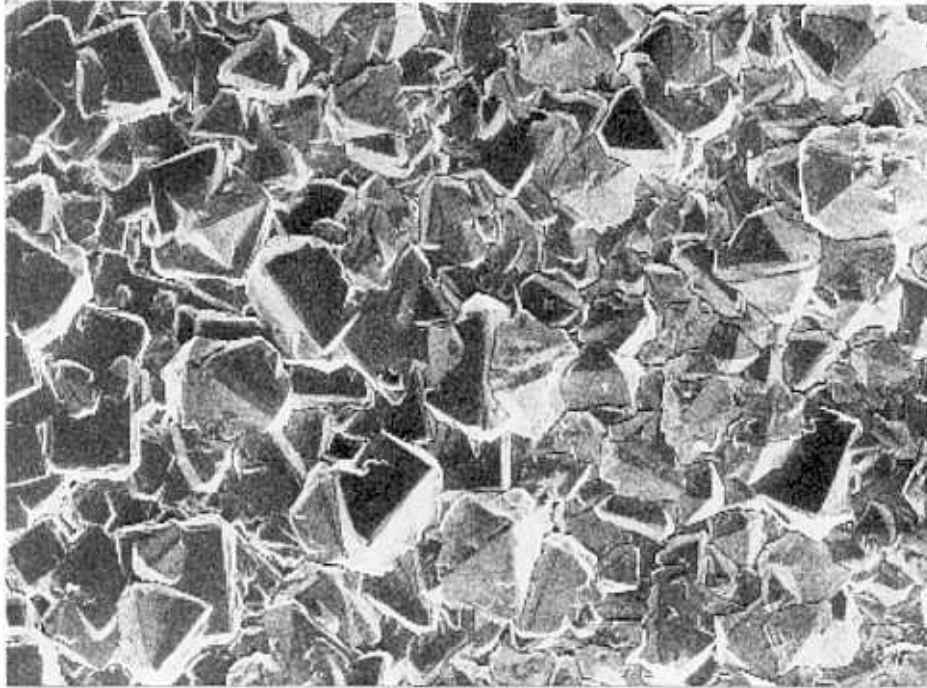
(b) $30\mu\text{m}$



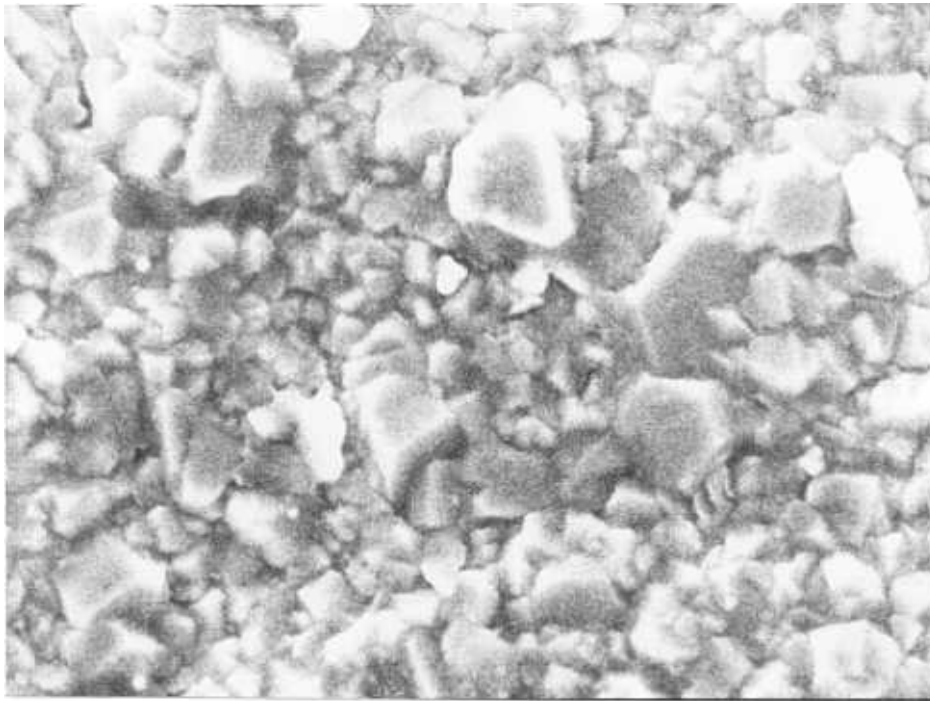
(c) 3 μ m



(d) 20 μ m



(e) $10\mu m$



(f) $1\mu m$

Figura 3.40: Imágenes de electrones secundarios de las regiones (a) A, (b) B, (c) y (d) C, (e) D, y (f) E.

los espectros de estas zonas , que se muestran en la Figura 3.41. La razón entre intensidades integradas de la banda azul y naranja es algo menor en la zona B.

El espectro registrado en la zona de cambio de la región B a la C muestra un incremento significativo de la banda con máximo en 590 nm (2.1 eV). Sin embargo, la intensidad de CL de la región C es muy débil comparada con las otras zonas y en el espectro se observa que la banda azul y la naranja presentan intensidades comparables. En el espectro que corresponde a la CL emitida en la región D aparece una banda centrada en 442 nm (2.8 eV). En esta región la banda azul se reduce considerablemente, dominando el espectro las bandas verde y naranja. En la región E la intensidad de la CL detectada disminuye y en el espectro resulta dominante la emisión verde centrada en 539 nm (2.3 eV).

El comportamiento de las emisiones de CL con el desenfoco del haz varía según sea la región considerada. La emisión azul se favorece con el desenfoco del haz de electrones en los espectros de las regiones A y B y de la zona intermedia entre B y C. Sin embargo, en el resto de las zonas –regiones C, D y E– son las bandas verde y naranja las favorecidas al desenfocar el haz.

Los espectros de microRaman de la Figura 3.42 corresponden a las regiones A, la zona entre las regiones B y C, y las zonas C y D. Como se observa para la región A , el pico del diamante está situado a 1333 cm^{-1} y es muy estrecho ($9,5\text{ cm}^{-1}$). Es obvio que la morfología que se observa en esta región –cristales de gran tamaño cubooctahédricos– son los cristales más puros de la lámina. En la región intermedia entre B y C, la línea de diamante se encuentra centrada en 1332 cm^{-1} y se acompaña de una banda

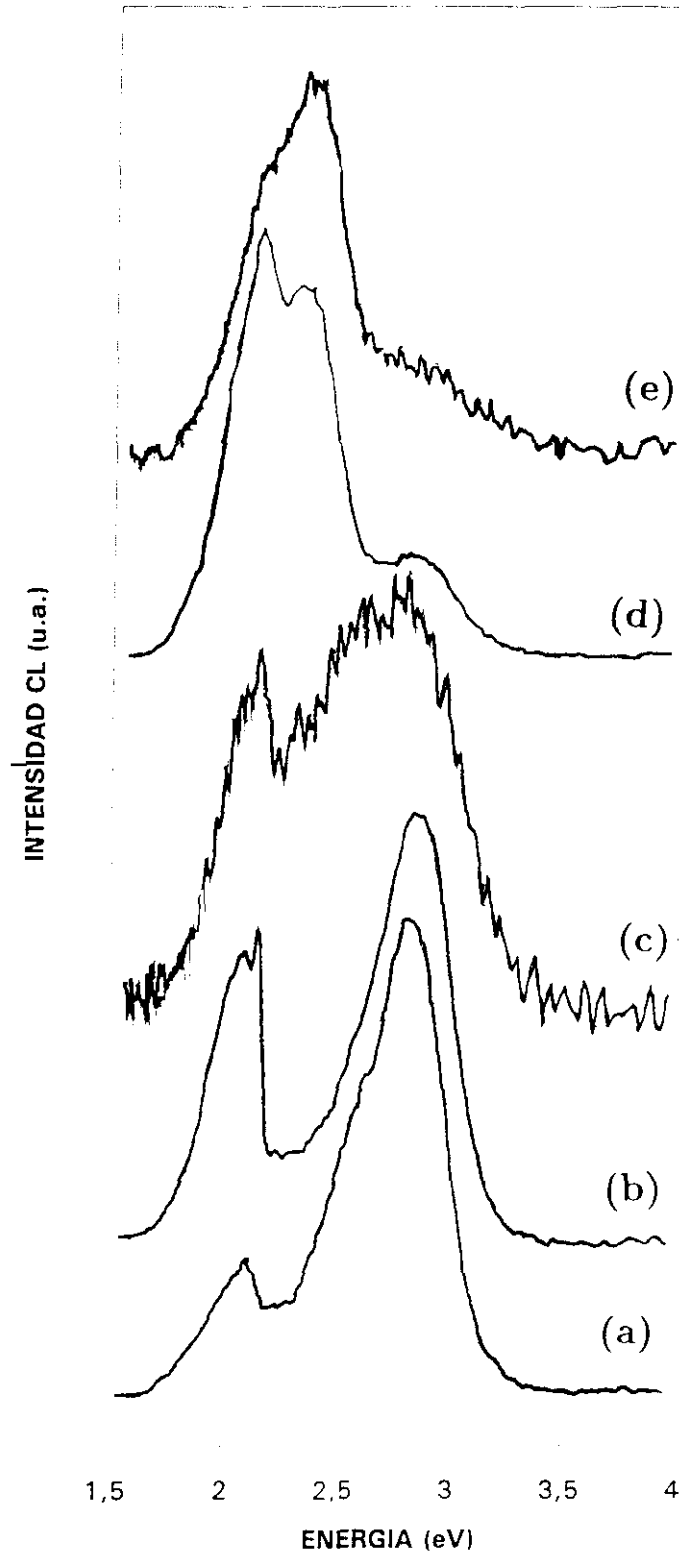


Figura 3.41: Espectros de CL de las regiones (a) A, (b) B, (c) región intermedia entre B y C, (d) D, y (e) E.

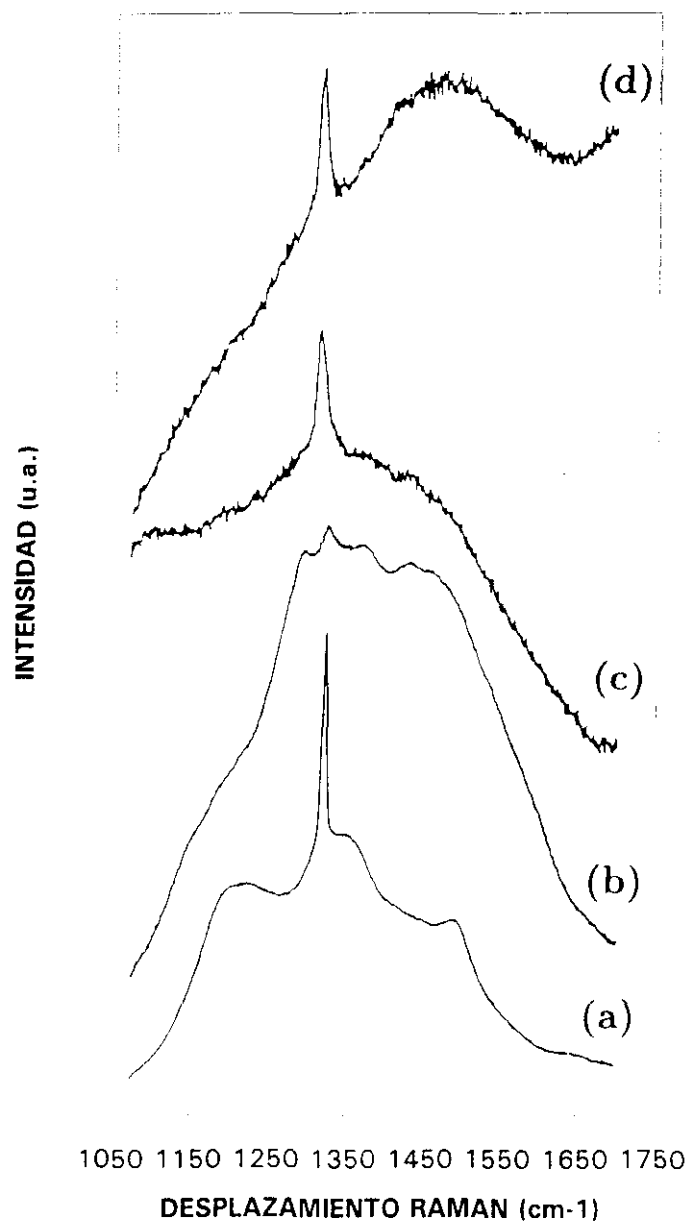


Figura 3.42: Espectros de Raman de (a) región A, (b) región intermedia entre B y C, (c) zona C y (d) región D.

ancha centrada hacia los 1590 cm^{-1} característica de fases grafiticas. En las regiones C y D la señal de diamante es más débil que en el caso de la región central y la semianchura es mayor.

3.2.2 Discusión

Influencia de las proporciones de oxígeno y acetileno

La morfología de las muestras crecidas con la técnica de la combustión no es generalmente uniforme. Son varios los parámetros de deposición responsables de esta inhomogeneidad. Por ejemplo, este es el caso del gradiente de temperatura que se extiende desde el centro de la lámina hacia las regiones exteriores, así como de la distribución radial de gases en la llama [129]. La falta de uniformidad en la llama da lugar a velocidades de deposición no homogéneas sobre el substrato, así como a depósitos de distinta calidad. En la periferia de la llama ésta reacciona con el aire, ya que la deposición se realiza a presión atmosférica, favoreciéndose así la incorporación de nitrógeno en las zonas externas de la muestra [130,131,132].

A la variación radial de estos parámetros aparece asociada la variación radial de la morfología de la lámina. Este efecto se observa especialmente en la muestra FS-3. Los cristales aislados crecidos en esta lámina están situados en la región más exterior, indicando que una temperatura menor junto con una mayor proporción de oxígeno en la mezcla de gases, favorece el crecimiento de cristalitos aislados. La situación de las esferas en esta lámina, entre los cristales y los remolinos, indica que una temperatura intermedia da lugar al crecimiento de fases que no son identificadas como diamante en los espectros Raman de la Figura 3.37.

Las medidas de Raman muestran también que los remolinos tienen un grado de cristalinidad similar a las esferas, aunque existe en estos un mayor orden cristalino, ya que muestra bandas Raman más estrechas. Los espectros de Raman y el crecimiento de remolinos en el centro de la mues-

tra, en dónde se alcanza una mayor temperatura, sugiere que los remolinos provienen de la fusión térmica de las esferas.

Por otro lado, el crecimiento de las fibras se consigue tan sólo sobre una capa de esferas en muestras que no contienen ni cristales ni remolinos. Este hecho parece indicar que compuestos intermedios de carbono favorecen el crecimiento de diamante, como se indica en el trabajo de la referencia [122]. En este caso concreto esto explica porqué las fibras que exhiben mayor cristalinidad que las esferas, se forman de forma preferente sobre éstas .

Los resultados de CL muestran a su vez, correlación con las medidas de Raman. En las estructuras en las que predominan fases de carbono distintas al diamante, la emisión verde es más ancha y se extiende hacia menores energías. Asimismo, y también para el caso del crecimiento de esferas y remolinos, la banda azul se encuentra centrada hacia 420 nm (2.95 eV). En el caso de los cristales y las fibras, la banda A aparece en los espectros como una banda con estructura. Dicha emisión muestra picos en 427 nm (2.90 eV), 420 nm (2.95 eV), 400 nm (3.10 eV), 393 nm (3.15 eV) y 373 nm (3.32 eV). Aunque el mecanismo de recombinación a través de pares donador-aceptor se encuentra en discusión [112], está probado que dicha emisión proviene de las dislocaciones presentes en el material. Consecuentemente, la emisión azul se encuentra fuertemente relacionada con la estructura cristalina del diamante. Este hecho explica que la banda A domine en los espectros asociados a morfologías en las que predomina el diamante, según se ha detectado en los espectros Raman. Un argumento similar resulta válido para la emisión verde, relacionada con complejos de nitrógeno y vacantes. Una estructura con muchos defectos, como las detectadas por Raman para los remolinos y las esferas, favorece esta emisión y

causa el aumento de la anchura de la banda Raman atribuida al diamante.

Efecto de la distancia d del substrato a la llama

De los resultados hasta aquí descritos se deduce que un parámetro que influye de forma determinante sobre las propiedades de las muestras es la distancia entre el substrato y la llama. La disposición circular de las distintas morfologías responde principalmente al gradiente de temperatura que se establece en la lámina y a las variaciones en la composición de la llama. Este último parámetro está ligado a la distancia d , ya que si se aleja el substrato de la llama, se observan diferencias entre las emisiones de las zonas centrales de las muestras N-84 y N-34, mostrando que en la zona central se incorpora mucho más nitrógeno.

Se ha demostrado en estudios previos la dependencia de la morfología de los cristales con la temperatura del substrato. A bajas temperaturas (950°C) crecen cristales cubooctahédricos con caras (111), mientras que a temperaturas intermedias (1130°C) los cristales siguen mostrando hábito cubooctahédrico pero presentan también muchas caras (100). A una mayor temperatura (1220°C) se observa crecimiento columnar. Estas observaciones previas explican las distintas estructuras cristalinas observadas en las regiones C y D. Estas zonas presentan una evolución desde el crecimiento columnar hasta las caras octahédricas (111), como se observa en las Figuras 3.40c–e. Este hecho sugiere que el gradiente de temperatura a lo largo de la muestra condiciona el hábito cristalino de las zonas más externas. Sin embargo, si la temperatura fuese el único factor determinante de la morfología, resultaría difícil explicar la estructura de las zonas centrales de la lámina, que no muestran crecimiento columnar sino cristales cubo-

octahédricos de excelente calidad. En este caso se debe tener en cuenta la estructura química de la llama. La zona central se encuentra directamente bajo el núcleo interior de la llama. Esta región es rica en radicales de acetileno y da lugar al crecimiento de cristales con caras bien definidas [135,136]. Por lo que la alta concentración en radicales de acetileno sería la responsable de la estructura de las zonas centrales de estas láminas.

De los espectros de CL se concluye que la emisión azul proviene principalmente de los cristales cubooctahédricos de las regiones A y B, mientras que la verde se relaciona con las caras (111) de las regiones D y E. La emisión naranja se recoge de forma predominante de las regiones C, D y E, aunque también está presente en las regiones centrales en menor intensidad.

En los espectros registrados con el haz de electrones desenfocado se observa que el comportamiento de los centros difiere de unas zonas a otras. En condiciones de desenfoco del haz, la energía de excitación decrece y la emisión de centros profundos que se encuentran en baja concentración generalmente aumenta [70,137,138]. Este es el caso de las emisiones naranja y verde en las zonas C, D, y E, contrariamente lo que ocurre con su emisión en otras zonas. Esto indica que, en efecto, existen distintas concentraciones relativas de defectos en cada región lo que condiciona el comportamiento de la luminiscencia.

La banda azul de luminiscencia tiene su máximo hacia 442 nm (2.8 eV), aunque es una banda compleja que puede ajustarse a dos gaussianas centradas en 484 nm (2.56 eV) y 433 nm (2.86 eV), como se observa en el espectro ajustado de la Figura 3.43. Estas dos componentes de la banda azul se separan en las medidas de fotoluminiscencia con resolución temporal. Ambas bandas –484 y 433 nm– aparecen en el espectro obtenido con tiempos de

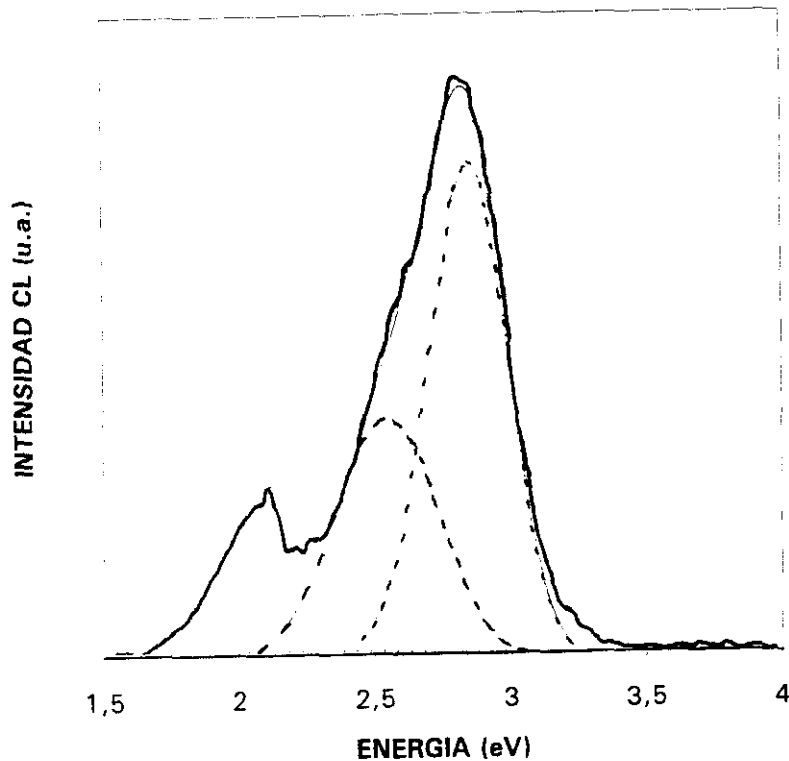


Figura 3.43: Espectro de la zona central de la muestra N-84, con la banda azul ajustada a dos emisiones que se muestran con las líneas de puntos.

retardo largos (5–10 ms), junto con otra contribución hacia 413 nm (3 eV). Esta última contribución aumenta en los espectros de luminiscencia registrados para tiempos de vida cortos (0.08–0.18 ms), como se observa en la Figura 3.44. Las medidas de fotoluminiscencia no son selectivas espacialmente sino que se originan en toda la muestra en la que la emisión azul es la que predomina. Las emisiones en el verde y naranja son atribuidas a complejos de nitrógeno y vacantes, como ya se ha descrito en secciones anteriores. La distribución de centros en las muestras es debida a la difusión de nitrógeno en la llama de acetileno, desde la que se incorpora a la matriz de diamante. La incorporación alcanza un máximo en la región D, en la que la banda de 576 nm (2.15 eV) es muy intensa. En esta región aparece además el centro de 532 nm (2.33 eV) que domina el espectro de la región

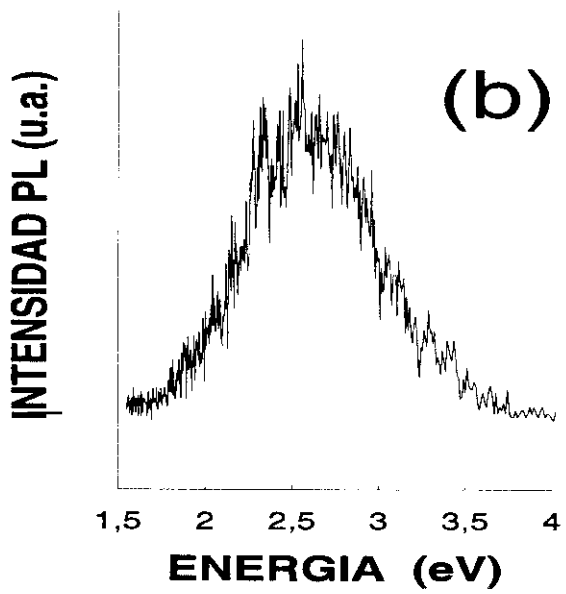
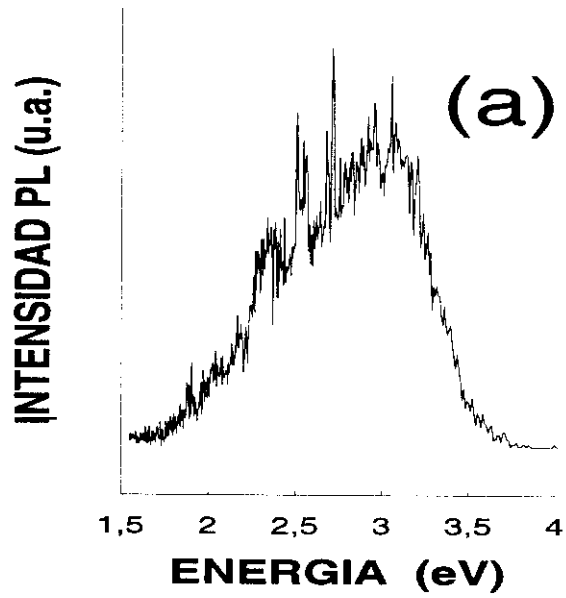


Figura 3.44: Espectros de PL registrados para tiempos de retardo de (a) 0.08–0.18 ms y (b) 5–10 ms.

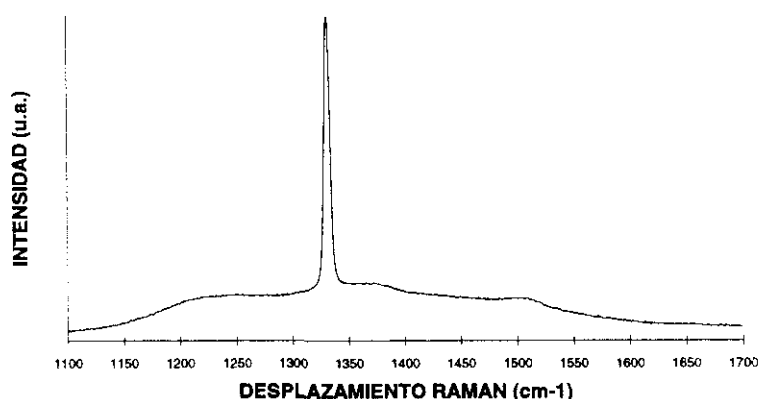


Figura 3.45: Espectro Raman de la zona central de la muestra N-34.

E.

Los resultados de CL para la muestra N-34, que se ha crecido con una mayor distancia entre el substrato y el núcleo central de la llama, demuestran que la incorporación de nitrógeno en la zona central es muy alta, siendo prácticamente equivalente a la zona B-C de la muestra N-84; sin embargo, la morfología en el centro de esta lámina contiene cristales grandes y de caras bien definidas y presenta un espectro Raman como el de la Figura 3.45. Estos resultados parecen indicar que la incorporación de nitrógeno, en estas cantidades, no afecta a la estructura de diamante. En la Tabla 3.3 se muestran los resultados de CL, TRPL y morfología de las láminas de esta serie.

Tabla 3.3: Correlación entre los resultados de CL, PL y morfología.

Región de la muestra	Morfología	Resultados CL	Resultados TRPL
A	Cubooctaédrica cristales grandes	Banda A intensa Banda 2.15 eV débil	En toda la muestra: Banda A con tres componentes en 3.1 eV, 2.6 eV y 2.1 eV con distintos tiempos de vida
B-C	Algunos cristales cubooctaédricos con caras (100)	Banda A y 2.15 eV de intensidad comparable	
D	Cristales con caras (111) Alguna (100)	Banda A débil Banda 2.15 eV intensa Banda 2.33 eV presente	
E	Cristales pequeños con caras (111) con una distribución inhomogénea	Banda A débil Banda 2.15 eV débil Banda 2.33 eV intensa	

CAPITULO 4

En el capítulo anterior se han estudiado tanto láminas CVD como llama, obteniéndose conclusiones en cuanto a la idoneidad de las láminas CVD con vistas a sus aplicaciones prácticas. Por eso, en este capítulo de tratamiento mediante irradiación láser, se estudian tan solo láminas de este tipo.

La irradiación láser se utiliza para pulir y cortar las láminas, pudiéndose además aprovechar las zonas pulidas para fabricar contactos eléctricos sobre la superficie del diamante. Por las posibilidades que ofrece el tratamiento de láminas con láser, resulta necesario conocer en detalle el efecto que este tratamiento tiene en la estructura del diamante.

En este sentido, se han analizado los cambios sufridos en algunas propiedades de las láminas que han sido irradiadas. En la literatura, es frecuente encontrar referencias a los espectros Raman, a la conductividad, así como a la transmisión de luz en el rango infrarrojo, que permiten aportar datos sobre el mecanismo de interacción entre el láser y el diamante. Hay pocos estudios en los que se detallen los cambios estructurales provocados por la irradiación y en ellos se utiliza principalmente la espectroscopía Raman. Como hemos visto, la técnica de CL proporciona información estructural –defectos, fases– por lo que puede resultar apropiada para estudiar, con resolución espacial, los cambios microestructurales producidos por la irradiación con láser y relacionarlos con los correspondientes cambios topográficos.

Capítulo 4

IRRADIACIÓN LÁSER DE LÁMINAS CVD: ESTUDIO MEDIANTE CÁTODOLUMINISCENCIA

4.1 Resultados

4.1.1 Corte de láminas mediante irradiación con láser

En esta sección se caracteriza mediante la cátodoluminiscencia una lámina de diamante que ha sufrido un proceso de irradiación con láser, con objeto de cortarla. El láser utilizado es de excímero, que presenta ciertas ventajas frente a láseres que operan en el rango visible. Por ejemplo, resultan muy apropiados para tratar diamante porque este presenta una gran absorción de la radiación ultravioleta, y además el valor pequeño de la longitud de onda del láser permite tratar zonas pequeñas con resolución espacial grande.

La muestra utilizada ha sido fabricada por Diamonex y es de 130 μm de grosor. El montaje experimental utilizado para cortar la muestra se repre-

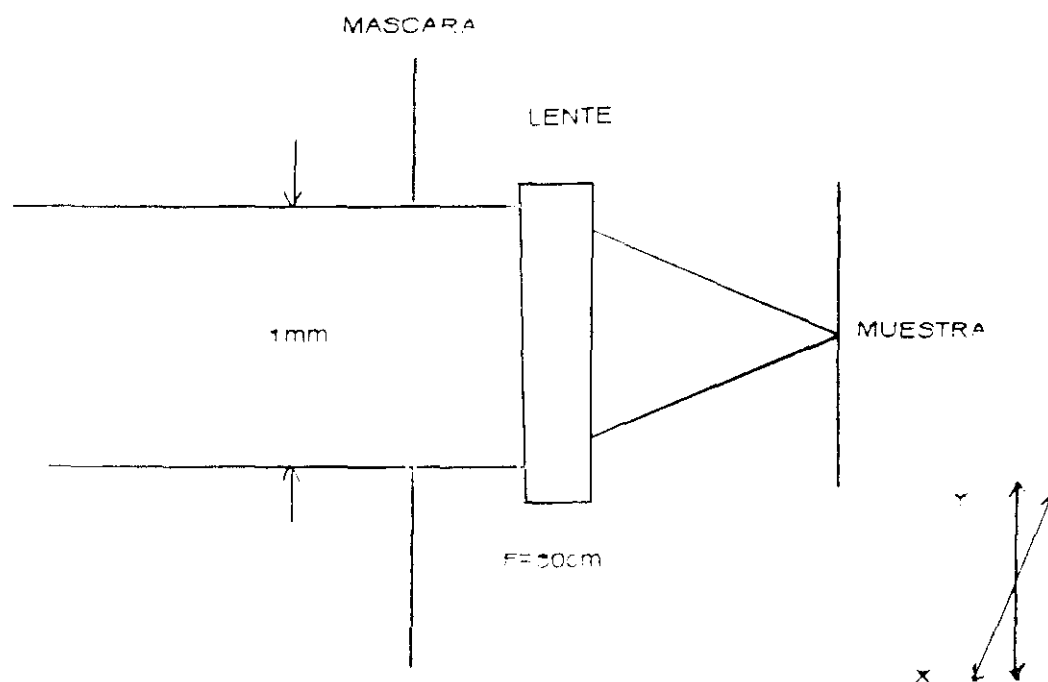


Figura 4.1: Esquema experimental utilizado para realizar el corte de la lámina mediante irradiación láser.

senta en la Figura 4.1. Se ha utilizado un láser de excímero Siemens XP 2020, que operaba a una longitud de onda de 308 nm y con una frecuencia de 10 Hz. La energía total del láser es de 2 J/pulso. Aproximadamente detrás de la máscara se ha medido una energía de 1 J. El haz ha sido enfocado en un cuadrado de 0.5 mm x 0.5 mm sobre la muestra, por medio de una máscara y una lente de 30 cm de distancia focal, lo que resulta en una densidad de energía de 400 J/cm^2 . El corte fue realizado en atmósfera de aire.

Las imágenes de electrones secundarios muestran zonas con distintas morfologías cerca del borde de la muestra en el que se ha producido el corte con el láser. La región más próxima al corte es de apariencia suave y se caracteriza por la desaparición de la estructura de cristales que muestran



250 μm

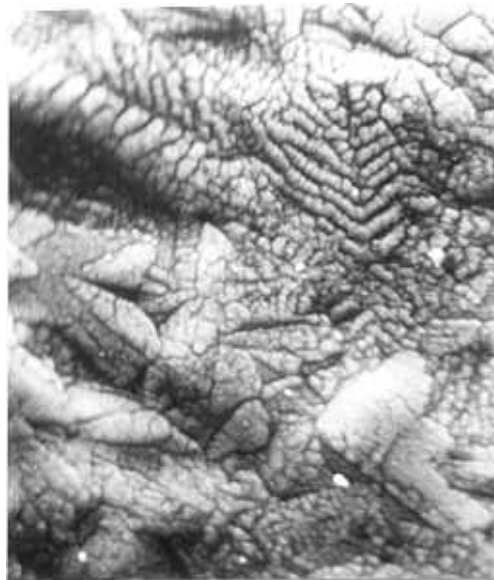
Figura 4.2: Imagen de emisión de electrones secundarios en la que se muestra zona en la que se ha realizado el corte. En el borde se observa que se ha eliminado una gran cantidad de material.

las zonas de la lámina no dañadas por el láser. En la Figura 4.2 puede observarse que en esta zona se ha producido ablación de gran cantidad de material. La topografía de esta región no es uniforme a lo largo del corte, sino que en ocasiones se observan zonas en las que aparecen restos de los granos originales sobre los que existe con probabilidad material recristalizado, como puede observarse en las imágenes de la Figura 4.3.

Al aumentar la distancia al borde nos encontramos con una banda fina en la que se conservan algunos cristales con modificaciones aparentemente mínimas. Esta banda va seguida de una región más ancha en la que se observan formas redondeadas. En la Figura 4.4 pueden observarse cristales que no han sido afectados por la irradiación y a continuación las regiones con



(a) $100\mu m$



(b) $30\mu m$

Figura 4.3: Topografía de las distintas morfologías que presenta la zona próxima al corte: (a) área suave, y (b) área con estructura granular.



230 μ m

Figura 4.4: Imagen de emisión de electrones secundarios que muestra la topografía de la zona afectada por la irradiación láser. A la izquierda, cristales originales; en el centro, bolas; a la derecha, resto de cristales que limitan con la zona del corte.

esferas y con cristales que limitan con la zona de apariencia suave próxima al corte.

En la Figura 4.5 se muestra un detalle de la zona de formas redondeadas, pudiéndose observar que estas esferas son claramente una modificación de los granos originales.

Los espectros de CL se han realizado en las zonas anteriormente descritas, caracterizando las propiedades de luminiscencia tanto de las zonas afectadas por la irradiación láser como de la región de la lámina no dañada, que muestra el aspecto de la Figura 4.6. Por otro lado, las imágenes de CL aportan poca información sobre la distribución de defectos luminiscentes ya que están afectadas de un fuerte efecto topográfico sobre todo en las



20 μ m

Figura 4.5: Topografía de las esferas.

regiones con cristales y con esferas.

Sin embargo, este no es el caso de las imágenes de CL de la Figura 4.7, que corresponden a la zona suave próxima al corte. En esta región puede observarse cierta correspondencia de la CL con la estructura inducida por la irradiación láser sobre la superficie.

Asimismo, en la Figura 4.8 se presenta un perfil de la señal de CL que muestra claramente que la intensidad de la emisión de CL total viene afectada por la morfologías particulares de cada zona. Así pues, se observa que en la zona del borde, la emisión de CL es mucho más intensa que en el resto de la lámina, observándose el descenso de esta señal de manera bastante abrupta afectando a parte de la zona próxima al borde, cristales y esferas. A medida que se alcanza la zona cristalina no dañada la emisión se recu-



50 μ m

Figura 4.6: Imagen de emisión de electrones secundarios de la zona no dañada de la muestra.

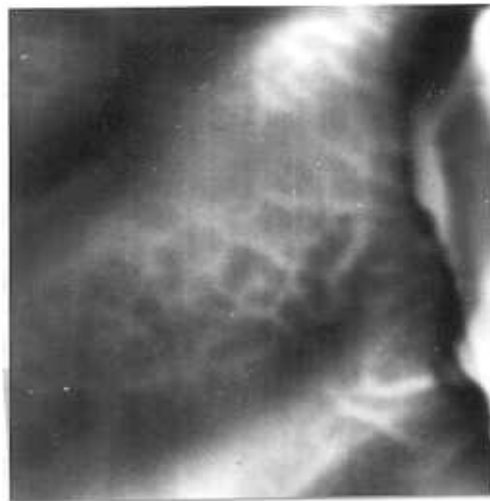
pera mostrando fluctuaciones sobre una línea de fondo, que son propias de la línea concreta que se ha utilizado en este perfil.

Los espectros de CL de la región próxima al borde muestran la existencia de dos bandas centradas hacia 515 nm y 575 nm respectivamente, como se observa en la Figura 4.9. Las intensidades relativas de ambas bandas dependen de las condiciones de enfoque y del área investigada. Tanto la intensidad de CL total como la intensidad relativa de la banda sobre los 575 nm es mayor en las zonas que muestran la estructura granular de la Figura 4.3b. Asimismo, al disminuir la densidad de excitación al desenfocar el haz de electrones, también se favorece la emisión de la banda centrada en 575 nm.

Las zonas restantes muestran los espectros de la Figura 4.10. En estos



(a) $5\mu m$



(b) $5\mu m$

Figura 4.7: (a) Imagen de electrones secundarios y (b) imagen de CL de la misma zona.

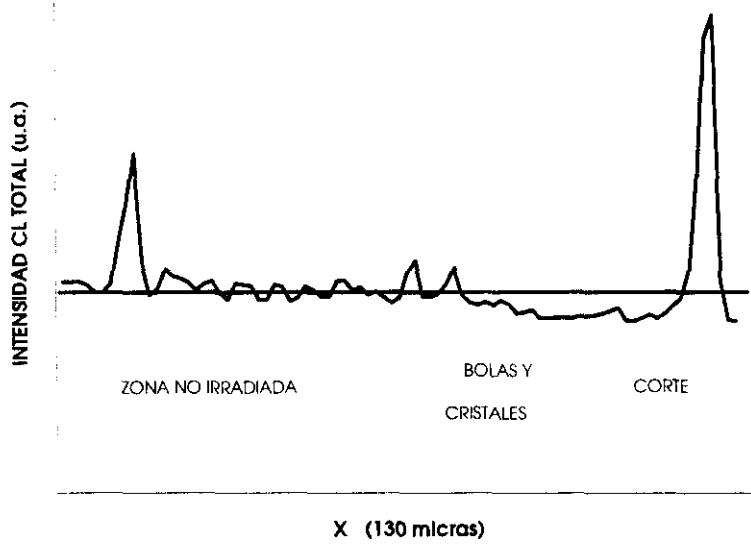


Figura 4.8: Perfil de intensidad de CL en función de la distancia al borde. La línea de fondo representa el nivel promedio de la luminiscencia en la zona no irradiada.

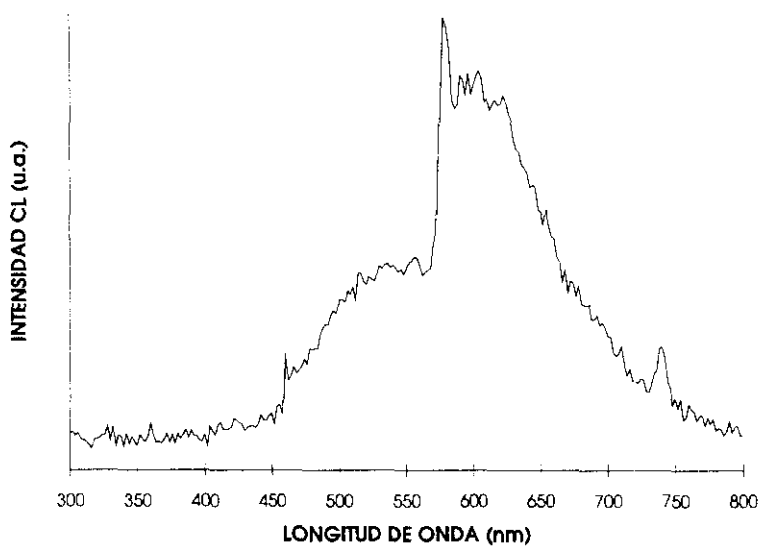


Figura 4.9: Espectro de CL de la zona del corte.

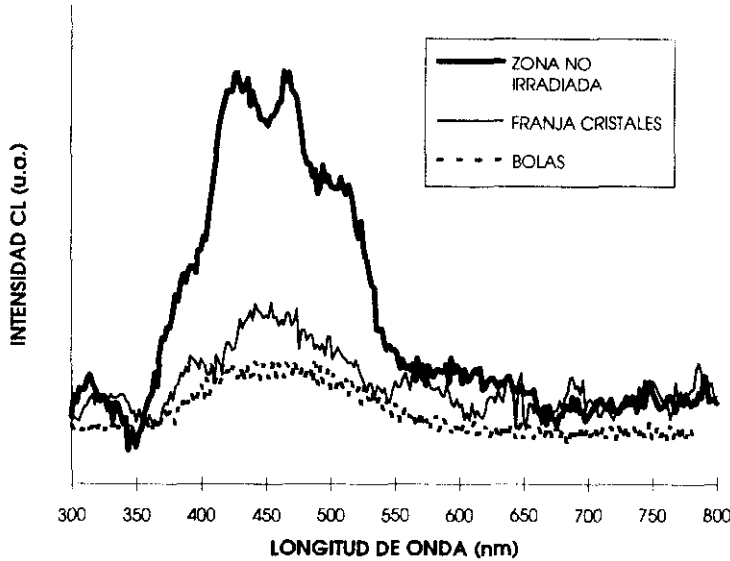


Figura 4.10: Espectros de CL de la zona no irradiada, zona de esferas y línea de cristales que limita con el corte.

espectros domina claramente la emisión en el rango azul del espectro visible, a la vez que se observa un decaimiento de la intensidad de emisión de CL desde la zona no dañada hasta la banda de cristales que limita la zona próxima al borde. También puede observarse en estos espectros la emisión de una banda centrada hacia 520 nm, que aumenta al desenfocar el haz de electrones, como se observa en los espectros de la Figura 4.11, que corresponden a la zona de esferas.

Por otra parte, los espectros de microRaman de la zona próxima al borde revelan la presencia de grafito y de material amorfo (Figura 4.12). Debido a que esta muestra presenta una capa de metalización en el resto de las zonas, estas no han podido ser estudiadas con la técnica de microRaman.

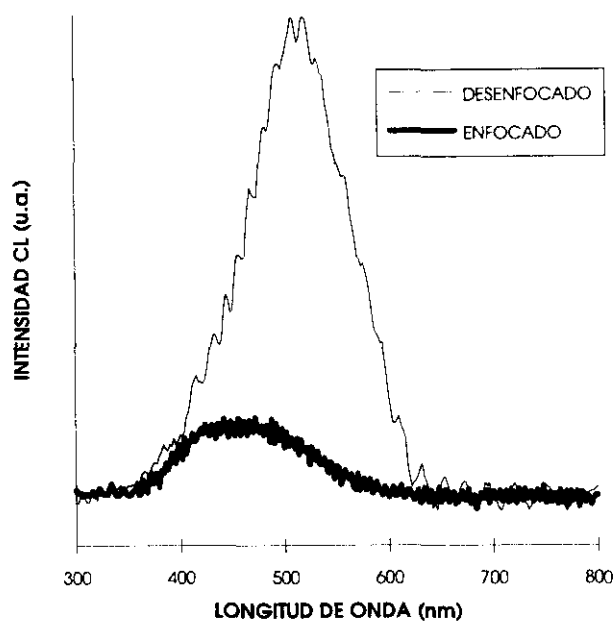


Figura 4.11: Espectros de CL de la zona de esferas registrados con distintas condiciones de enfoque.

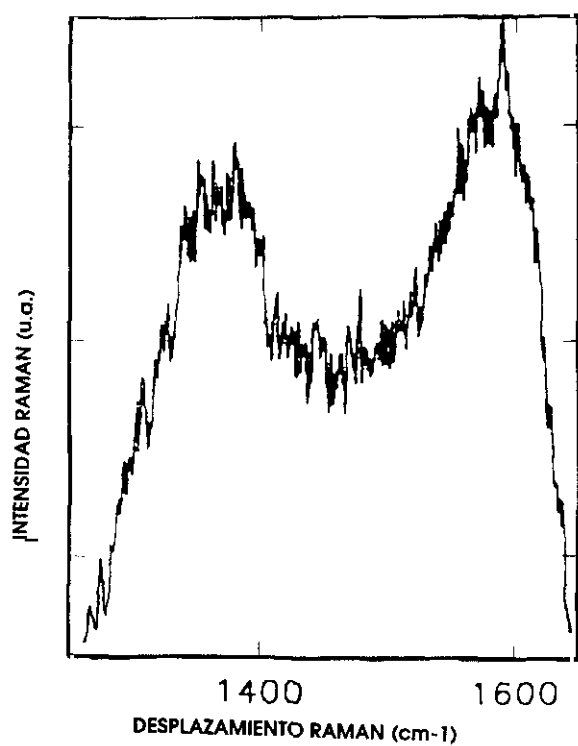


Figura 4.12: Espectro Raman de la zona próxima al corte.

4.1.2 Pulido de láminas mediante irradiación con láser de la zona próxima al corte .

Las láminas utilizadas tienen un grosor de $130 \mu\text{m}$ y presentan granos de $40\text{-}50 \mu\text{m}$ de tamaño. Las láminas se recibieron con una metalización de 100 nm de oro. La irradiación se ha llevado a cabo con un láser excímero de ArF, utilizando pulsos de 12 ns y una longitud de onda de 193 nm . El haz del láser se enfoca por medio de dos lentes cilíndricas con distancias focales f_1 y f_2 de 30 cm y 11 cm , respectivamente. Con la interposición de una máscara se selecciona un área de irradiación de $1.5 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm}$. Dentro de este área el perfil del laser resulta aproximadamente homogéneo. Las irradiaciones se han llevado a cabo en varias zonas de las muestras variando el número de pulsos entre 1 y 1000. Las irradiaciones se han realizado en dos series con fluencias de 37 J/cm^2 y 20 J/cm^2 .

En este trabajo, se considera que el pulido da lugar a una superficie lisa según se observa en las micrografías de emisión de electrones secundarios, cuando la morfología de cristales desaparece. No se han realizado medidas de rugosidad superficial.

En la Figura 4.13 se muestran las imágenes de emisión de electrones secundarios después de distintas irradiaciones. En la primera imagen se observa que la metalización se elimina, sin modificación de la forma original de los cristales. Esto ocurre cuando se aplica un número de pulsos pequeño, entre 5 y 20 pulsos dependiendo del valor de la fluencia. En la Figura 4.13b, se observa que aumentando el número de pulsos la topografía de los granos se redondea, hasta alcanzar el estado de planarización que se observa en la Figura 4.13c. Esta superficie suave se obtiene después de irradiar con

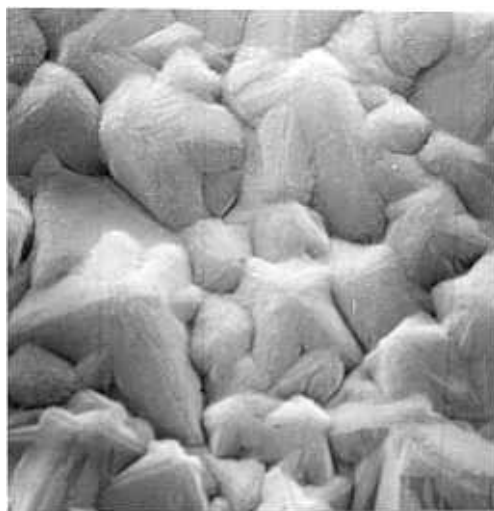
50 pulsos para el valor mayor de la fluencia, y con 500 pulsos para la serie en la que la fluencia es menor. Aumentando el número de pulsos después de obtener una superficie lisa, se aumenta considerablemente la ablación de material.

En la Figura 4.14 se muestran los espectros de CL de la muestra sin tratar, junto con los obtenidos a 220 K, después de irradiar con 1, 50, y 500 pulsos respectivamente y una fluencia de 20 J/cm². La evolución espectral registrada en las zonas irradiadas con 37 J/cm² es cualitativamente la misma, teniendo en cuenta que se necesita menor número de pulsos para producir efectos idénticos.

Asimismo, se ha encontrado que la intensidad de la CL varía con el número de pulsos, como se muestra en la Figura 4.15. La evolución de la CL total con el número de pulsos es cualitativamente similar en ambas series de irradiaciones. La comparación con las imágenes de emisión de electrones secundarios, muestra que el máximo de CL corresponde con la eliminación de la capa metálica que recubría la muestra y la modificación de la topografía de los cristales, que se redondean suavemente. El mínimo sin embargo se corresponde con un alto grado de planarización, como el mostrado en la Figura 4.13c.



(a) 75 μ m



(b) 75 μ m



(c) $75\mu m$

Figura 4.13: Imagen de emisión de electrones secundarios de una muestra después de irradiar con (a) 1, (b) 20, y (c) 500 pulsos a una fluencia de 20 J/cm^2 .

4.2 Discusión

4.2.1 Efecto del corte por láser

Para el desarrollo de muchas de las aplicaciones potenciales de las láminas de diamante se necesita conseguir películas de superficies lisas, sin rugosidad. Este es el caso de la mayoría de las aplicaciones ópticas y de la microelectrónica en las que se precisa de láminas de diamante para fabricar multicapas y otras heteroestructuras.

Uno de los métodos para obtener estas superficies es la irradiación con láser [150,151,152]. La ablación de material se consigue irradiando con láseres que o bien tienen una energía superior al intervalo de energía prohibida del diamante (5.5 eV), lo que produce absorción de la luz del láser por el diamante directamente; o bien utilizando láseres de energías inferiores a

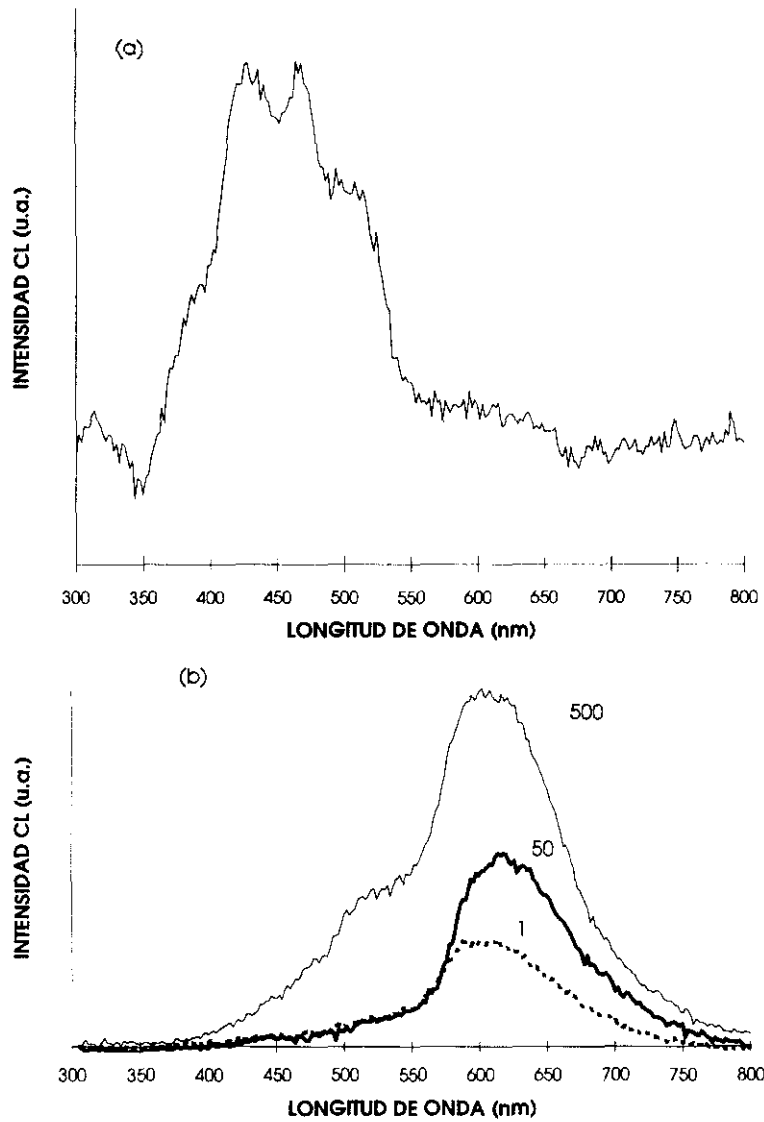


Figura 4.14: Espectros de CL de (a) muestra sin tratar, (b) de muestra irradiada con 20 J/cm^2 después de 1, 50, y 500 pulsos.

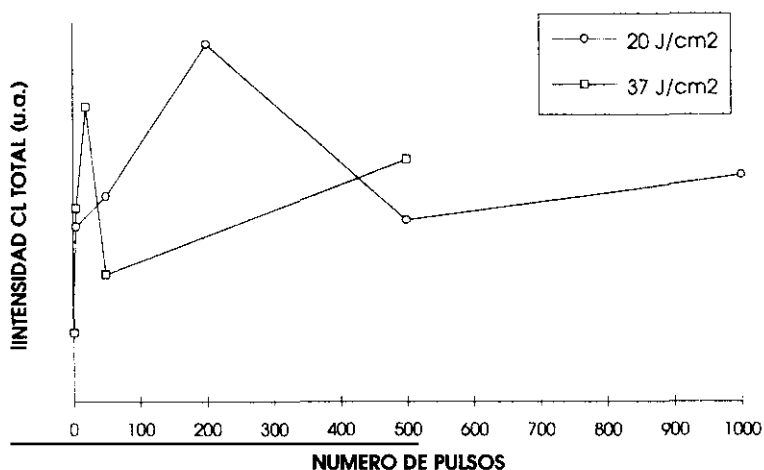


Figura 4.15: Evolución de la intensidad de CL total con el número de pulsos, para ambas series de irradiaciones.

5.5 eV aprovechándose la existencia de absorción por impurezas.

La absorción por impurezas se realiza en el rango visible e infrarrojo. Sin embargo, Ageev [150] ha comprobado que la irradiación con láseres en el rango infrarrojo da lugar a un primer estadio en el que se produce grafitización de la superficie cuando se irradia con una densidad de energía por encima de los 18 J/cm^2 , que es seguida por la fragmentación de la lámina. Este valor de densidad de energía mínima para el cual se obtiene grafitización es independiente de la morfología de la lámina y del tipo de substrato sobre el que haya sido crecida, y se ha medido para un láser de CO_2 que opera a una longitud de onda de $10.6 \mu\text{m}$. Durante la irradiación de láminas con este láser, se han eliminado tan sólo algunos vértices de cristales individuales, antes de que la película se fragmentara, lo que demuestra la no idoneidad de la irradiación en este rango para obtener láminas con superficies lisas.

Por otro lado, la irradiación de las láminas CVD produce la formación de una capa de grafito sobre la superficie que favorece la absorción de la energía del láser en los pulsos siguientes. En el trabajo pionero de Ageev [150], se sugiere un modelo en dos etapas que describe la interacción entre el láser y las láminas de diamante. Según este modelo, en una primera etapa se produce la grafitización de la superficie del diamante, mientras que en una segunda etapa esta capa de grafito es eliminada por los pulsos siguientes a la vez que se forma una nueva capa en la superficie. De esta manera, se produce ablación de material de la lámina y la formación de una capa de grafito remanente. Esta capa de grafito, resulta útil, ya que puede ser utilizada como contacto eléctrico sobre la superficie de diamante, debido a su carácter conductor [150,151]. Esta capa, según Ageev, se puede eliminar mediante ataque químico, mientras que Bögli [151] sostiene que después de eliminar el grafito con un recocido a 500°C, la superficie aún mantiene su carácter conductor. A partir de medidas de conductividad, se obtienen valores del grosor de la capa de grafito de cientos de nm. La capa conductora remanente después del ataque químico tendría unas decenas de nm de grosor, si se le asigna la conductividad del grafito [151].

El efecto de la irradiación láser sobre láminas de diamante se ha estudiado a través de la modificación de algunas de sus propiedades. Entre otras, se han medido las variaciones de conductividad eléctrica, o de transmisión en el rango infrarrojo [151,153,154]. Ambas propiedades se favorecen después de un tratamiento de pulido mediante irradiación láser. Sin embargo, el cambio en la estructura de defectos de las láminas, que caracteriza el alcance del daño producido por la irradiación, no ha sido estudiado. En este sentido, la caracterización por medio de la catodoluminiscencia de láminas que han

sufrido un tratamiento de irradiación láser, resulta muy apropiado a la vez que interesante.

La presencia de grafito en la zona irradiada de la muestra estudiada, concuerda con la formación de grafito durante la irradiación con láser, que se ha descrito a menudo en la literatura [150,151,152,153,154,155]. El grosor de esta capa superficial es de aproximadamente 150-200 nm. Como la señal de CL en el SEM emerge de una región que se extiende al menos a 2 μm de profundidad, los espectros de CL nos aportan información sobre el diamante que se encuentra inmediatamente debajo de la capa de grafito. Esta capa absorbe parte de la radiación emitida, disminuyendo la intensidad total del espectro. En la Figura 4.8 se observa que en las zonas que han sufrido daño por irradiación la intensidad total de CL es menor que en el resto, exceptuando una franja estrecha situada exactamente en el corte que presenta una intensidad muy alta de CL. En esta franja es donde se ha alcanzado un valor mayor de la temperatura de la lámina durante el proceso de irradiación. Muy probablemente la alta emisión de CL en el corte, se debe a que parte de la capa superficial de grafito se ha sublimado, a lo que se añaden los cambios estructurales que la irradiación ha producido en el diamante en esa zona. El efecto de la irradiación sobre la estructura de defectos del diamante es equiparable al de un recocido, a excepción de la ablación de material provocada por la irradiación. El recocido de la lámina durante el proceso de corte es producido por las temperaturas que se alcanzan al irradiar.

EL grosor de la capa de grafito en esa zona no se ha medido, pero en las imágenes de CL de la Figura 4.7 se observa claramente que la emisión emerge de debajo de la estructura granular superficial. Esto nos lleva a

sugerir, basándonos en los espectros Raman y en las fotos de CL, que el material que forma la superficie de esta zona es grafito, que no presenta emisión propia y que absorbe la emisión generada en el diamante que se encuentra inmediatamente debajo. De modo que en esta franja la emisión emerge en las zonas libres de estructura granular, que se encuentran distribuidas irregularmente entre esta última, como puede observarse en la Figura 4.7a.

Por otro lado, los cambios estructurales provocados por la irradiación en el diamante son los responsables tanto de la intensidad de la CL en esta franja, como de su distribución espectral. En el espectro de la Figura 4.9 se observa que en esta región dominan el espectro dos bandas centradas hacia 515 nm y 575 nm, en lugar de la emisión en la región azul propia del resto de la muestra (Figura 4.10). Las emisiones de estas bandas en el rango verde se han descrito en las secciones anteriores, siendo atribuidas a la emisión proveniente de complejos formados por átomos de nitrógeno y vacantes [94]. En el trabajo de Davies y Collins [93] se afirma que cuando una lámina de diamante se somete a un recocido, las vacantes migran y son atrapadas en complejos de nitrógeno, lo que favore la formación de los centros responsables de la emisión en esta zona. Por otro lado, la desaparición de la banda azul en el espectro puede ser debida a dos efectos: parte de las dislocaciones responsables de esta emisión se han eliminado con el recocido producido al irradiar, y también puede ocurrir que la intensidad relativa de las bandas verdes es extremadamente alta y enmascara la emisión azul. La temperatura que se alcanza al irradiar es suficiente para sublimar la capa de grafito superficial, cuya T_s es de 3700°C. Esta temperatura es lo suficientemente alta para provocar el desplazamiento y la eliminación consiguiente

de dislocaciones en el diamante y por tanto de la banda azul. Por otro lado, del movimiento no conservativo de las dislocaciones se obtiene una fuente de creación de vacantes, que contribuirían al crecimiento de la banda verde atribuida a complejos de nitrógeno y vacantes.

En el espectro de la Figura 4.9 también se observa un pico de emisión centrado en 736 nm. El origen de esta emisión ha sido discutido en el capítulo anterior, atribuyéndose a un complejo relacionado con la incorporación de silicio en la matriz de diamante. En este caso, la posibilidad de que esta emisión se debiera al centro conocido como GR1, atribuido a la vacante neutra, con emisión en el mismo rango espectral, es eliminada basándonos en dos hechos:

i) Esta emisión se registra tan sólo en los espectros de la zona próxima al corte. En esta zona la ablación de material es considerable, y eso nos permite detectar un centro relacionado con la difusión del silicio del sustrato en la lámina de diamante.

ii) El centro GR1 desaparece al recocer a temperaturas superiores a 800°C [94], que es una temperatura muy baja comparada con la que se alcanza durante la irradiación.

La emisión de las otras regiones de la muestra, cristales, esferas y zona no dañada por irradiación, se conserva de forma cualitativa de unas a otras, con cambios tan solo en la intensidad de la señal, debido a la absorción de la emisión por la capa de grafito en las franjas de cristales y bolas.

Por lo tanto se puede concluir que los cambios estructurales provocados por el corte mediante la irradiación láser en la lámina se restringen a una pequeña franja (500 μm) en el borde del corte, en la que se crean nuevos centros luminiscentes en gran concentración. Las zonas que limitan con el

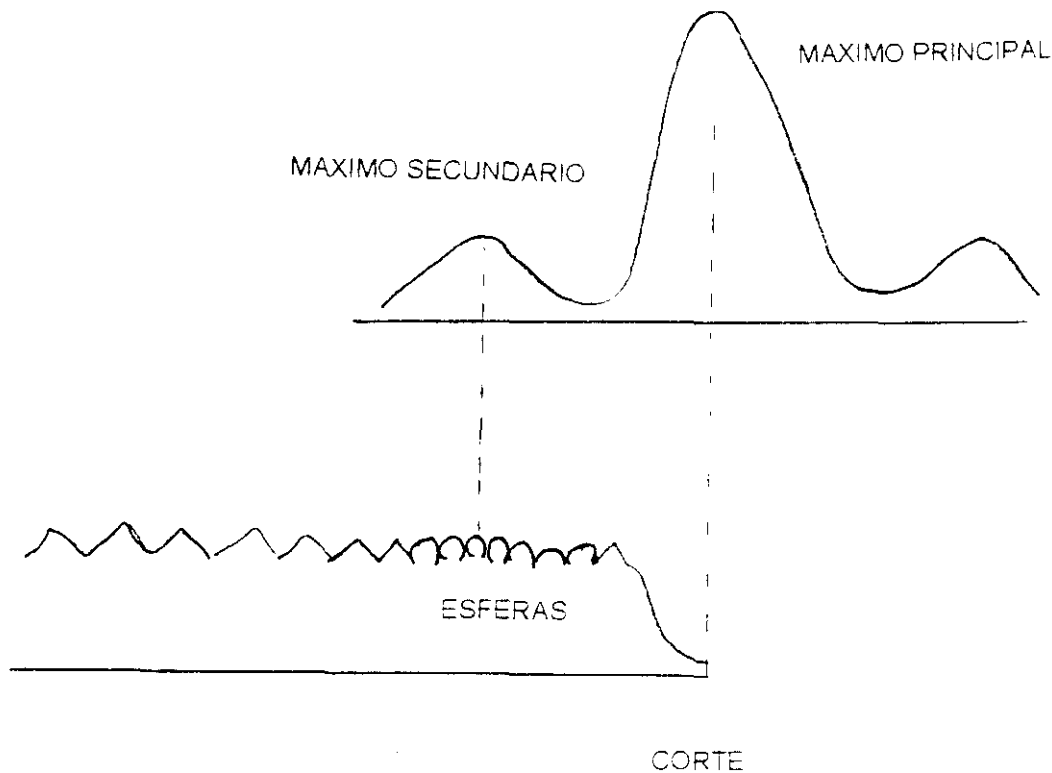


Figura 4.16: Distribución de energía del láser en dirección perpendicular al corte de la lámina. El máximo secundario da lugar a la modificación redondeada de los cristales originales de la lámina.

borde se ven afectadas de manera superficial con la transformación de diamante en una capa fina de grafito. La distribución concreta de morfologías en la zona próxima al corte se debe a la difracción de la luz del láser en la rendija que actúa de máscara. Esto da lugar a la aparición de máximos secundarios en la distribución de energía del láser, como se observa en la Figura 4.16. En la zona de interacción de los máximos secundarios con la muestra la irradiación no resulta tan intensa como la debida al máximo principal que produce el corte, dando lugar a la formación de la franja con esferas. Los cristales situados entre las esferas y el corte se corresponden espacialmente con el valle entre el máximo principal y el secundario, de forma que la irradiación en esta zona es muy ligera y se limita a eliminar la capa de metalización dejando la forma del grano intacta.

4.2.2 Efecto del pulido por laser.

En la sección anterior se ha estudiado el efecto del corte con láser sobre una lámina de diamante. La irradiación con láser provoca cambios en la estructura de defectos de la lámina, induciendo la creación de complejos de nitrógeno y vacantes. En la mayoría de los trabajos publicados sobre el pulido de láminas de diamante con láser, se han utilizado láminas delgadas, de grosores menores que $30\ \mu\text{m}$, que tienen tamaño de grano entre 1 y $5\ \mu\text{m}$ [150,151,152,153,156,157]. El interés del trabajo de investigación expuesto en esta sección radica en la utilización de láminas gruesas que tienen una estructura de granos de hasta $50\ \mu\text{m}$ de tamaño. Estas láminas presentan ventajas respecto a las láminas delgadas, ya que sus propiedades se aproximan a las del diamante monocristalino a medida que se aumenta el grosor de la lámina. Por otra parte, se ha utilizado un láser de excímero con valores de fluencia muy elevados, trabajando en un rango de fluencias no habitual, cuyas posibilidades no se han estudiado con anterioridad.

Este planteamiento nos permite estudiar la interacción láser-diamante comprobando por un lado, la eficiencia del láser de excímero en un rango nuevo de trabajo, y por otra parte se caracteriza el efecto de la irradiación láser en películas gruesas.

Los resultados muestran que el uso de un láser de excímero a $193\ \text{nm}$ operando a un rango de fluencias altas resulta en un pulido efectivo de la superficie rugosa de las láminas de diamante con tamaños de grano grande. Además de suavizar la topografía la irradiación causa algunos cambios estructurales que son detectados mediante la técnica de catodoluminiscencia. Como se muestra en la Figura 4.14 la irradiación con láser modifica el

espectro original compuesto principalmente por emisión en el rango azul, creándose bandas relacionadas con la formación de complejos de nitrógeno y vacantes. En los primeros pulsos se favorece la banda que corresponde a la emisión con línea de fonón cero en 575 nm, mientras que en los espectros registrados después de irradiar con mayor número de pulsos (500 en las Figura 4.14b) aparece emisión hacia 515 nm.

La evolución de la intensidad de CL total con el número de pulsos responde no sólo a los cambios en la estructura de defectos del diamante sino que también es debida a la formación de una capa de grafito superficial y a la variación en la topografía de la lámina. En particular, durante los primeros pulsos se elimina la capa de oro que recubre la lámina, sin modificación aparente de los cristales de diamante, dando lugar al aumento de la CL detectada. En los siguientes pulsos concurren procesos competitivos que influyen claramente la absorción de la CL. Estos son la formación de una capa superficial de grafito y la planarización o suavizado de la topografía. La formación de grafito favorece la absorción de la energía del láser, en comparación con la absorción que correspondería a una capa de diamante. Esto resulta en un proceso dinámico en el que se crea una capa de grafito, se sublima y se crea otra nueva, favoreciéndose la planarización de la superficie. Por otro lado, es conocido que la absorción es mayor en las zonas que presentan relieve de la superficie, como son los vértices y aristas de los cristales, que se erosionan con mayor rapidez que el resto del grano. A medida que se va obteniendo una superficie sin relieves acentuados, la velocidad de ablación de material disminuye, y el proceso de pulido se ralentiza. A su vez, la estructura de defectos de la lámina de diamante se ve afectada por el recocido inducido por la irradiación, que da lugar a la creación de mayor

número de centros. Al comparar las imágenes de secundarios con la señal de CL se observa que la intensidad de CL tiende a estabilizarse cuando se consigue una superficie lisa.

Comparando la evolución de la intensidad de CL con el número de pulsos para las dos series de irradiaciones, se observa que el efecto de la irradiación no es inversamente proporcional a la fluencia. Los valores de la fluencia utilizados guardan una proporción de aproximadamente 1:2 (20:37 J/cm²), mientras que el número de pulsos necesarios para obtener el mínimo de CL, que indica que se ha alcanzado un cierto grado de planarización según lo observado en las imágenes de emisión de electrones secundarios, guardan la proporción de 10:1 (500:50 pulsos). Por tanto, la irradiación láser induce un proceso en el que las dosis no tienen efectos acumulativos, siendo imposible definir una energía o dosis necesaria para obtener la planarización de una lámina. La energía total empleada en el suavizado de la topografía depende del valor de la fluencia del haz láser cuando se trabaja en un rango de fluencias altas.

La utilización de la máscara para seleccionar las zonas a irradiar, produce como ya se ha visto en la sección anterior, la modificación del área próxima a la irradiación, como se observa en la Figura 4.17.



75 μ m

Figura 4.17: Efecto debido a la utilización de la máscara en la superficie del diamante.

CAPITULO 5

El mecanismo de conducción eléctrica junto con el de ruptura dieléctrica de láminas de diamante se estudia profusamente debido a aplicaciones potenciales de las láminas en el campo de la electrónica. Algunas técnicas son capaces de proporcionar información con resolución espacial sobre propiedades eléctricas de las láminas, por lo que resultan muy apropiadas para estudiar el mecanismo de conducción eléctrica. Este es el caso de la corriente inducida por el haz de electrones así como de la electroluminiscencia en el microscopio de emisión.

Estas técnicas se han utilizado con mucha frecuencia en el estudio de materiales semiconductores, y han sido poco explotadas en la caracterización de láminas dieléctricas.

La microscopía de emisión consiste básicamente en formar imágenes a partir de la señal de electroluminiscencia emitida por las láminas, y se ha utilizado frecuentemente en problemas relacionados con el control de calidad de circuitos integrados. Los resultados que presentamos en este capítulo se refieren a nuestras medidas EBIC y de microscopía de emisión de láminas de diamante. Esta última técnica no se ha utilizado con anterioridad, según nuestra información, en el estudio de láminas de diamante por lo que analizamos aquí sus posibilidades en este material. Por lo que respecta al EBIC, si bien hay algunos trabajos previos sobre láminas de diamante, la configuración utilizada aquí -por ejemplo EBIC remoto- y la orientación cristalográfica de nuestras muestras nos ha permitido determinar de forma muy clara la utilidad del EBIC en el estudio de problemas de conducción eléctrica de las láminas a nivel local.

Capítulo 5

ESTUDIO DE LA CONDUCCIÓN ELECTRÓNICA DE LAMINAS CVD MEDIANTE ELECTROLUMINISCENCIA Y EBIC

5.1 Medidas de electroluminiscencia y EBIC en láminas delgadas.

5.1.1 Resultados en láminas delgadas

Electroluminiscencia

Para realizar esta investigación, se han utilizado muestras policristalinas de diamante de 8 μm de grosor, que conservan los substratos de silicio dopado con boro con orientación (100), sobre los que han sido crecidas.

Una de las muestras se ha crecido de forma que no presenta orientación cristalina preferente, sino una distribución relativamente homogénea de las

distintas caras cristalinas. En adelante nos referiremos a esta muestra como muestra homogénea. La otra muestra sin embargo, se ha crecido siguiendo un procedimiento que favorece el crecimiento heteroepitaxial [158]. Nos referiremos a esta muestra como muestra epitaxial a lo largo del capítulo.

Los parámetros de crecimiento de esta serie se encuentran enumerados en la Tabla 2.2 bajo el epígrafe de serie Augsburg. La aplicación de una polarización al substrato favorece el crecimiento epitaxial en una primera etapa del crecimiento. Este proceso inicial es seguido de un crecimiento orientado de la lámina que mejora el grado de epitaxia [158]. El grado de epitaxia alcanzado en estas láminas se ha medido con difracción de rayos X en la Universidad de Augsburg, resultando la desviación entre el substrato de silicio y la lámina de diamante de unos 12° [127].

Ambas láminas muestran baja conductividad en volumen ($\leq 10^{-11} \text{ } (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$), pero alta conductividad superficial. Para evitar que durante las medidas la corriente fluya a lo largo de la superficie y no a través del volumen del material, se han recocido las muestras en aire durante 15 minutos a 500°C . Este tratamiento aumenta la resistencia superficial de las láminas alrededor de cuatro órdenes de magnitud [159]. Posteriormente se ha depositado mediante pulverización catódica un contacto formado por 10 nm de Ti y 15 nm de Au, que tiene características ohmicas sin necesidad de recocerlo [160].

Para realizar las medidas en el microscopio de emisión, se han utilizado dos puntas micrométricas para aplicar voltaje a las muestras. Una de estas puntas se ha colocado sobre el contacto fabricado en la superficie de las láminas, mientras que la segunda contacta directamente el substrato de silicio, como se observa en la Figura 5.1. A la estructura formada por el

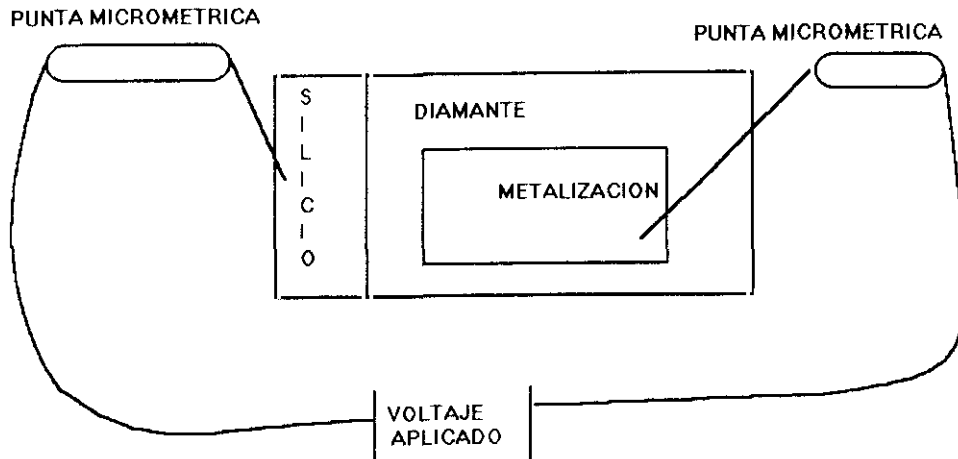
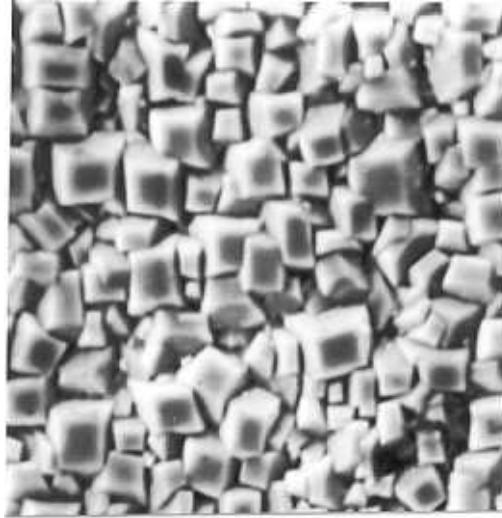


Figura 5.1: Esquema experimental de los contactos utilizados en las medidas de EL.

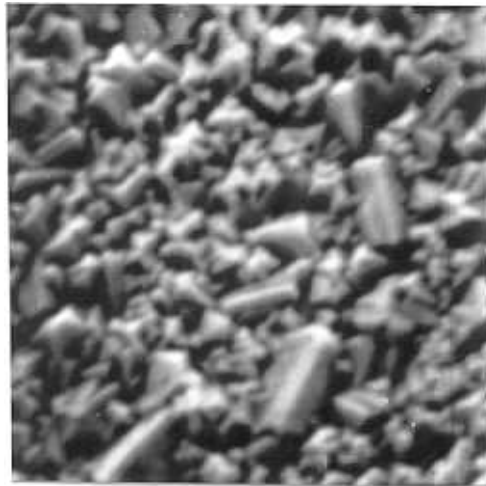
substrato, la muestra y la metalización, se le ha aplicado tanto polarización directa como inversa, hasta que se detectaba señal electroluminiscente. Las medidas fueron realizadas a presión atmosférica y a temperatura ambiente. Utilizando las facilidades del microscopio de emisión descritas en el capítulo de técnicas experimentales, se registraron imágenes y espectros de electroluminiscencia de ambas muestras.

Las imágenes de electrones secundarios de las muestras epitaxial y homogénea se muestran en la Figura 5.2.

Las imágenes de EL fueron obtenidas para voltajes que eran típicamente de 50 V para la muestra homogénea y de 250 V para la muestra epitaxial. No se observó diferencia en la distribución de la luminiscencia en las muestras al aplicar voltajes positivos o negativos a la estructura. Por esta razón se presentan en la Figura 5.3 las imágenes de EL de ambas muestras, que



(a) $6\mu m$



(b) $6\mu m$

Figura 5.2: Imágenes de electrones secundarios de (a) muestra epitaxial y (b) muestra homogénea.

han sido obtenidas con el sustrato de silicio polarizado positivamente. En estas imágenes se observa que en la muestra homogénea sólo se detecta señal de electroluminiscencia en puntos localizados, mientras que en la muestra epitaxial la luminiscencia se genera en toda el área que está cubierta por la metalización.

Los espectros de EL se registraron en distintos puntos de la muestra epitaxial, así como en los puntos luminiscentes de la muestra homogénea. Los espectros de la muestra homogénea se han registrado en los puntos de emisión aislados, exceptuando el punto de contacto entre la punta micrométrica y la superficie de la muestra, que presenta una emisión muy débil de la que no ha sido posible registrar espectros reproducibles. En la Figura 5.4 se muestran los espectros típicos de ambas muestras que presentan características comunes. Se observa una banda de emisión bastante ancha entre 450 nm y 750 nm, que presenta en la mayoría de los casos el máximo hacia 650 nm con un hombro o emisión más débil hacia 500 nm. Por encima de 750 nm la intensidad de la emisión aumenta y el espectro muestra un hombro hacia 850 nm. En la muestra homogénea esta banda hacia el infrarrojo se caracteriza por tener una intensidad relativa mayor que en el caso de la muestra epitaxial. Como se ha detallado en la descripción del método experimental los espectros de EL se han obtenido midiendo la intensidad de emisión a través de distintos filtros. Por este motivo, la apariencia y la precisión de los espectros de EL difiere de la de los espectros de PL y CL que se presentan en otras partes de esta memoria y que se han obtenido utilizando monocromadores, lo que proporciona una información mucho más precisa.

Las medidas eléctricas realizadas por el grupo de la Universidad de Augs-

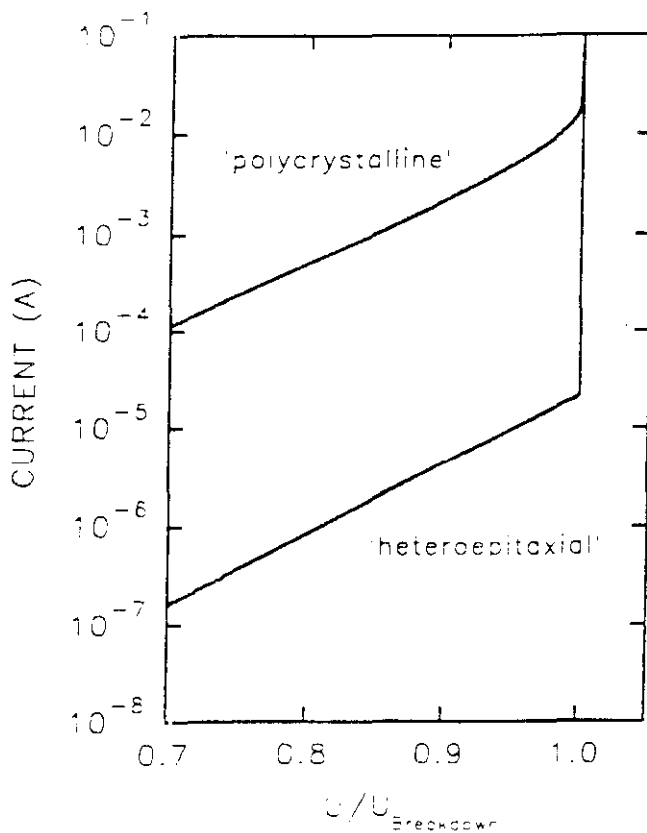
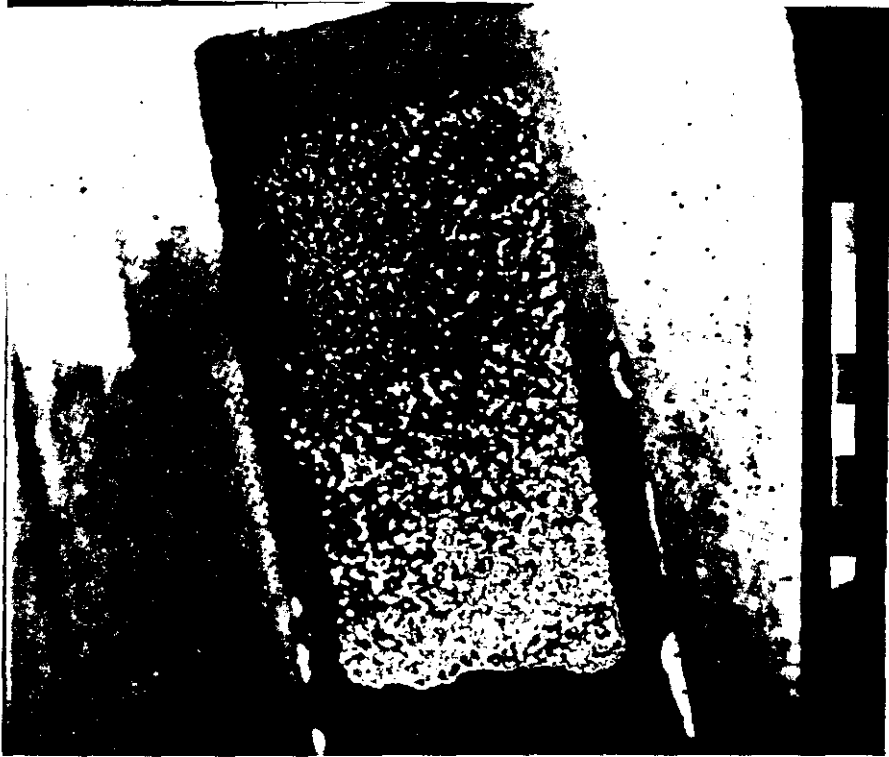


Figura 5.5: Características I-V de las muestras epitaxiales y homogéneas. (De la referencia 159).



(a) $4mm$



(b) $1mm$

Figura 5.3: Imágenes de FI. de (a) muestra epitaxial y (b) muestra homogénea.

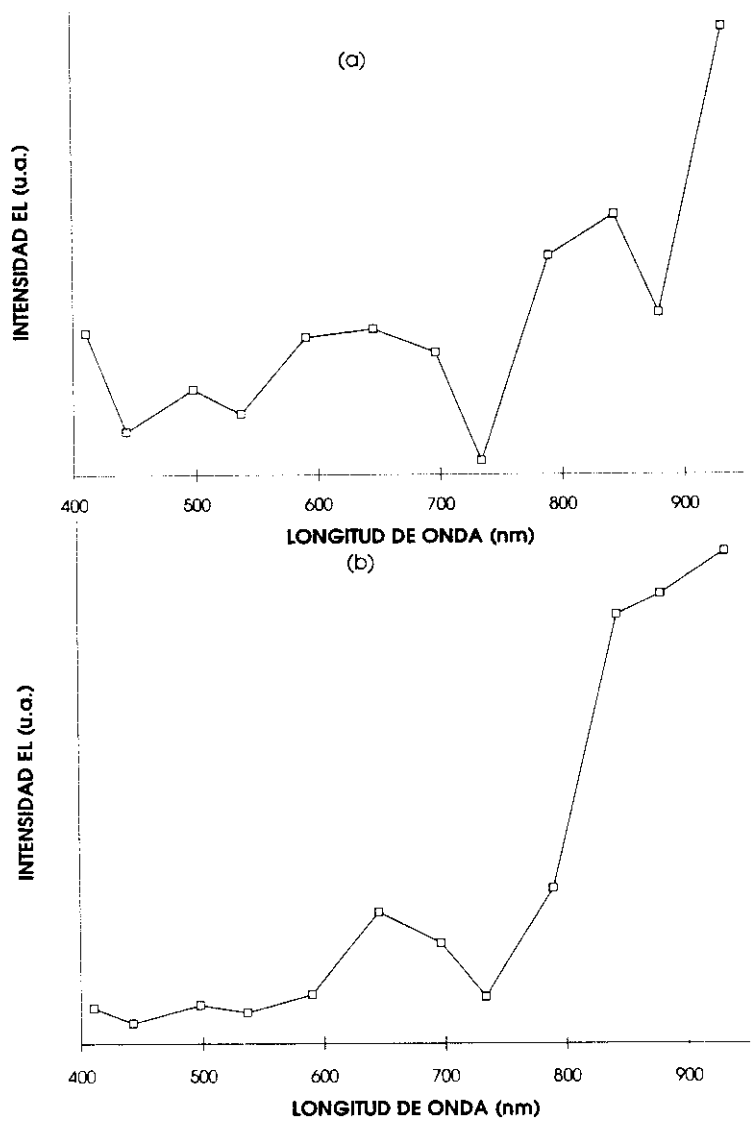


Figura 5.4: Espectros de EL de (a) muestra epitaxial y (b) muestra homogénea.

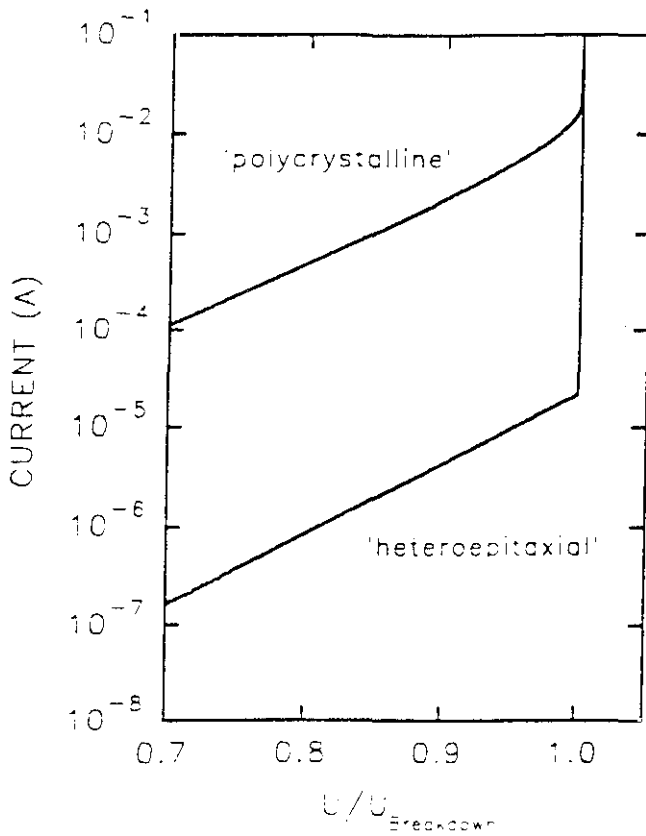


Figura 5.5: Características I-V de las muestras epitaxiales y homogéneas. (De la referencia 159).

burg, nos muestran que la resistividad de la muestra homogénea es menor que la de la epitaxial (Figura 5.5).

En la Figura 5.6 se muestran los espectros de microRaman que presentan las muestras epitaxiales y homogéneas. Como se observa en esta figura, las muestras de tipo epitaxial contienen una proporción de fases gráficas muy reducida ya que la intensidad de la banda Raman centrada sobre 1500cm^{-1} es muy débil en comparación con la intensidad de la banda asociada al diamante. Estas láminas son por tanto, de mayor calidad que las de crecimiento homogéneo.

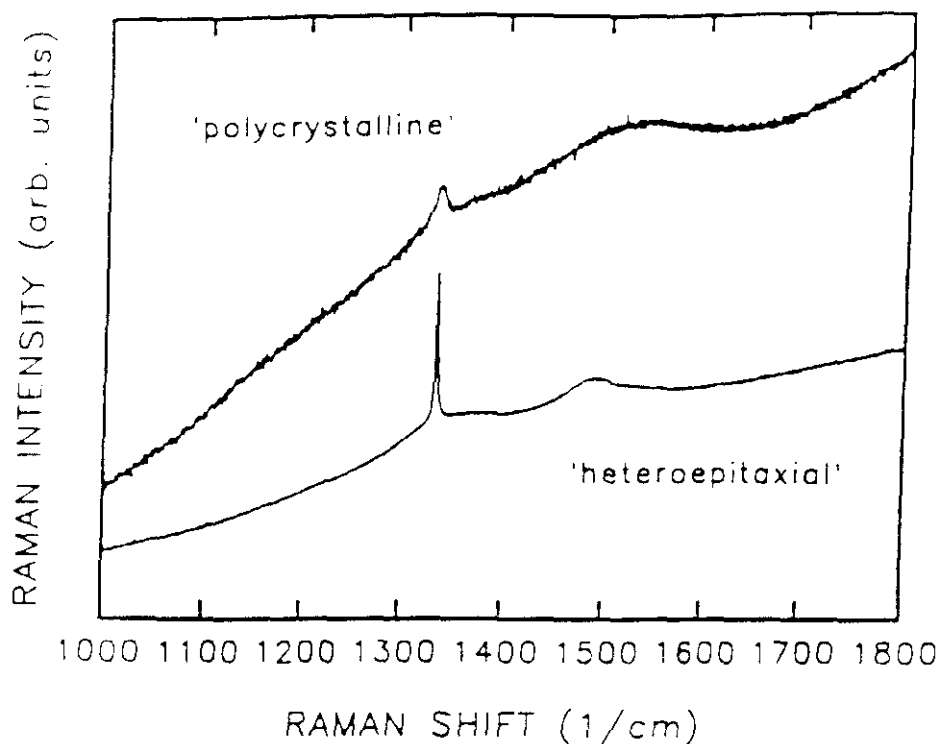


Figura 5.6: Espectros de microRaman de la muestra epitaxial y la muestra homogénea. (De la referencia 159).

Medidas de EBIC

En esta sección hemos aplicado la técnica de caracterización EBIC a las láminas delgadas utilizadas en las medidas de la sección anterior. Las muestras son por tanto, dos láminas de diamante de $8\mu m$ de espesor. Una de ellas ha seguido un crecimiento epitaxial y la otra no muestra orientación preferente alguna.

Para realizar las medidas EBIC hemos utilizado dos configuraciones de contactos distintas, que se muestran en la Figura 5.7. Los contactos estaban formados por pintura de plata e hilos de oro. Uno de ellos se realizó sobre la superficie metalizada de las muestras, siendo común a las dos configuraciones utilizadas. El segundo contacto se realizó de la misma manera sobre el sustrato de silicio, para la primera configuración, y sobre la zona

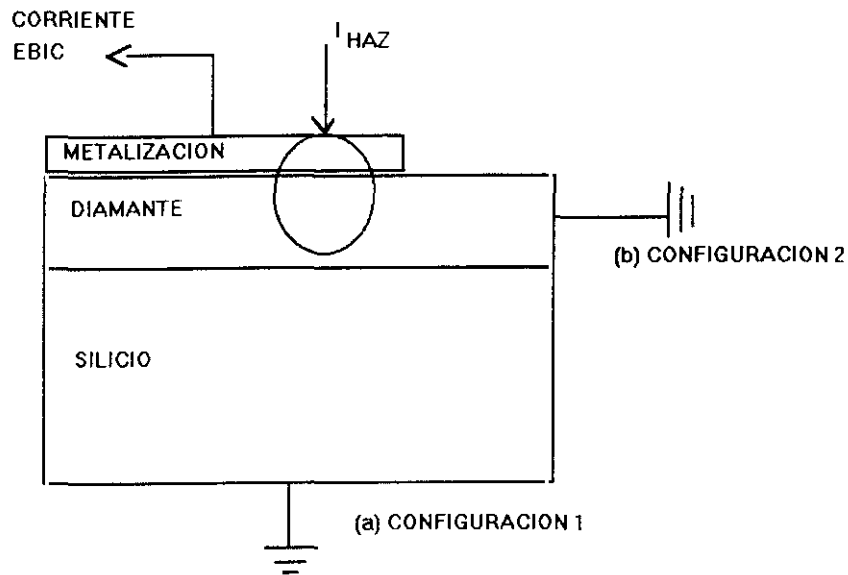


Figura 5.7: (a) Primera configuración de contactos y (b) segunda configuración.

de diamante sin metalizar, para la segunda configuración.

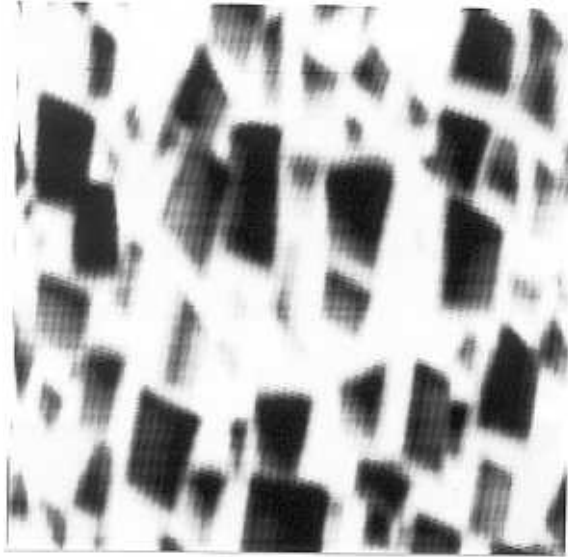
Las medidas se realizaron a temperatura ambiente. Durante las medidas el haz de electrones barre regiones de la lámina de diamante que se encuentran metalizadas, cerca del primer contacto.

En la Figura 5.8 se muestran las imágenes de corriente inducida por el haz de electrones o EBIC que corresponden a la muestras epitaxial y homogénea, registradas para la primera configuración de contactos. La metalización depositada sobre la superficie de la lámina actúa como una barrera de potencial que separa los portadores generados por el haz de electrones. El contraste brillante es debido a que los portadores son recogidos de forma eficiente por esta barrera, mientras que las zonas que muestran un contraste oscuro son regiones en las que existe recombinación de portadores, disminuyendo de ese modo la corriente de recogida de carga. Según

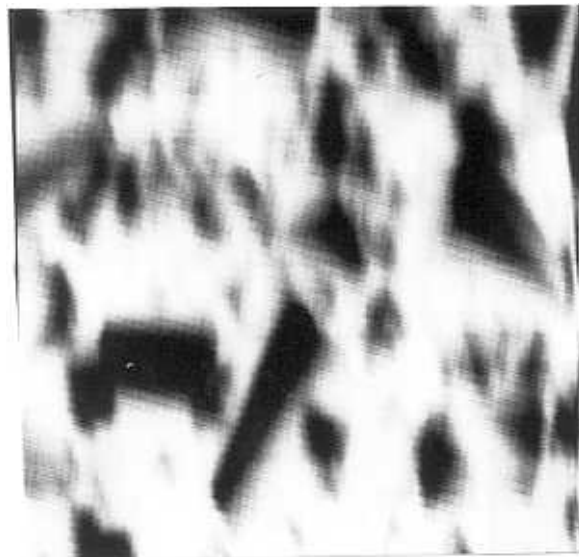
puede observarse en estas imágenes, en la muestra epitaxial las caras cristalográficas (100) muestran un contraste oscuro. En la muestra homogénea la correspondencia entre zonas oscuras y brillantes con ciertas caras cristalográficas no es tan evidente ya que es difícil identificar las caras a partir de la morfología, siendo así que algunas caras sin determinar aparecen brillantes y otras oscuras, aunque sí se identifican las zonas intergranulares con un contraste brillante en la imagen de EBIC.

En la Figura 5.9 se muestran las imágenes de CL de la muestra epitaxial y homogénea. Las zonas brillantes de la imagen de CL de la muestra epitaxial se corresponden claramente con las caras cristalográficas (100).

En las imágenes de la Figura 5.10 se muestra el contraste de EBIC obtenido para la segunda configuración de los contactos.

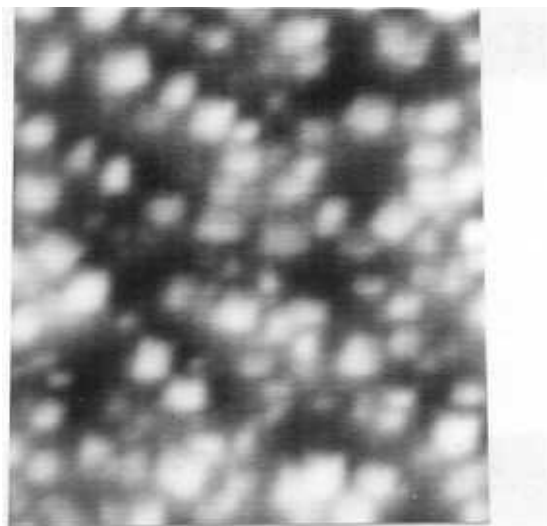


(a) $3\mu m$



(b) $3\mu m$

Figura 5.8: Imágenes de EBIC de (a) muestra epitaxial y (b) muestra homogénea obtenidas con la primera configuración de contactos metalización-silicio.



(a) $5\mu m$

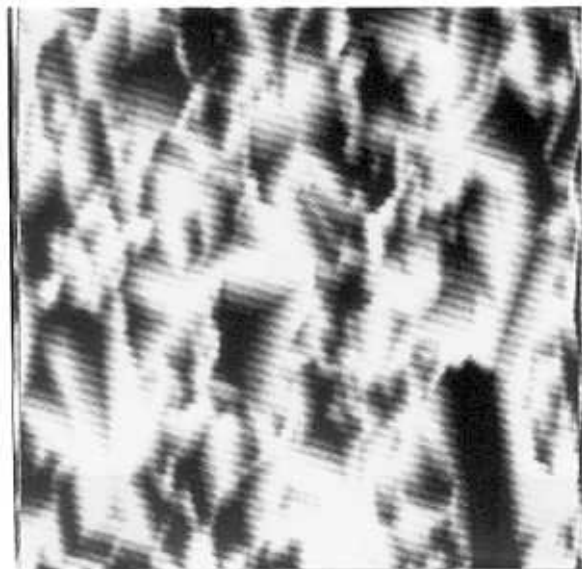


(b) $3\mu m$

Figura 5.9: Imágenes de CL de (a) muestra epitaxial y (b) muestra homogénea.



(a) $1\mu m$



(b) $3\mu m$

Figura 5.10: Imágenes de EBIC de (a) muestra epitaxial y (b) muestra homogénea obtenidas con la segunda configuración de contactos metalización-diamante.

Medidas de REBIC

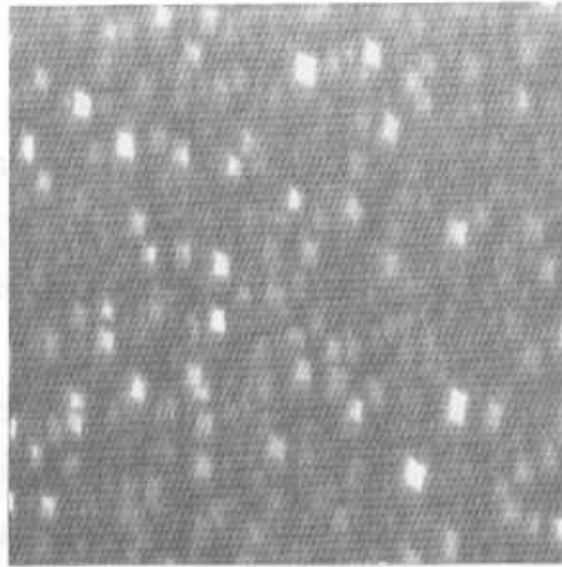
El esquema experimental de contactos utilizados en esta sección es el mismo que el de la sección anterior. La única diferencia en la realización de las medidas EBIC y REBIC es la región que barre el haz de electrones sobre la muestra. En el caso de las medidas REBIC el haz barre regiones de la lámina de diamante no metalizadas. Al igual que en la sección anterior hemos optado por medir con las dos configuraciones de contactos de la Figura 5.7. Como en el caso anterior las medidas se han realizado sobre las mismas láminas delgadas que denominamos epitaxial y homogénea.

Las imágenes de la Figura 5.11 se han recogido, por tanto, de la zona no metalizada de la lámina, para la primera configuración de contactos, mientras que las imágenes de la Figura 5.12 corresponden a medidas con la segunda configuración de contactos.

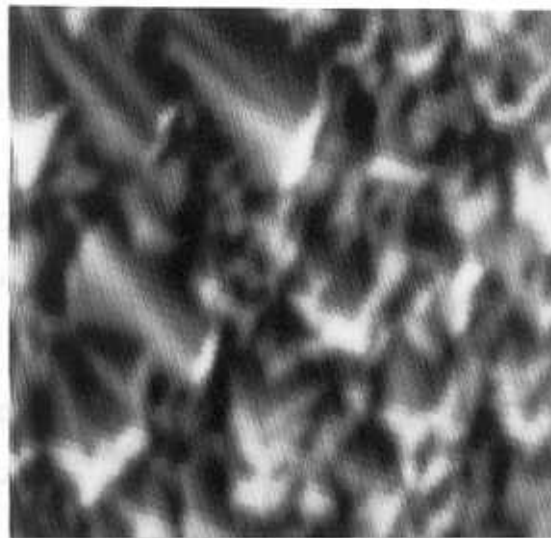
En la imagen de REBIC de la muestra epitaxial de la Figura 5.11 se observa que las caras cristalográficas con orientación (100) son brillantes. La identificación de las áreas brillantes correspondientes a la imagen de REBIC de la muestra homogénea resulta difícil debido a la complicada morfología que presenta su superficie.

En las imágenes de la Figura 5.12 se observa, sin embargo, otro tipo de contraste de REBIC tanto para la muestra epitaxial como para la homogénea. En la imagen que corresponde a la muestra epitaxial tenemos un contraste que denominaremos de tipo blanco-negro, que aparece frecuentemente en las medidas de REBIC de diversos materiales [164].

La muestra homogénea tiene asociado un contraste más acusado que para la primera configuración de contactos. En este caso se distinguen algunos

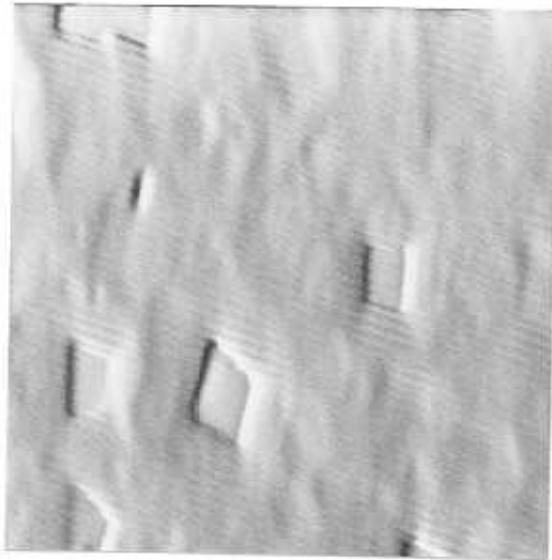


(a) $10\mu m$

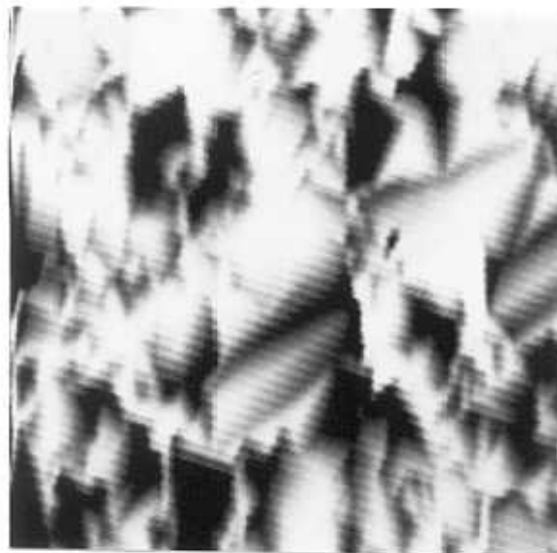


(b) $3\mu m$

Figura 5.11: Imágenes de REBIC de (a) muestra epitaxial y (b) muestra homogénea obtenidas para la configuración de contactos metalización-silicio.



(a) $1\mu m$



(b) $3\mu m$

Figura 5.12: Imágenes de REBIC de (a) muestra epitaxial y (b) muestra homogénea obtenidas para la configuración de contactos metalización-diamante.

granos oscuros, y zonas intergranulares brillantes.

5.1.2 Discusión

Electroluminiscencia. Efecto de la textura de las láminas

Al aplicar una diferencia de potencial a estas estructura se inyectan portadores en el dieléctrico, que son capaces de excitar centros ópticos dando lugar a la emisión de luminiscencia. El proceso que da lugar a la emisión de electroluminiscencia de las imágenes de la Figura 5.3 se describe en la Figura 5.13. Cuando se polariza positivamente el substrato de silicio tipo p se inyectan huecos en la lámina de diamante. La barrera de energía de la heterounión entre el diamante y el silicio se supera o bien por túnel o bien por un mecanismo de activación térmica. El campo eléctrico reduce la altura y anchura de esta barrera favoreciendo la inyección de huecos en el diamante. Estos portadores son acelerados por efecto del campo eléctrico de manera que aquellos que ganan la energía suficiente son capaces de excitar centros ópticos durante su recorrido libre, dando lugar a la emisión de electroluminiscencia procedente de la estructura. Debido a este proceso de generación la señal de electroluminiscencia tiene relación con el camino de conducción eléctrica a través de la estructura formada por el substrato de silicio, la lámina de diamante y la metalización [9]. De acuerdo con esto, la imagen de electroluminiscencia nos ofrece una visualización del camino de conducción eléctrica en la heteroestructura. Ahora bien, las imágenes de EL de ambas muestras son diferentes. En la muestra homogénea tan solo existen algunos puntos en los que se da emisión de electroluminiscencia de forma aislada, mientras que en la muestra epitaxial la emisión resulta uniforme a la escala de observación en toda el área metalizada. Podemos deducir de estas medidas que la conducción a la escala de observación es

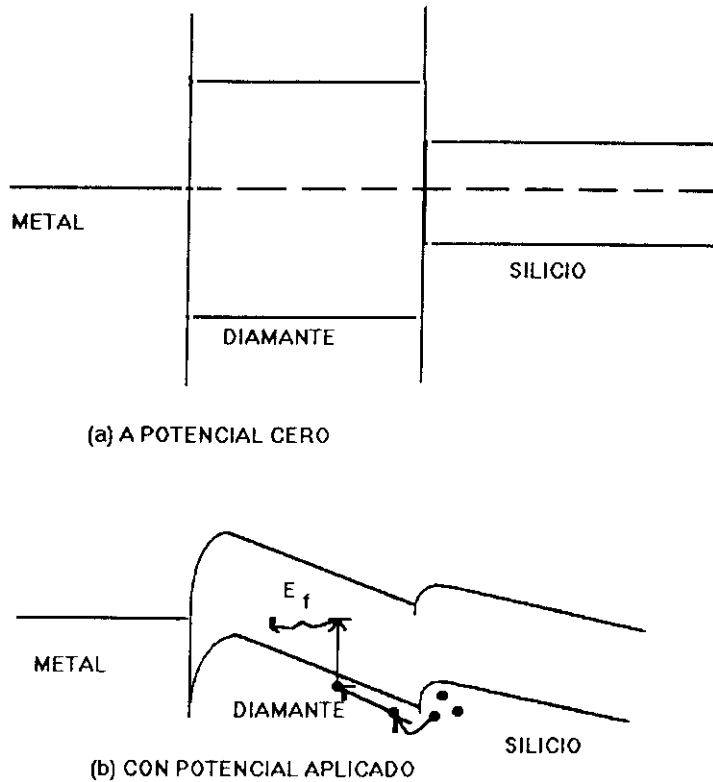


Figura 5.13: Mecanismo de generación de electroluminiscencia.

uniforme en la muestra epitaxial. La interpretación en estos términos de las imágenes de EL de la muestra homogénea resulta problemática. Si bien es cierto que a la misma escala de observación que para la muestra epitaxial la emisión de EL es claramente no uniforme, no podemos deducir que la conducción no es uniforme a través de esta estructura, puesto que puede existir conducción eléctrica sin emisión de electroluminiscencia.

Estas diferencias entre las imágenes de EL denotan que el mecanismo de conducción eléctrica no es común para ambas muestras. Mientras que en la estructura que contiene la muestra epitaxial la conducción da lugar a la emisión de electroluminiscencia, en la que contiene la muestra que no presenta ninguna orientación preferente la conducción da lugar a emisión espacialmente localizada en puntos aislados.

La resolución espacial de las imágenes en el microscopio de emisión no es

suficiente para estudiar en detalle de que defectos procede la emisión de electroluminiscencia y dónde se encuentran localizados (caras cristalográficas o regiones intergranulares). Sin embargo, ahora que tenemos evidencia de que el mecanismo de conducción difiere para ambas muestras, podemos completar la caracterización mediante otras técnicas.

En esta estructura que contiene láminas de diamante de $8 \mu\text{m}$ de espesor, los electrodos formados por la metalización y el substrato de silicio dopado tipo p ($0.01\text{-}0.02 \Omega\text{cm}$) sirven para inyectar portadores en el dieléctrico, mientras que el campo eléctrico se encarga de transportarlos a través del mismo. Las láminas de diamante forman la zona activa de este dispositivo que podría encuadrarse en la electrónica de dieléctricos. Ya que las estructuras difieren únicamente en las láminas de diamante, que resultan ser el elemento activo, es razonable atribuir el origen de la emisión electroluminiscente de ambas estructuras precisamente a estas láminas.

Los resultados de las medidas eléctricas están de acuerdo con los distintos valores de potencial aplicado necesarios para obtener electroluminiscencia detectable de las muestras. Así, como en la CL la densidad de excitación y por tanto la intensidad de la emisión está relacionada con la corriente del haz de electrones, que determina el número de pares electrón-hueco que se crean al bombardear, en el caso de la electroluminiscencia la intensidad de corriente que pasa por la estructura determina el nivel de emisión de electroluminiscencia. Niveles de excitación de electroluminiscencia comparables en ambas muestras, se obtienen aplicando potenciales de menor valor en la muestra homogénea (sobre 50 V), que en la epitaxial (sobre 250 V), lo que indica que la primera conduce con más facilidad que la segunda.

Por otra parte, las medidas de microRaman de la Figura 5.6, realiza-

das en ambos tipos de muestras, indican que existe mayor cantidad de fases gráficas en las muestras homogéneas que en las que crecen epitaxialmente. Dado que el grafito es un material que presenta un bajo de resistividad, frente al valor de $10^{16}\Omega\text{cm}$ asociado al diamante, es razonable que las muestras homogéneas conduzcan la corriente eléctrica con mayor facilidad que las epitaxiales, como se deduce de las medidas de caracterización eléctrica y de microscopía de emisión.

Estos resultados nos permiten sugerir que en la conducción eléctrica en láminas de diamante participan dos componentes. Por un lado, la conducción debida a las fases gráficas, y por otro, la conducción debida al diamante. En las muestras homogéneas existe una mayor participación de la primera que en las muestras epitaxiales, lo que explica las diferencias en los valores de la resistividad de cada tipo de lámina. Podríamos explicar esta situación de manera simplificada con el circuito equivalente formado por una resistencia asociada a las fases gráficas y otra asociada al diamante. Las resistencias se encuentran en serie, y el valor de la resistencia de cada tipo se establece en proporción del contenido de grafito y diamante en cada muestra. La resistencia equivalente del circuito o lo que es lo mismo, la de la lámina de diamante, es el resultado de la suma de las resistencias de cada fase. Si la cantidad de fase gráfica aumenta, aumenta el valor de la resistencia asociada al grafito y disminuye el de la asociada al diamante, disminuyendo en total la resistencia de la lámina.

Ahora bien, estas láminas no se diferencian tan sólo por las distintas proporciones de fases gráficas que contienen, sino que además el diamante tiene distinta estructura de defectos en cada lámina, como hemos observado a partir de los espectros de CL de la sección 3.1.2 del capítulo 3, que co-

responden a medidas en estas muestras. En estos espectros se observaba una mayor incorporación de silicio en la matriz de diamante de la lámina epitaxial que en la homogénea. Por lo que la aportación a la conducción eléctrica del diamante es muy probablemente distinta en cada lámina.

El mecanismo de conducción eléctrica a través de láminas de diamante ha sido estudiado por varios autores [6,161,162]. Estos estudios se refieren principalmente a láminas CVD crecidas sin orientación preferente. En estas láminas el flujo de corriente parece ser preferente a través de fases gráficas que se concentran predominantemente en las fronteras de grano. Las características eléctricas DC consisten en una región óhmica para valores bajos del voltaje y una zona altamente no lineal para valores de voltaje aplicado alto. Cuando las láminas no han sufrido ningún tipo de tratamiento, se observa conducción óhmica con un valor de energía de activación pequeño para la conducción a través de las regiones intergranulares que contienen fases no gráficas, así como conducción superficial alta. Al someter la muestra a tratamientos diversos (recocidos en distintas atmósferas y tratamientos de ataque químico), se observa un cambio en los espectros de Raman, que muestran la desaparición de las fases gráficas, a la vez que la medida de la característica eléctrica muestra que la conducción óhmica desaparece y se activa la conducción a través de trampas [161].

Basándonos en estos resultados y en las medidas de electroluminiscencia, Raman y caracterización eléctrica, se deduce que la conducción en la lámina homogénea es preferente a través de las fases gráficas que se agregan en las regiones intergranulares y no da lugar a emisión de electroluminiscencia. Por el contrario, la emisión de electroluminiscencia parece estar asociada a la conducción eléctrica en los granos de láminas epitaxiales que contienen

una proporción pequeña de estas fases.

En los espectros de EL de la muestra epitaxial, domina la emisión roja, análogamente a los espectros de CL que tienen mayor resolución espectral y muestran una emisión dominante hacia 720 nm, asociada a la incorporación de silicio en la matriz de diamante. La emisión de electroluminiscencia asociada a la conducción a través de la muestra homogénea es sin embargo difícil de explicar. La emisión en el punto de contacto entre la punta y la superficie de la lámina, puede ser debido a un recocido local, que produce la eliminación de fases grafiticas, y provoca la conducción local con emisión de electroluminiscencia. Los puntos aislados de emisión, pueden corresponder a zonas no homogéneas de la muestra o bien a antiguos puntos de contacto entre la punta micrométrica y la superficie de la lámina utilizados durante las medidas. Es interesante observar que espectralmente la emisión de estos puntos es muy similar a la detectada de forma uniforme en la lámina epitaxial.

En esta sección ha quedado demostrada la capacidad de la microscopía de emisión para el estudio de la conducción eléctrica en láminas de diamante, y para la visualización de caminos de conducción en general. Sin embargo, para poder obtener un mayor número de conclusiones se necesitaría una mejora del equipo experimental en el sentido de una mayor resolución espacial y espectral.

EBIC. Distribución de zonas de recombinación preferente

La técnica EBIC, que al igual que la CL es otra técnica que se desarrolla en un microscopio electrónico de barrido, se ha utilizado de forma rutinaria en la caracterización de semiconductores pero ha sido aplicada al diamante

en contadas ocasiones [163]. Por tanto, la capacidad del EBIC comparada con la CL en el estudio de las láminas de diamante no está bien establecida. Sin embargo, el EBIC es una técnica muy útil para estudiar procesos de recombinación y propiedades electrónicas con una resolución espacial similar a la de la CL.

Según se deduce de estas medidas en la muestra epitaxial nos encontramos con que las caras cristalográficas con orientación (100) son zonas de recombinación preferente, mientras que en las regiones intergranulares la barrera recoge de forma muy eficiente los portadores. En la muestra homogénea las zonas intergranulares están relativamente libres de centros de recombinación tanto radiativa como no radiativa que compitan con la señal EBIC, y lo mismo ocurre en algunas caras o regiones de los cristales de diamante que muestran una corriente EBIC grande.

La comparación de las imágenes EBIC con las imágenes de CL de la Figura 5.9, muestra que las caras (100) contienen gran cantidad de centros de recombinación radiativos, lo que se manifiesta en la alta señal de CL y baja de EBIC. Como ya se ha visto anteriormente (Capítulo 3–sección 3.1.2) estos centros se corresponden principalmente con la emisión relacionada con la incorporación de silicio en la lámina de diamante (emisión roja), así como con algunos centros relacionados con complejos de nitrógeno y vacantes (emisión verde) y otros agregados en dislocaciones (emisión azul). Los espectros de CL muestran que las zonas de recombinación que se observan en las imágenes de EBIC de la muestra homogénea, son debidos principalmente a complejos de nitrógeno y vacantes y a los centros que producen la emisión de la banda A azul, y en menor medida que en la muestra epitaxial a centros relacionados con la incorporación de silicio durante el crecimiento.

Los resultados de las medidas de EBIC junto con las imágenes y espectros de CL, muestran de nuevo la distinta estructura de defectos que diferencia ambas láminas. Asimismo las medidas Raman expuestas en la sección anterior, muestran que existe en las láminas cierta proporción de fases gráficas. Estas fases suelen concentrarse de forma preferencial en las zonas intergranulares de las láminas, que en las imágenes EBIC aparecen como zonas brillantes en las que no existe apenas recombinación de portadores. Esta observación está en concordancia con los resultados de las medidas de EL ya que se observaba que cuando la conducción eléctrica tiene lugar principalmente a través de estas fases, no iba acompañada de la emisión de luminiscencia.

Además, en las imágenes de EBIC de la muestra epitaxial se observa que las caras (100) son zonas de recombinación preferente, lo que nos indica con toda probabilidad que la emisión de electroluminiscencia detectada en esta muestra tiene su origen en estas caras. Por tanto, a la conducción eléctrica a través de esta lámina contribuye también la conducción a través de los granos de diamante que lleva asociada la emisión de luminiscencia.

El contraste de EBIC para la muestra epitaxial no varía cualitativamente con el cambio de contactos, resultando de nuevo que las caras (100) son las zonas de recombinación preferente. Sin embargo, la señal EBIC de la muestra homogénea sí varía. Cuando el segundo contacto está situado directamente sobre el diamante, las regiones intergranulares son brillantes mientras que los granos aparecen oscuros. En este caso el contraste entre las zonas brillantes y las oscuras no resulta tan acusado como en la muestra epitaxial. Estas observaciones nos indican como cada tipo de contactos modifica la señal EBIC por efecto de la distinta barrera de potencial que se

forma en la unión con el diamante.

Análisis del contraste REBIC en láminas delgadas

La interpretación de las imágenes de REBIC no está exenta de dificultades, ya que esta modalidad de la técnica EBIC que se aplica al estudio de dieléctricos [165], no se ha utilizado tanto como el EBIC, que se ha aplicado sobre todo a la caracterización de semiconductores.

El hecho de que el haz de electrones barra una zona apartada de la barrera de potencial nos da lugar a lo que se conoce como EBIC remoto o REBIC. En esta circunstancia los portadores no son separados en la barrera de potencial que constituía la metalización, ya que se generan en una región lejana separada varios milímetros de la zona metalizada. La señal de corriente inducida es debida básicamente a regiones que presentan distinta conductividad local y defectos estructurales cargados [166].

En el modo de REBIC y debido a la ausencia de una barrera de potencial, se revelan los defectos cargados del material. Estos defectos llevan asociados un campo eléctrico local, que produce una barrera de potencial. Esta barrera separa los portadores que son creados en el entorno del defecto. El contraste blanco–negro, presente en alguna de nuestras imágenes, es propio de este tipo de defectos cuando el campo eléctrico local tiene direcciones opuestas a cada lado del defecto [164] (Figura 5.14a). Que aparezca este tipo de contraste depende, por tanto, de la posición de los contactos y de la orientación del barrido del haz respecto a la barrera del defecto. Variando la geometría en las medidas REBIC, es posible que un contraste de tipo blanco–negro se convierta en blanco o en negro únicamente. De igual modo la aplicación de un voltaje adicional durante las medidas puede invertir los

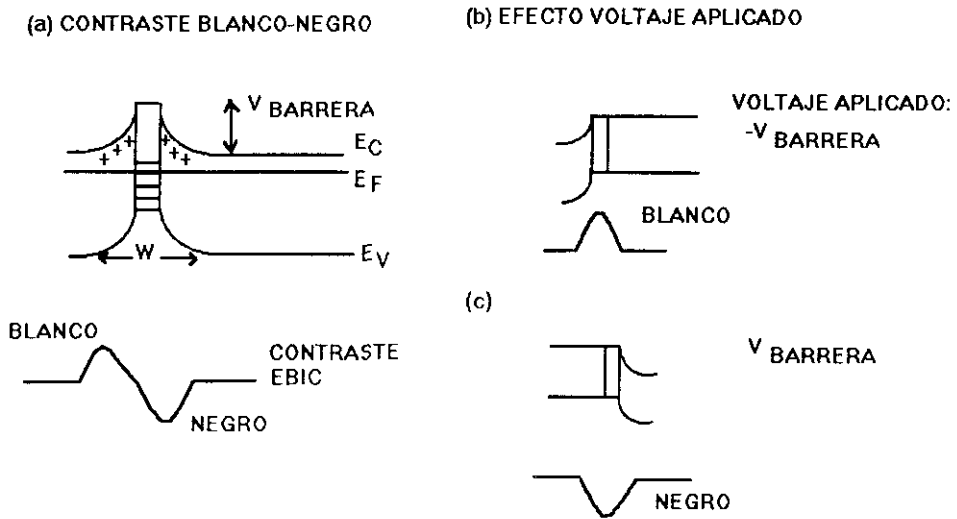


Figura 5.14: (a) Generación del contraste blanco-negro y (b) y (c) efecto del voltaje aplicado en el contraste blanco-negro.

contrastos entre sí, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 5.14b y c.

En nuestro caso para la muestra epitaxial utilizando la primera configuración de contactos no obtenemos contraste blanco-negro, sino que el contraste es blanco limitado a la cara (100). Cuando se contacta directamente el diamante, sí se obtiene contraste blanco-negro, como el descrito anteriormente. Esto indica que en el volumen del cristal de diamante tenemos defectos cargados y que la variación en el contraste es debida a que variamos la geometría de las medidas al modificar los contactos, cambiando la posición relativa de la barrera de potencial respecto a la dirección de movimiento de portadores hacia los contactos.

En las imágenes REBIC de la muestra epitaxial se produce una inversión

clara del contraste de las zonas intergranulares. Para el contacto metalización-diamante estas aparecen brillantes, mientras que con el contacto metalización-silicio permanecen oscuras. El cambio de contactos puede explicar estas modificaciones en el contraste de las fronteras de grano que son zonas eléctricamente activas. Análogamente ocurre con el contraste asociado a algunos granos concretos que son oscuros en las medidas realizadas con la segunda configuración de contactos, mientras que en general resultan brillantes para la primera configuración.

5.2 Medidas de EBIC en láminas gruesas.

5.2.1 Resultados

Medidas de EBIC en la sección transversal

En esta sección hemos utilizado una muestra Norton de $300\ \mu\text{m}$ de espesor, cuya caracterización mediante CL se ha descrito en el capítulo 3, sección 3.1.1. Las medidas de EBIC se han llevado a cabo utilizando la configuración de la Figura 5.15. En esta configuración el haz de electrones barre la sección lateral de la muestra, mientras que los contactos se encuentran en las caras perpendiculares a la sección lateral. Sobre la cara del lado izquierdo de las imágenes, se ha depositado oro que forma una barrera de potencial en su unión con el diamante. El segundo contacto que está formado por pintura de plata depositada directamente sobre el diamante, se encuentra conectado a tierra.

En la Figura 5.16 se observa la imagen de CL de la sección lateral de la muestra. Las zonas en las que se da recombinación radiativa forman un sistema de líneas, que son más intensas en la dirección paralela a las caras sobre las que se han fabricado los contactos o líneas A. Las imágenes de CL monocromática de la Figura 3.6, muestran que estas líneas están relacionadas con centros compuestos de átomos de nitrógeno y vacantes (630 nm), mientras que las líneas perpendiculares a estas (líneas B) se encuentran peor definidas y corresponden a la emisión de la banda A azul (460 nm). También se observan otras líneas oscuras paralelas a las líneas A.

En la Figura 5.17 se muestra una imagen de EBIC de la sección lateral de la muestra Norton. Algunas líneas que aparecen brillantes en la imagen

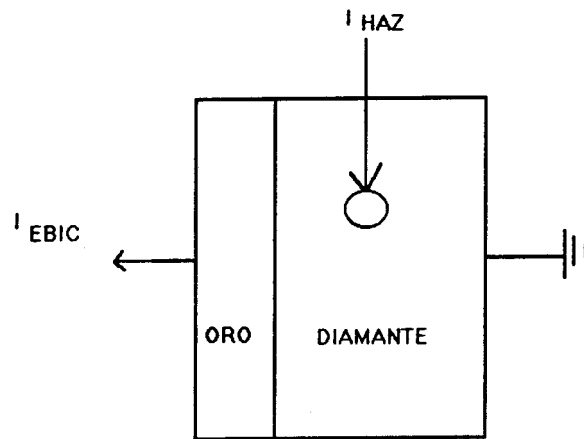
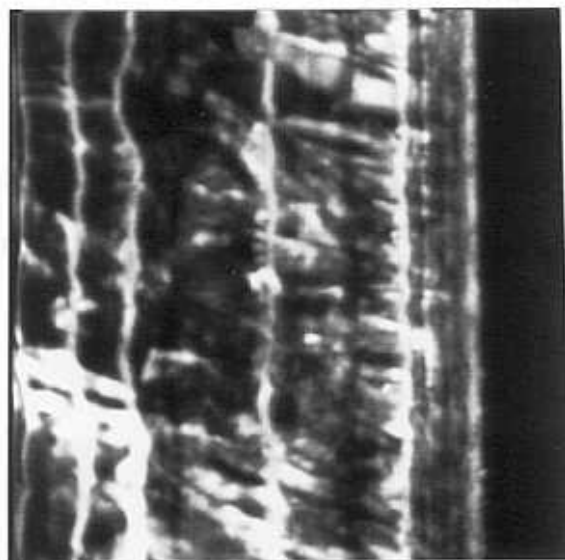
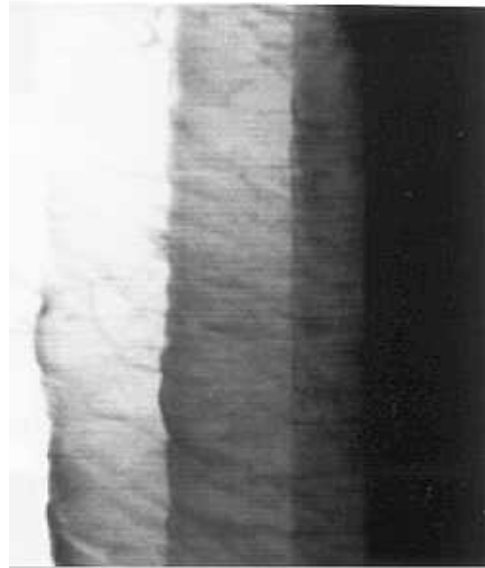


Figura 5.15: Configuración de las medidas de EBIC de la sección lateral de la lámina Norton.



30 μ m

Figura 5.16: Imagen de CL de la sección lateral.



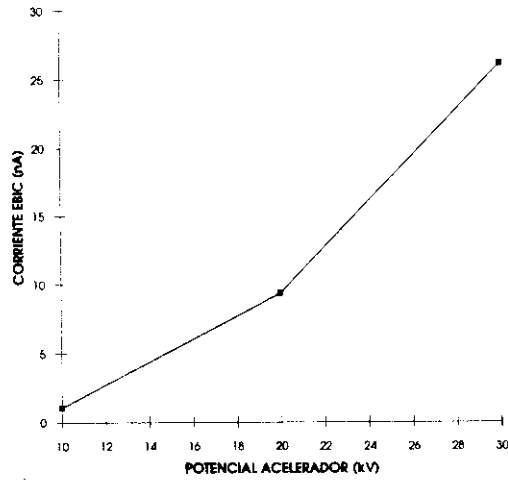
30 μ m

Figura 5.17: Imágen de EBIC de la sección lateral de la muestra Norton.

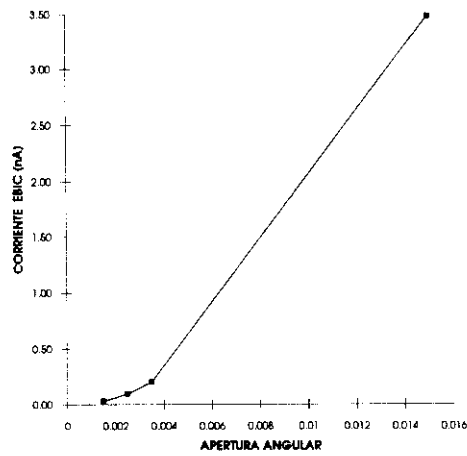
de CL, presentan contraste oscuro en la imagen de EBIC.

La variación de las condiciones de observación afectan a la intensidad de la señal EBIC, aunque el contraste no se modifica de forma cualitativa. La evolución de la señal EBIC con varios parámetros de observación como son el potencial acelerador del haz de electrones, el grado de condensación del haz, y las distintas aperturas utilizadas, se resume en las gráficas de la Figura 5.18.

(a)



(b)



(c)

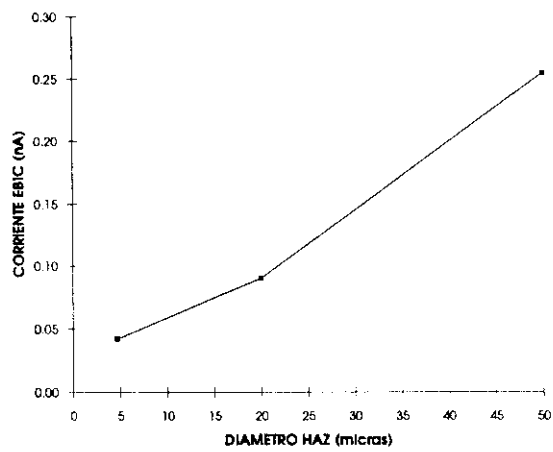


Figura 5.18: Evolución de la intensidad de la señal EBIC con (a) potencial acelerador, (b) apertura angular, y (c) diámetro del haz de electrones.

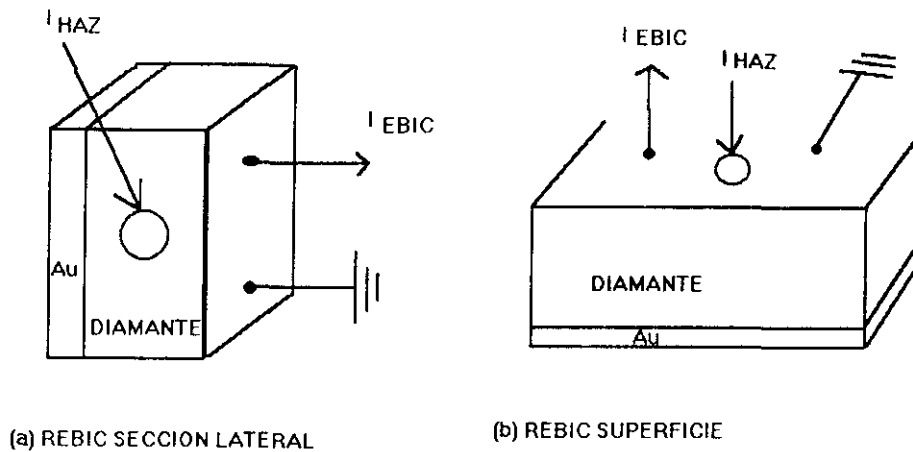


Figura 5.19: Configuración de las medidas de REBIC de (a) la sección lateral y (b) la superficie de la lámina Norton.

Medidas de REBIC en láminas gruesas

También se han llevado a cabo medidas de REBIC en esta muestra gruesa, utilizando las configuraciones de la Figura 5.19. En la primera configuración el haz de electrones barre la sección lateral de la muestra, mientras que en la segunda configuración el haz barre la superficie no metalizada de la lámina. Los contactos en ambos casos, se encuentran en extremos opuestos de la cara no metalizada, consistiendo en pintura de plata e hilos de oro.

En la Figura 5.20 se muestran imágenes de REBIC de la sección lateral en las que se han variado ciertos parámetros de observación. En estas imágenes se observa que en la zona en la que las líneas A se concentran existe un mayor número de defectos cargados que se agregan entre las regiones interlineares. Al variar el potencial acelerador del haz, el grado de

condensación o la apertura de trabajo, se observa que el contraste REBIC varía cualitativamente. Así por ejemplo, al aumentar el potencial acelerador, la barrera de potencial asociada a los defectos cargados se reduce como puede observarse en la Figura 5.20b. Al reducir la apertura angular del haz de electrones, la resolución de la imagen mejora y se observan claramente líneas B oscuras (Figura 5.20c). Cuando se disminuye la condensación del haz, la barrera asociada a los defectos presentes en las líneas A se reduce drásticamente, como puede observarse en la Figura 5.20d. Estos parámetros de observación se relacionan con la corriente de excitación a través de E , energía del haz de electrones, α_p que es la apertura angular del haz, y d_o que es el diámetro del haz, mediante la expresión:

$$I_h = \pi/4 (j_c E / \pi \kappa T_c) d_o^2 \alpha_p^2$$

También se han realizado medidas de REBIC sobre la superficie no metalizada de la muestra. La imagen de la Figura 5.21 presenta una variación gradual de la intensidad de la corriente de izquierda a derecha de la imagen, que es propia de las imágenes de REBIC a bajos aumentos de esta muestra.

En la Figura 5.22 se muestra una imagen de REBIC de la superficie, en la que pueden observarse regiones brillantes y oscuras que no tienen una correspondencia clara con las imágenes de CL de esta muestra (Figura 5.22b). En las imágenes tomadas a mayores aumentos pueden observarse en ocasiones estructuras que se disponen formando celdas (Figura 5.23).

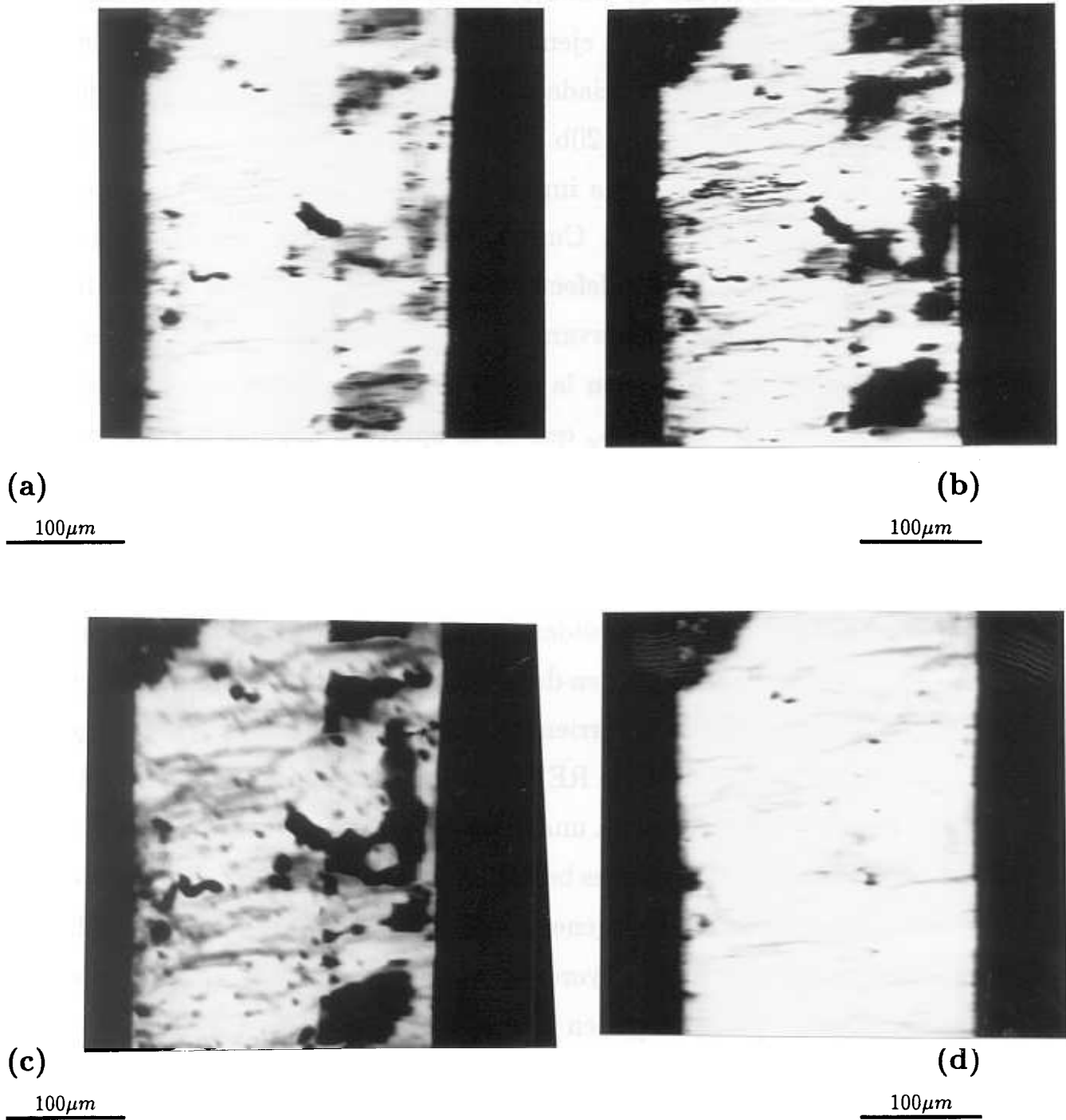


Figura 5.20: Imágenes de REBIC de la sección lateral medidas con las siguientes condiciones de observación: (a) Potencial acelerador de 10 kV, condensadora 4, apertura 1 ($I_h = 9.10 \cdot 10^{-8} A$), (b) 30 kV, condensadora 3, apertura 1 ($I_h = 2.73 \cdot 10^{-7} A$), (c) 10 Kv, condensadora 4, apertura 2 ($I_h = 4.90 \cdot 10^{-9} A$), (d) 10 kV, condensadora 3, apertura 1 ($I_h = 5.68 \cdot 10^{-7} A$).



3 μ m

Figura 5.21: Imagen de REBIC de la superficie de la lámina obtenida a bajos aumentos.

5.2.2 Discusión

Contraste EBIC de defectos

La imagen de EBIC de la Figura 5.17 revela contraste inverso al de CL en las líneas B y algunas de las líneas A. Las líneas B que contienen gran cantidad de centros relacionados con dislocaciones son oscuras en las imágenes de EBIC, lo que indica que son regiones de recombinación preferente. Asimismo ocurre para alguna de las líneas A. Habitualmente los contrastes de EBIC y CL son complementarios, ya que la generación de señal de catodoluminiscencia y de corriente inducida son dos procesos que compiten entre sí. Normalmente la recombinación radiativa de pares de electrones y huecos que da lugar a la emisión de CL, excluye la generación de corriente inducida,

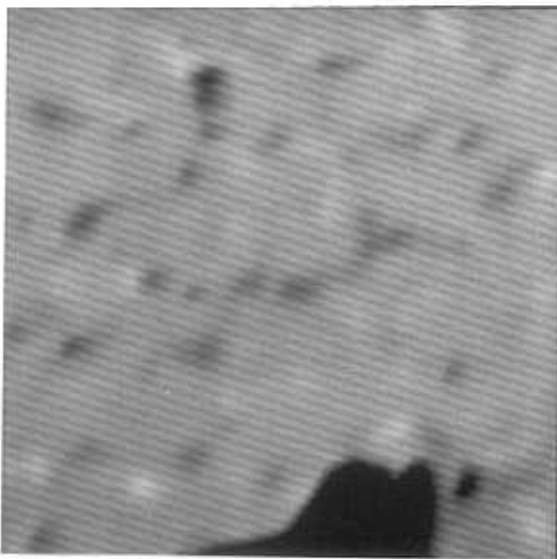
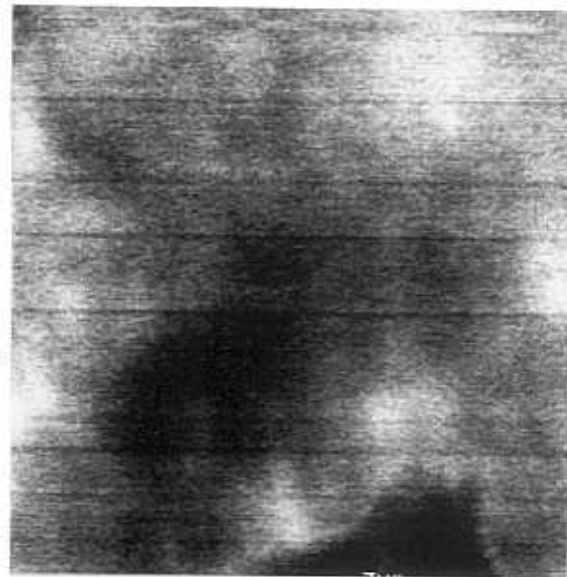
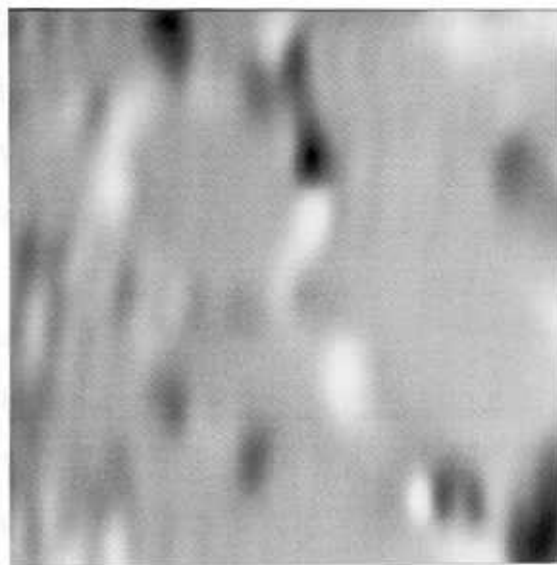
**(a)**3 μ m**(b)**3 μ m

Figura 5.22: Imágenes de (a) REBIC y de (b) CL de la misma zona.



1 μ m

Figura 5.23: Imágen de REBIC en la que se observan celdas de defectos cargados.

ya que al recombinarse dichos portadores no son separados por la barrera de potencial y no contribuyen por tanto, a la señal EBIC. Sin embargo, existen otras situaciones en las que ambos contrastes no son complementarios, como es el caso de que se revelen centros de recombinación no radiativa, que aparecerían en las imágenes de CL y de EBIC con contraste oscuro. Esta posibilidad no explica la falta de contraste complementario de algunas de las líneas A que son centros de recombinación radiativa, según se observa en las imágenes de CL. Puede darse el caso de que las señales de CL y EBIC sean complementarias si consideramos la señal de CL no sólo visible, sino ultravioleta e infrarroja, que no son detectadas por el fotomultiplicador utilizado en la obtención de la imagen de CL visible.

Otra posibilidad que explicaría la falta de contraste complementario para

algunas líneas A, es que exista absorción de CL por la barrera. Esto conduciría a que parte de los fotones emitidos por la recombinación a través de centros situados en la zona de vaciamiento de la barrera creasen pares electrón–hueco que sean separados por esta, contribuyendo así de manera indirecta a la señal de EBIC. En este caso las señales de CL y de EBIC son proporcionales y no complementarias. La eficiencia de la barrera es tan alta para la separación y recogida de los pares electrón–hueco creados cerca del contacto, que en esa zona no se observan líneas individuales sino un fondo brillante, en el que este efecto de la absorción de la señal de CL está también incluido.

Las medidas de corriente EBIC variando los distintos parámetros de observación sirven para estimar la eficiencia de la barrera en la zona cercana al contacto. La corriente inducida por el haz de electrones puede escribirse de la forma:

$$I_{EBIC} = \nu_{cc}GI_h$$

dónde ν_{cc} es la eficiencia de colección de la barrera, G el coeficiente de generación de pares electrón–hueco por electrón incidente, y I_h la corriente del haz de electrones. La densidad de excitación es proporcional a la energía del haz electrones según la expresión utilizada en la sección anterior y por tanto, existe una relación lineal entre I_{EBIC} y el potencial acelerador, como se observa en la Figura 5.18a. La desviación de la linearidad es debida a ligeros cambios en el valor de ν_{cc} y del factor de generación G, que son dependientes del potencial del haz. El valor promedio de ν_{cc} calculado del ajuste a una recta de los datos es de 1.96×10^{-5} .

El diámetro del haz d, se altera mediante el grado de condensación y la

apertura angular α , que se determina a partir de la apertura de trabajo. Ambos parámetros afectan a la corriente del haz I_h con una dependencia cuadrática (Figuras 5.18b y c). El valor de ν_{cc} calculado del ajuste a una función cuadrática de la dependencia de la corriente inducida con la condensación y la apertura del haz, es de aproximadamente 1.1×10^{-5} , que está de acuerdo con el valor de ν_{cc} calculado de la regresión linear previa.

Este valor de la eficiencia de la barrera oro-diamante resulta muy pequeño cuando se lo compara con la eficiencia de uniones p-n de silicio o de otros materiales semiconductores. En el diamante y debido a su alta resistencia eléctrica, la distancia que los electrones y huecos se desplazan debido al campo aplicado es pequeña ($l \leq 1 \mu\text{m}$) comparada con la separación entre los contactos ($D = 300 \mu\text{m}$). Esto implica que el diamante actúa como un condensador de placas plano-paralelas reduciendo la eficiencia de colección en un factor $1/D$, según Gunn [167] y Dearnaley [168] dedujeron para medios aislantes. De este modo se explica que la corriente inducida por el haz de electrones sea comparable o incluso más pequeña que la corriente de excitación, aunque los valores estimados para el factor de generación son de aproximadamente 10^3 pares electrón-hueco por electrón incidente con una energía de 30 KeV. Se han medido corrientes inducidas pequeñas que responden a este efecto para otros materiales como AsGa semi-aislante [169] y ZnS [170].

Análisis del contraste REBIC

De las variaciones de contraste en las imágenes de REBIC al modificar las condiciones de observación, se puede concluir que la actividad eléctrica de las líneas de defectos A y B es distinta. Las barreras asociadas a dichos

defectos tienden a desaparecer al aumentarse la intensidad de excitación por encima de 10^{-6} A para los defectos de las líneas A y 10^{-7} A para los de las líneas B. Al tratarse de defectos cargados, esta variación de contraste con la densidad de excitación, demuestra que con la irradiación con electrones se logra reducir la barrera propia del defecto, hasta que por encima de los niveles de excitación medidos para cada defecto el diagrama de bandas del defecto no muestra barrera alguna sino que se ha convertido en plano, compensándose el estado de carga del defecto por la inyección de portadores. El efecto de aumentar la intensidad de excitación es por tanto, equivalente a polarizar la barrera del defecto como se muestra en la Figura 5.14 de forma que para un determinado valor de potencial aplicado se consigue la planarización de la barrera y con esta situación la desaparición del contraste REBIC asociado al defecto cargado.

En estas medidas de REBIC de la sección lateral no se observa el contraste blanco–negro que con frecuencia se viene observando en imágenes de REBIC de otros materiales. Como ya se explicó anteriormente para las medidas de REBIC en láminas delgadas, la obtención de este tipo de contraste está condicionada por la posición relativa de la barrera del defecto, de los contactos, y de la dirección de barrido del haz. La altura de la barrera a cada lado del defecto puede variar bien por la geometría de la medida o bien por que la estructura del defecto no sea simétrica, lo que da lugar a la obtención de contraste sólo blanco o sólo negro, como es nuestro caso, en la imagen de REBIC.

En las medidas de REBIC de la sección lateral y debido a la geometría utilizada, tampoco son detectables otros efectos que se superponen a la corriente inducida en las barreras de potencial asociadas a los defectos car-

gados. Estos efectos, que pasamos ahora a describir, son detectables en materiales altamente resistivos, y concretamente en las medidas de REBIC de la superficie de esta lámina de diamante.

En primer lugar, y debido a la resistencia del diamante la intensidad de la señal depende de la distancia entre los contactos [166]. Esta dependencia produce que el perfil de la señal presente cierta pendiente. Si las imágenes se registran a bajos aumentos, el haz de electrones barre una zona amplia de la muestra y la pendiente de la señal resulta muy acusada. Las imágenes en ese caso no son uniformes en intensidad y muestran el aspecto de la Figura 5.21.

A su vez y si existe una diferencia entre la conductividad a través de los distintos granos del material o bien entre granos y fronteras de grano, el perfil de la señal de una línea barrida por el haz, se convierte en una escalera con tramos de diferentes pendientes relacionadas con las conductividades de las distintas zonas del material.

Sobre este perfil se superpone la señal de corriente inducida en los defectos cargados, que típicamente corresponden a dislocaciones, precipitados y fronteras de grano [164,166]. El perfil de una línea de barrido de la superficie de la lámina se muestra a modo de ejemplo en la Figura 5.24.

El contraste de REBIC de la superficie de la muestra presenta una estructura de defectos cargados en forma de celda, que probablemente están relacionados con fronteras de grano.

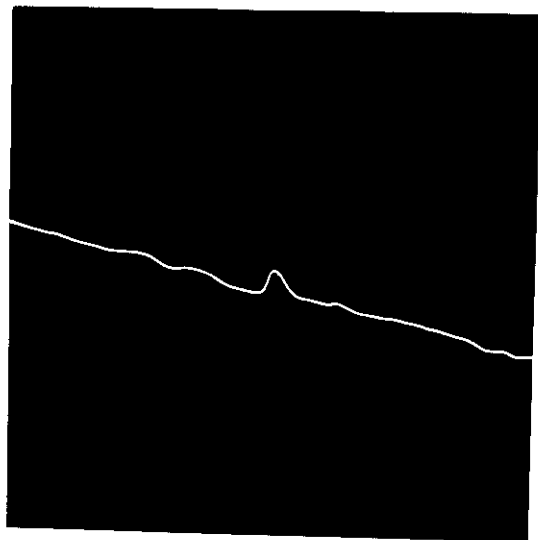


Figura 5.24: Perfil de señal REBIC en el que se superponen la pendiente debida a la resistencia de la muestra y la señal EBIC que se origina en los defectos cargados.

CAPITULO 6

Entre los materiales que clásicamente se relacionan con el diamante se encuentran diversas formas de carbono amorfo, diamond-like, y el nitruro de boro. Estos materiales encuentran su campo de aplicación principal como recubrimientos duros, anticorrosión, o en herramientas, compartiendo la aplicación más típica del diamante.

Existen sin embargo, una serie de compuestos, que participan de otras propiedades del diamante, y que son los demás nitruros de la familia III-V. Todos estos materiales se crecen en láminas utilizando principalmente técnicas CVD, y presentan estructuras cristalinas cúbicas como el diamante, o bien hexagonales como el grafito. Sus aplicaciones superan en algunos casos a las del diamante, resultando candidatos excelentes para desarrollar una nueva generación de materiales para la electrónica.

El GaN es el miembro de esta familia que se encuentra más desarrollado. El estudio del GaN y de sus aleaciones está siendo objeto de interés creciente de la comunidad científica, y por ello hemos considerado adecuada la inclusión de un estudio sobre catodoluminiscencia de láminas de GaN, en este capítulo como complemento al resto del trabajo dedicado a las láminas de diamante.

Capítulo 6

CATODOLUMINISCENCIA DE GaN

6.1 Materiales relacionados con el diamante

La familia de los nitruros de boro, aluminio, galio e indio, son compuestos semiconductores III-V de intervalo de energía prohibida ancho, que ostentan algunas propiedades similares a las de las láminas de diamante.

Entre estos nitruros destaca el BN, puesto que entre sus aplicaciones se encuentran usos comunes a las láminas de diamante. El BN es un material de intervalo de energía prohibido indirecto de 6.4 eV. Estas láminas de BN presentan alta dureza y resistencia a la corrosión medioambiental, y pueden ser empleadas como láminas dieléctricas o depositarlas con objeto de pasivar superficies. Asimismo, sustituye al diamante en herramientas de procesamiento de aceros, ya que debido a las altas temperaturas que se alcanzan en la superficie del acero, el diamante se transforma en grafito y átomos de carbono se transfieren al acero, siendo este proceso perjudicial. Por analogía al C, el BN se puede encontrar en múltiples formas cristalinas, entre otras hexagonal como el grafito y cúbica como el diamante, y los

métodos de crecimiento a bajas presiones y temperaturas se desarrollan de manera paralela al crecimiento de diamante, siendo la deposición química a partir de fase vapor la técnica de síntesis más utilizada. Las láminas de nitruro de boro tienen como principales aplicaciones los revestimientos duros y anticorrosión, y la electrónica de alta potencia y alta temperatura. Actualmente se intenta desarrollar el nitruro de boro para aplicarlo en la microelectrónica puesto que se le conocen dopantes tanto tipo p como n, que lo hacen eléctricamente activo. Este rango de aplicación se ha visto estimulado por la obtención de un diodo de unión p-n que presenta una parte de su emisión en el ultravioleta.

El nitruro de aluminio es un material directo con un valor de E_g de 6.28 eV, lo que lo hace interesante para fabricar ventanas transparentes en el rango ultravioleta, y apropiadamente dopado para obtener elementos optoelectrónicos con emisión en el mismo rango. Presenta en analogía al diamante, gran dureza, estabilidad química, alto punto de fusión ($T_f \leq 2275$ K), transparencia en el visible y el infrarrojo, alta resistencia eléctrica ($\rho \leq 10^{13} \Omega \text{ cm}$) y excelente conductividad térmica. Estas dos últimas propiedades se han visto explotadas en los últimos tiempos ya que este nitruro se ha utilizado como sustrato de circuitos integrados y como disipador de calor. Pero merece ser destacado por sus propiedades acústicas, en concreto el AlN presenta la mayor velocidad superficial de ondas acústicas conocida (Rayleigh $V_R = 6.2$ Km/s, longitudinal $V_L = 12$ Km/s), además no se afecta por radiación electromagnética, bombardeo con electrones o iones u ondas de choque (hasta 60 GPa). Estas propiedades lo hacen especialmente atractivo para el desarrollo de dispositivos acusto-ópticos que deban operar en medios agresivos bajo condiciones extremas. Las láminas de AlN se crecen

principalmente mediante métodos CVD.

El nitruro de indio se ha estudiado poco hasta el momento, porque presenta de forma natural una baja movilidad a la vez que una alta concentración de portadores tipo n. Estas desventajas tratan de modificarse utilizando otros métodos de crecimiento como es la pulverización catódica, que eviten los defectos intrínsecos responsables de su carácter tipo n, que se asocian usualmente a las vacantes de nitrógeno. De toda su familia es el que presenta menor valor de E_g (1.95 eV) y es también de carácter directo.

Por último, el nitruro de galio, es con mucho, el más desarrollado de la familia III-V para aplicaciones optoelectrónicas. Las aleaciones de GaN con otros nitruros, especialmente el AlN, permiten obtener dispositivos optoelectrónicos que operan con un rango de intervalos de energía prohibidos entre 3.4 eV y 6.28 eV. Se han fabricado estructuras de pozos cuánticos con este sistema de heteroestructuras de Al_xGa_yN . En la siguiente sección de este capítulo se exponen algunos resultados sobre la emisión de catodoluminiscencia de láminas de GaN, cuya inclusión está justificada por las posibilidades que este material presenta en el campo de la electrónica de dispositivos, superando al diamante. En este sentido, el GaN y sus aleaciones forman un sistema, cuyo crecimiento en lámina hace de ellos unos candidatos seguros y viables para una generación nueva de materiales de aplicación en electrónica. El número de investigadores dedicados al GaN crece espectacularmente, y por tanto la realidad comercial de dispositivos basados en el GaN, se alcanzará con toda probabilidad en un futuro inmediato.

Un buen artículo de revisión sobre la familia de nitruros III-V es el de R. F. Davies [171].

6.2 Luminiscencia de láminas de GaN

6.2.1 Propiedades generales del GaN. Luminiscencia

El desarrollo de métodos de crecimiento de láminas como la deposición química a partir de fase vapor (CVD) y la epitaxia de haces moleculares (MBE), permite crecer láminas epitaxiales de GaN de gran calidad, aunque los substratos más comunmente utilizados (zafiro y SiC) presentan un desajuste de red importante [172]. El GaN es un semiconductor directo de la familia III-V con un intervalo de energía prohibida ancho (3.4 eV). La banda de energía prohibida del GaN puede variar de anchura controladamente al alearlo con otros nitruros de la misma familia, como es el caso del InN (1.9 eV) y del AlN (6.2 eV) [173]. Una de sus más interesantes aplicaciones se basa en que presenta alta sensibilidad en el ultravioleta y fuerte emisión en el azul, lo que permite desarrollar sensores en el rango ultravioleta y diodos láser en el azul [174].

Además sus propiedades electrónicas hacen del GaN un material interesante para fabricar dispositivos semiconductores, a la vez que su dureza y estabilidad química suponen una desventaja a la hora de procesarlo mediante técnicas convencionales aplicadas por ejemplo al silicio o al GaAs. Otro factor que necesita minimizarse es que la mayoría de las láminas de GaN presentan de forma natural conductividad de tipo n, debido a defectos intrínsecos (probablemente vacantes de nitrógeno)[175], que hacen difícil el dopado controlado tanto de tipo n como de tipo p.

El GaN puede crearse con una estructura metaestable cúbica (zincblenda) [176], o con la estructura de equilibrio que es hexagonal (wurzita) [177]. Ambas estructuras presentan propiedades físicas muy similares, ya

que tan sólo se diferencian a lo largo del eje (111).

En este sentido, ambas fases de GaN muestran emisiones de luminiscencia comunes. Las láminas más puras de GaN presentan emisión en el rango 3.0-3.5 eV que se atribuye a excitones y recombinación a través de pares donador-aceptor [173,178]. Algunas muestras tienen sin embargo una fuerte emisión amarilla, que presenta su máximo en 2.2 eV, y cuyo origen no está suficientemente esclarecido. Por otra parte, el dopado de estas láminas con ciertos elementos como el Li, Be, Mg, Cd, Zn, o Hg produce bandas de emisión con sus máximos situados entre 2.16 y 2.9 eV [179,180,181,182,183]. También como resultado de la implantación de Mg, P, Zn, Cd, As, Hg y Ag se obtienen bandas de emisión visible [184].

6.2.2 Resultados

En esta sección se exponen los resultados de la emisión de catodoluminiscencia tanto visible como infrarroja de láminas de GaN crecidas sobre 6H-SiC. Las imágenes de CL muestran con gran resolución espacial la distribución de los centros luminiscentes asociados a las distintas emisiones que componen el espectro visible de estas láminas. Debido a que la emisión en este rango espectral es muy elevada hemos podido obtener imágenes no sólo pancromáticas sino también monocromáticas, separando los centros de emisión azul y amarilla. La intensidad de la emisión infrarroja es bastante débil, aunque sí se han podido obtener imágenes. En la literatura no abundan las imágenes de CL de las láminas de GaN ni datos sobre su emisión infrarroja. Sin embargo, otros autores [185] han realizado espectros de PL en el infrarrojo cercano de las muestras utilizadas en esta sección, obteniendo bandas que se asocian a transiciones internas de luminiscencia de iones de metales

de transición 3d como el Fe o el V.

La evolución de los espectros de CL visible con la temperatura y con la densidad de excitación nos ofrecen información sobre el mecanismo de recombinación radiativa asociada a las emisiones azul y amarilla. El estudio de la emisión amarilla resulta particularmente interesante, por un lado porque la banda amarilla es de gran intensidad a temperatura ambiente, lo que la hace interesante con vistas a las aplicaciones prácticas, y por otra parte, porque esta banda compite con la emisión excitónica, lo que es indeseable si el objetivo es fabricar dispositivos activos en el rango ultravioleta. Por ello, hemos utilizado la PL con resolución temporal para estudiar con mayor detalle la cinética de los centros de emisión asociados a la banda amarilla.

Las muestras utilizadas en esta investigación fueron crecidas por el método sandwich de sublimación, que se ilustra en la Figura 6.1. Las láminas crecen epitaxialmente a partir de la sublimación de Ga metálico activado con amoníaco, sobre el plano {0001} de carburo de silicio. Estas láminas presentan una concentración de portadores libres de $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ como se ha determinado experimentalmente en el trabajo de la referencia [185]. Las láminas muestran varias regiones diferenciadas, como puede observarse en la Figura 6.2, que muestra las imágenes de emisión de electrones secundarios de dichas zonas.

En la Figura 6.2a se observa una región de apariencia lisa. Esta región ocupa la parte central del depósito y es la que se extiende en una mayor área. Imágenes de emisión de secundarios realizadas con valores menores del potencial de aceleración del haz y con un detector de electrones retrodispersados, muestran una estructura en la que se diferencian granos en

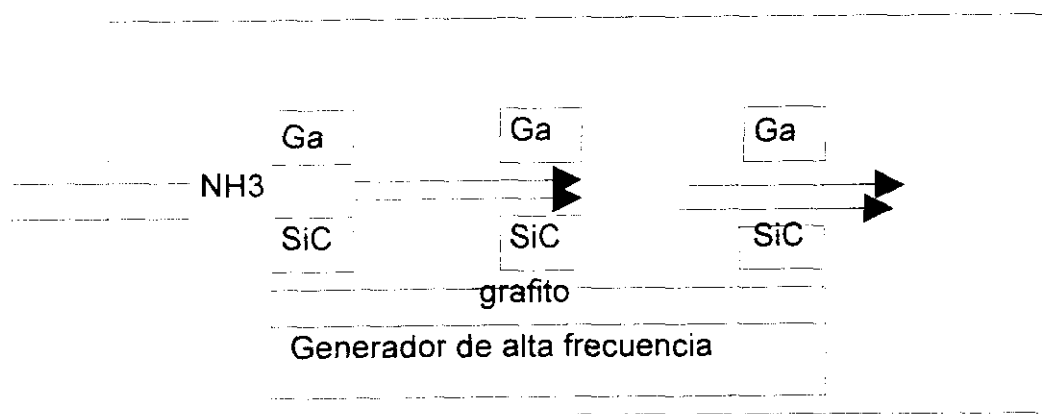
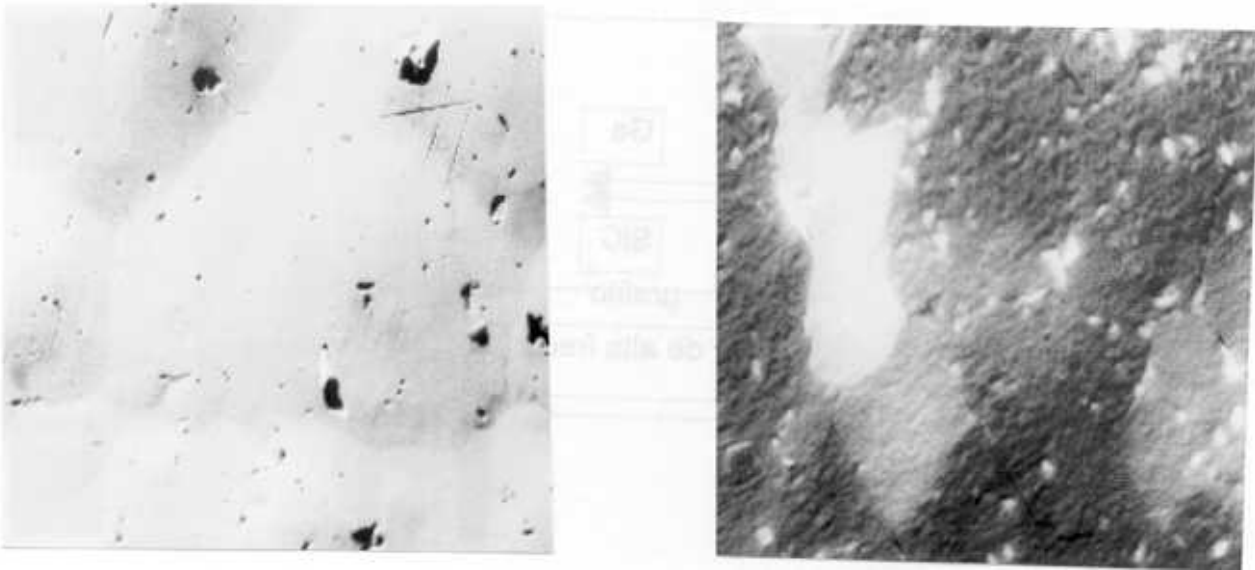


Figura 6.1: Esquema experimental del método sandwich de crecimiento.

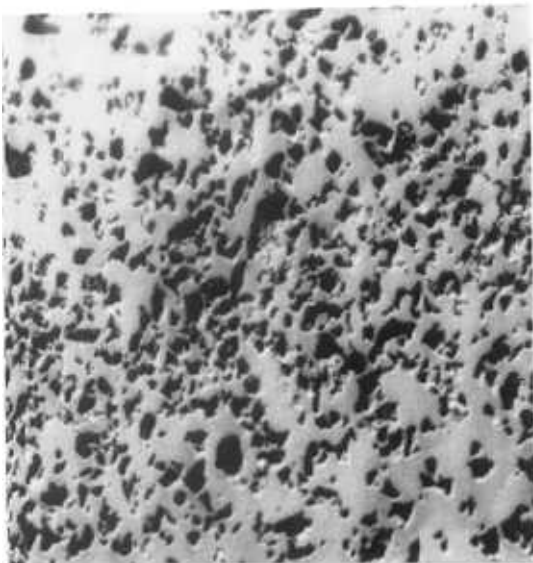
esta región (Figura 6.2b). En la imagen de la Figura 6.2c se observa una zona porosa, que rodea la parte lisa central descrita anteriormente. En una región aislada también pueden observarse cristales de gran tamaño que no forman una película continua (Figure 6.2d). Situados en la zona más alejada del centro de la lámina, se observan cristales aislados en forma de aguja y hexagonales, como muestra la Figura 6.2e. Algunas muestras, después de ser estudiadas con PL, muestran una zona en la que se aprecia un círculo de irradiación láser, que convierte parte de la región lisa central en una zona cuya estructura a altos aumentos es la de la Figura 6.3.

Los espectros de CL se han obtenido de cada una de las zonas descritas anteriormente. Para las mismas condiciones de observación, no se detectan variaciones cualitativas en los espectros de distintas zonas, siendo las variaciones de intensidad total de CL de una zona a otra la única diferencia observada. Como la zona más amplia es la región lisa central de la

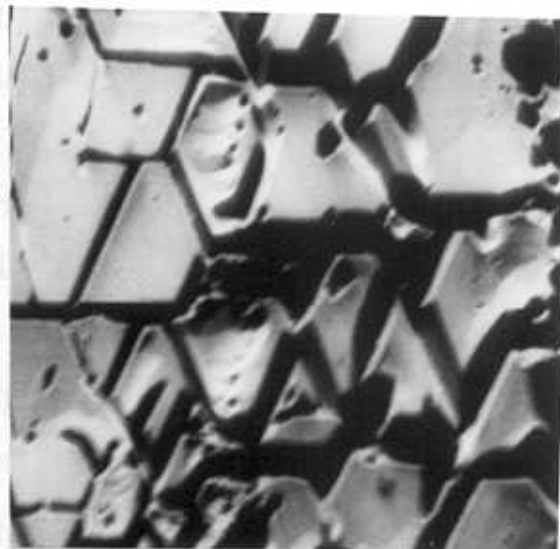


(a) 100 μ m

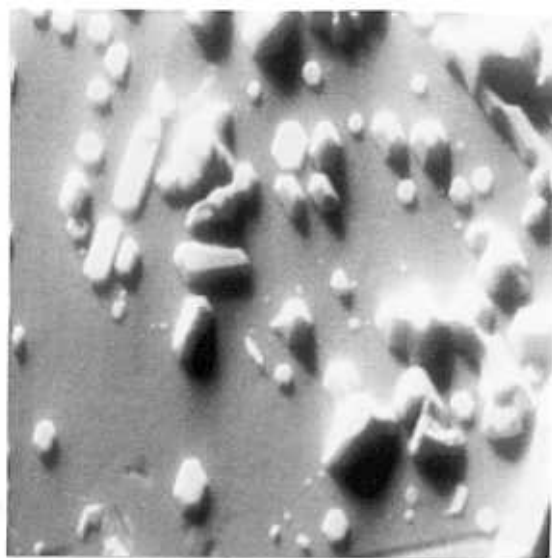
(b) 30 μ m



(c) 100 μ m



(d) 100 μ m



(e) 30 μ m

Figura 6.2: Imágenes de electrones secundarios de (a) zona lisa central, (b) zona lisa central en la que se observa la estructura de granos, (c) zona porosa, (d) cristales formando una película inhomogénea y (e) cristales aislados en forma de aguja y hexagonales.



(a) 100 μ m

(b) 10 μ m

Figura 6.3: (a) Zona irradiada con láser a bajos aumentos y (b) detalle de la estructura de esta zona.

Figura 6.2a, los espectros expuestos a continuación corresponden a dicha zona, sin perjuicio de que representen cualitativamente la emisión de CL de toda la muestra. En la Figura 6.4 se muestran los espectros de CL que han sido obtenidos variando el potencial acelerador del haz a temperatura ambiente. Se puede observar que la emisión presente es la banda amarilla.

Estos espectros han sido ajustados a una gaussiana, de manera que podamos obtener información cuantitativa acerca de la evolución de la intensidad, posición del máximo y anchura de la banda con el potencial acelerador. Este estudio nos da información en definitiva de la evolución de los parámetros de interés de la banda amarilla con la intensidad de excitación y con el rango de penetración del haz. Las gráficas que resumen los resultados del ajuste se encuentran en la Figura 6.5.

También se ha estudiado la evolución de los espectros de CL visible con

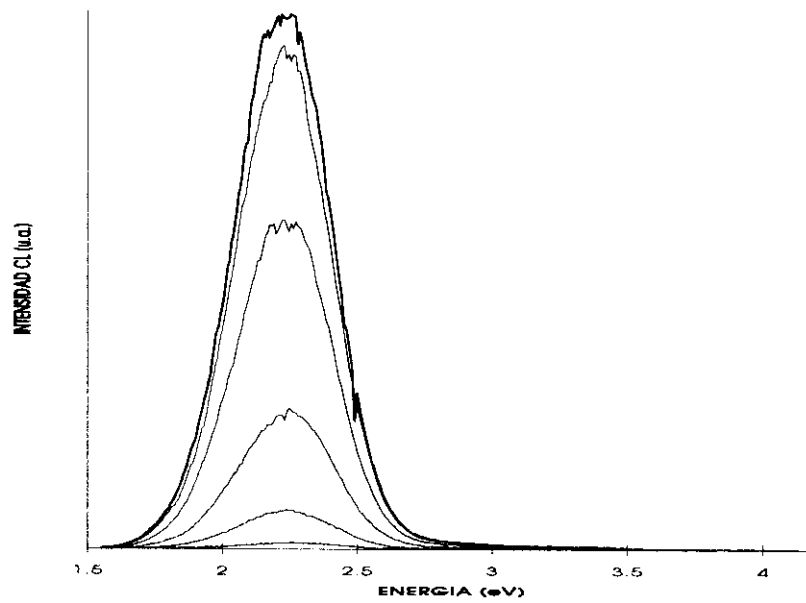
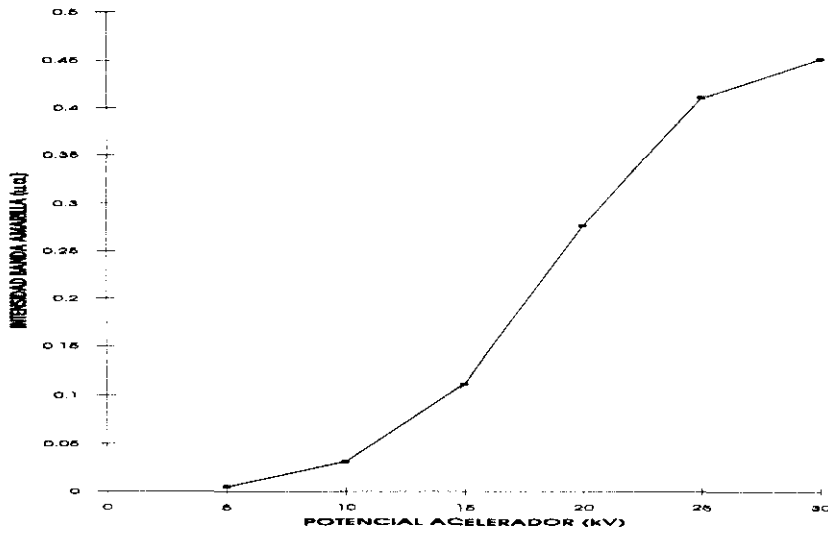
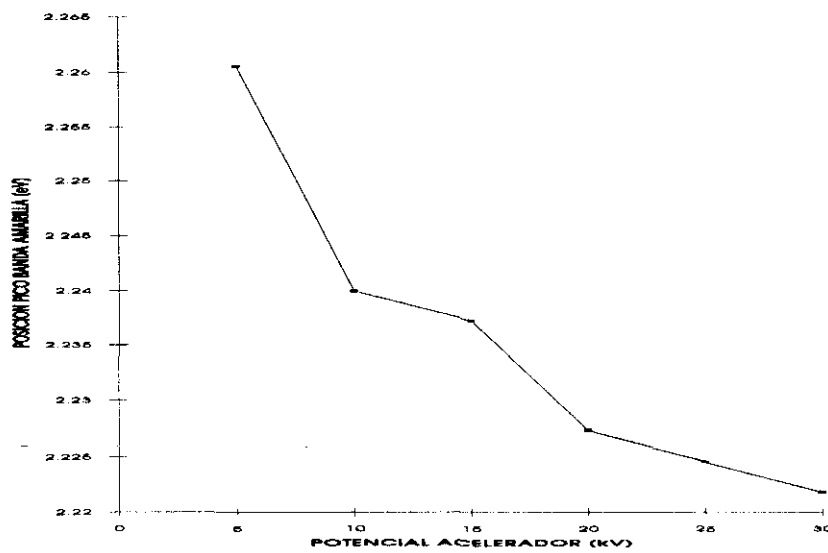


Figura 6.4: Espectros de CL visible obtenidos a distintos valores del potencial acelerador del haz.



(a)



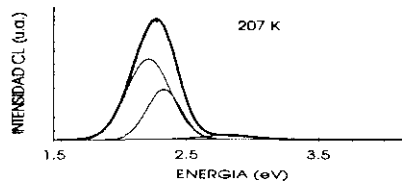
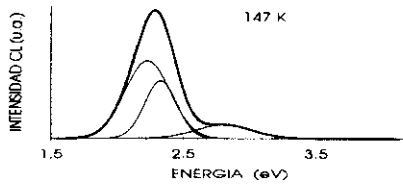
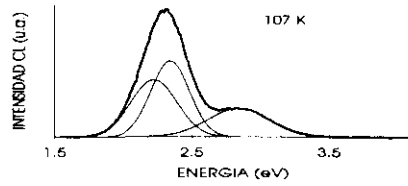
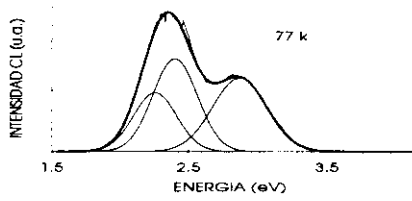
(b)

Figura 6.5: Evolución de (a) la intensidad y (b) posición del máximo de la banda amarilla con el potencial acelerador del haz.

la temperatura. En la Figura 6.6 pueden observarse varios espectros a distintas temperaturas entre 77 K y ambiente, que han sido ajustados a gaussianas. En los espectros a baja temperatura se obtienen dos emisiones: la banda amarilla y la banda azul. La banda amarilla se compone de dos gaussianas, ya que ajustan mejor la forma del espectro en su evolución con la temperatura que considerando una sólo gaussianas como en el caso de la variación de los espectros a temperatura ambiente con el potencial acelerador del haz. En este sentido, se puede observar que las dos gaussianas que describen el espectro obtenido a 297 K se encuentran prácticamente superpuestas, no siendo así a baja temperatura. Nos referiremos a las dos componentes de la banda amarilla como componentes verde y amarilla respectivamente.

Este resultado se ha comprobado mediante medidas de fotoluminiscencia resuelta temporalmente, que adjudica dos componentes una rápida y otra lenta a esta banda en el rango de los ms, como se observa en la Figura 6.7.

En la Figura 6.8 se muestran los resultados de los ajustes. La banda azul decrece claramente al elevar la temperatura, siendo su decaimiento exponencial. A su vez, la componente de mayor energía de la banda amarilla también decrece al elevar la temperatura, mientras que la de menor energía aumenta con la temperatura. Los máximos de las bandas se desplazan con la temperatura, como se muestra en la Figura 6.8. La posición de los máximos de las emisiones que componen la banda amarilla se aproximan al elevar la temperatura, situándose en 2.25 eV y 2.27 eV respectivamente, mientras que a baja temperatura se encuentran en 2.22 eV y 2.4 eV. La evolución con la temperatura de la componente más energética de la banda amarilla es por tanto, más acusada, tanto en su desplazamiento como en su



Page 1

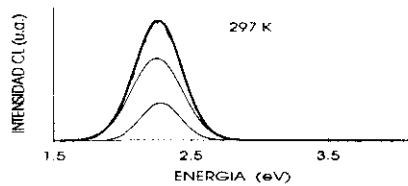
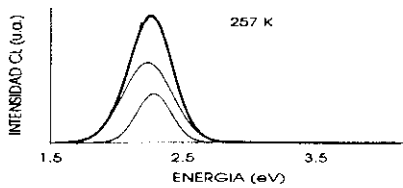


Figura 6.6: Espectros de CL visible entre 77 K y temperatura ambiente, con su correspondiente

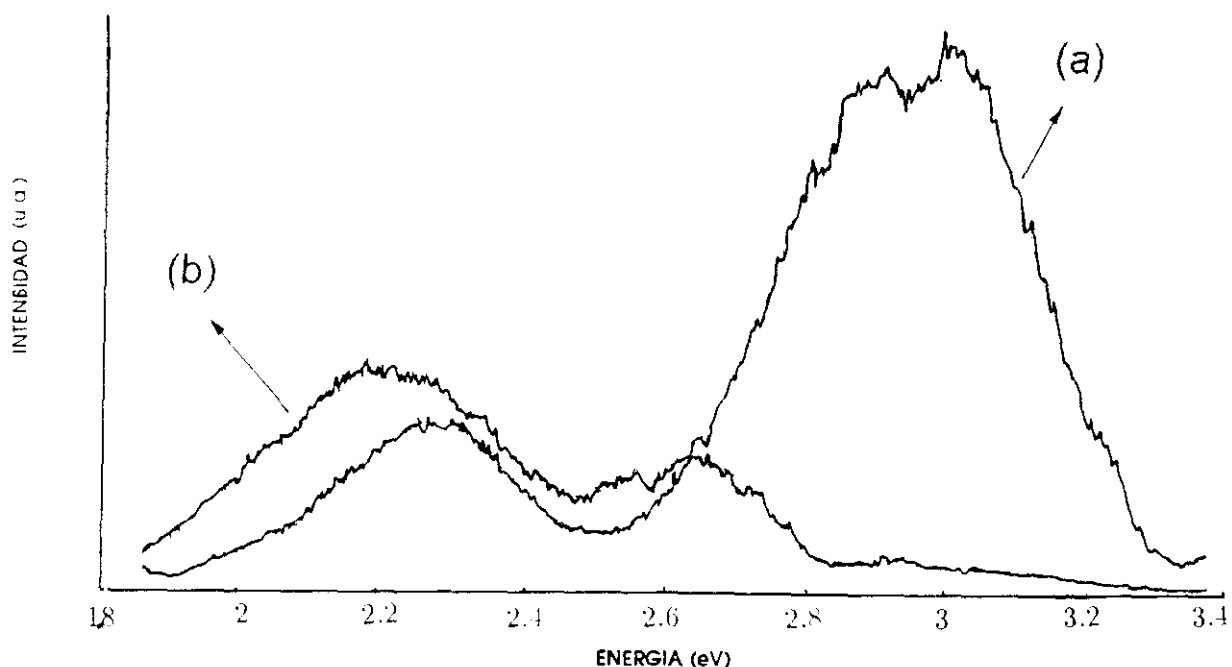
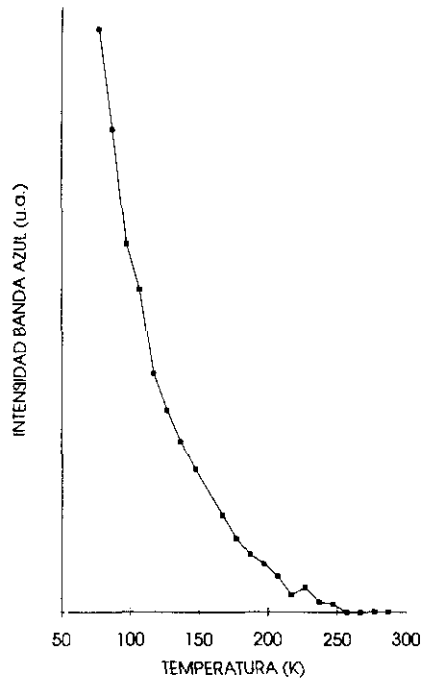


Figura 6.7: Espectros de PL a 11 K obtenidos (a) en estado estacionario y (b) en un rango de medida entre 0.1–1.1 ms.

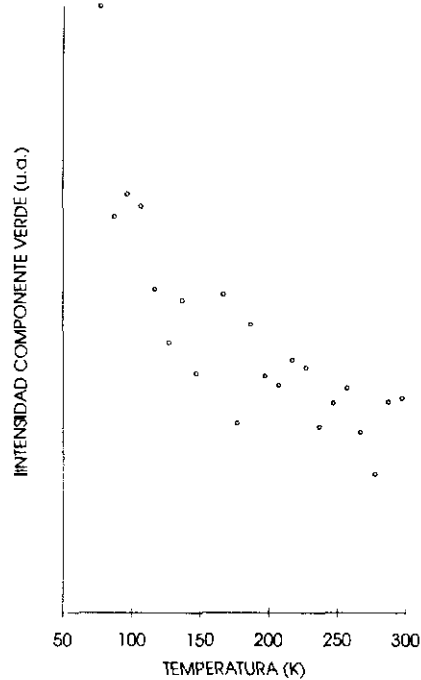
intensidad.

Aunque la emisión de CL infrarroja resulta bastante débil en comparación con la emisión de esta muestra en el rango visible, hemos obtenido un espectro de emisión de CL en el rango 0.85–1.35 μm , como se observa en la Figura 6.9. En este espectro puede observarse emisión centrada alrededor de 940 nm.

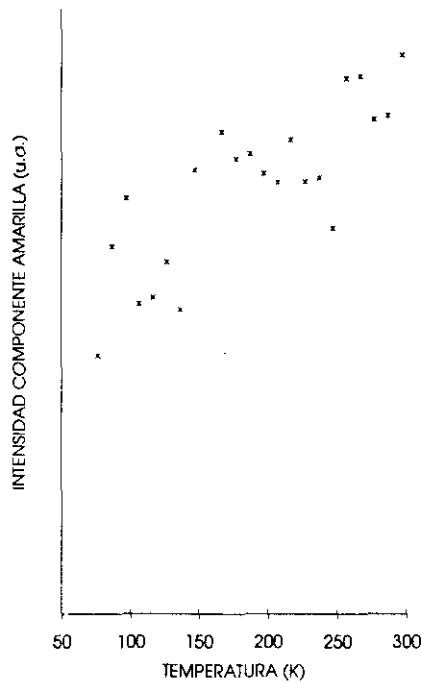
Las imágenes de CL muestra que la distribución de defectos es similar a lo largo de la muestra, excepto para la zona porosa y para la que presenta cristales aislados. En la región central aparte de puntos de emisión aislada dentro de los granos, se observa que la emisión se concentra hacia las fronteras de grano. La zona de influencia de las fronteras de grano se encuentran especialmente decoradas por centros luminiscentes en infrarrojo



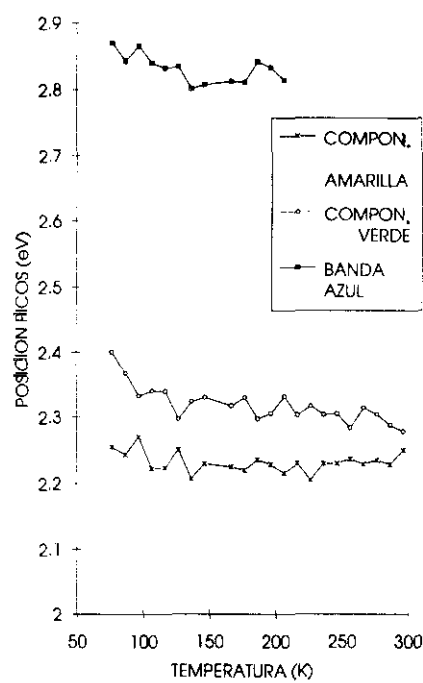
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.8: Evolución con la temperatura de la intensidad de la (a) banda azul, (b) componente verde y (c) componente amarilla de la banda amarilla. (d) Evolución con la temperatura de la posición de los máximos de las bandas anteriores.

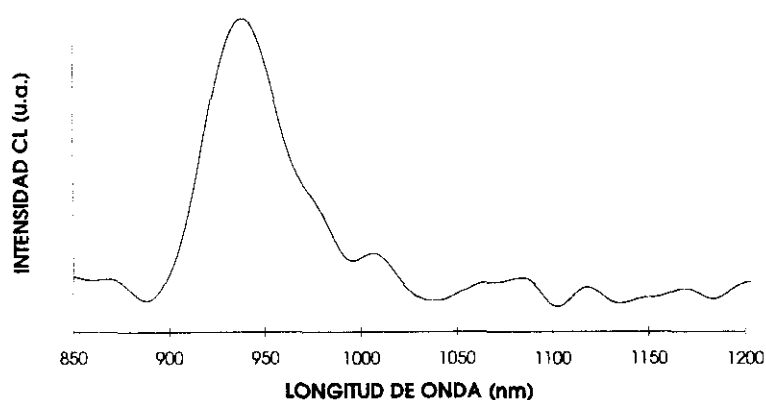
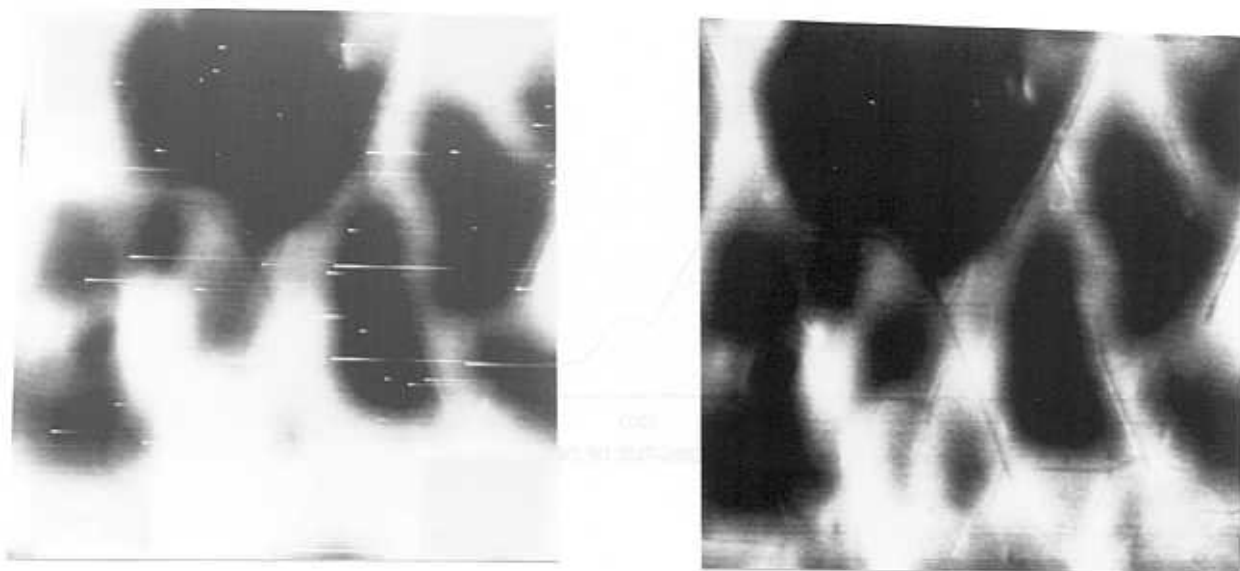


Figura 6.9: Espectro de CL infrarroja

(entre 0.8- 1.8 μm) y centros responsables de la emisión amarilla, como puede observarse en las Figuras 6.10a y b. La distribución de los centros de emisión azul, parece más uniformemente repartida, según se observa en la Figura 6.10c, aunque limitada a la zona inferior de la imagen en la que las emisiones amarilla e infrarroja son más intensas.

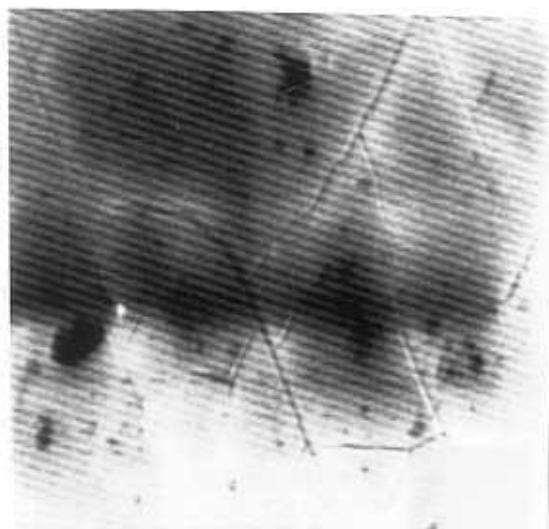
En la Figura 6.11 se observa a los mismos aumentos que las imágenes de la Figura 6.10, las imágenes de CL total visible e infrarroja de una zona porosa. En esta zona la emisión es intensa, aunque la topografía no permite identificar granos, ni asociarlos con las zonas de emisión.

Las imágenes de CL de la zona con cristales grandes también resultan interesantes. Como puede apreciarse en la Figura 6.12b, los centros asociados a la luminiscencia amarilla se encuentran localizados en ciertas caras de estos cristales, distintas de la cara superior que tiene orientación (0001). En estos cristales la emisión de CL infrarroja resulta muy intensa, obteniéndose



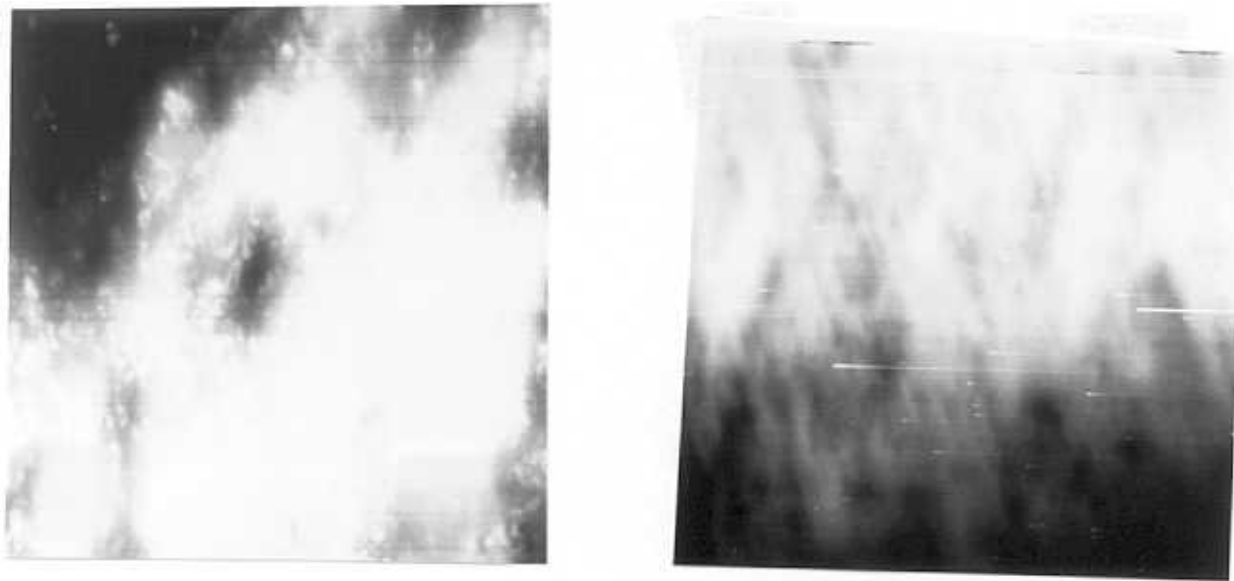
(a) $100\mu m$

(b) $100\mu m$



(c) $100\mu m$

Figura 6.10: Imágenes de CL de la zona lisa central obtenidas (a) en el rango infrarrojo entre $0.8-1.8\mu m$, (b) a 550 nm y (c) 440 nm .



(a) 100 μ m

(b) 100 μ m

Figura 6.11: Imágenes pancromáticas de CL de la zona porosa en el rango (a) visible y (b) infrarrojo.

la distribución espacial de la emisión que se muestra en la Figura 6.12b. Otros emisores de cierta intensidad de CL infrarroja son algunos cristalitas aislados que crecen sobre la superficie lisa de la muestra.

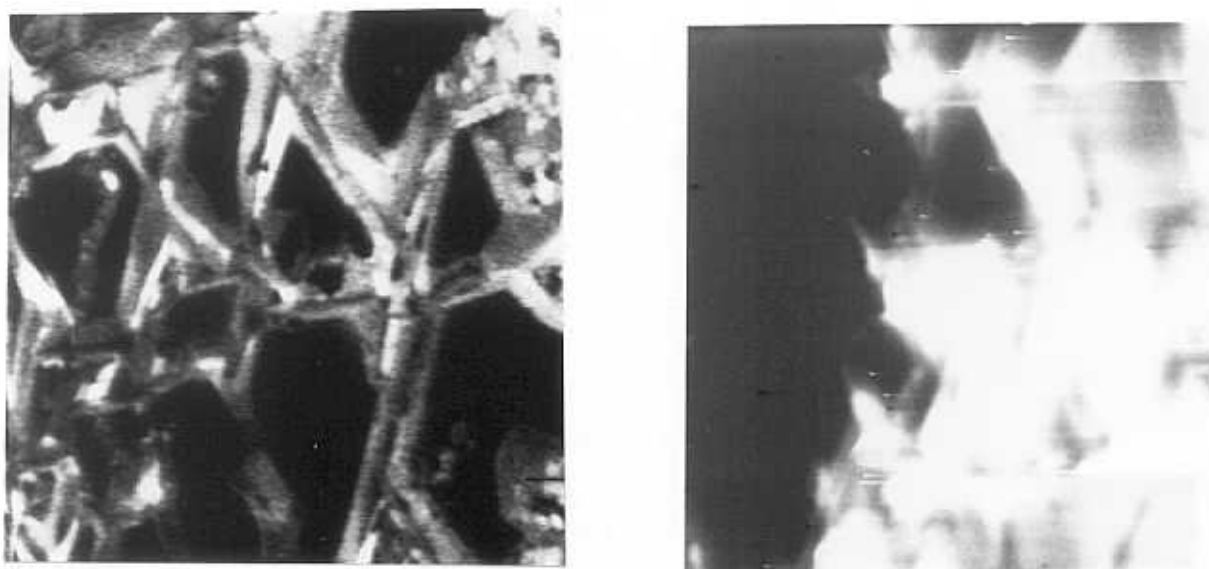
(a) 30 μm(b) 100 μm

Figura 6.12: Imágenes de CL de la zona con cristales obtenidas (a) a 550 nm y (b) en el rango infrarrojo.

6.2.3 Discusión

Las imágenes de CL nos permiten estudiar la distribución espacial a escala microscópica que presentan las distintas emisiones de luminiscencia de GaN. Las imágenes de emisión de electrones secundarios, nos muestran que la lámina presenta en su zona más extensa una superficie aparentemente uniforme y de aspecto liso. En la imagen de la Figura 6.2b podemos observar sin embargo que esta lámina es policristalina con granos que forman fronteras de bajo ángulo. En las imágenes de CL correspondientes a esta zona (Figura 6.10) podemos observar que en la zona de influencia de las fronteras de grano se concentran de forma preferente los centros responsables de las emisiones amarilla e infrarroja. Esta característica de las emisiones que decoran fronteras de grano suele asociarse a la presencia de centros lu-

miniscentes que se acumulan preferentemente en zonas de tensiones al lado de la fronteras. Las emisiones amarilla e infrarroja provienen de estos defectos que decoran las fronteras de grano que contienen dislocaciones. En efecto, resultados de microscopía electrónica de transmisión de GaN muestran una gran densidad de dislocaciones aglomeradas en las fronteras de grano [186,187]. La gran cantidad de dislocaciones que se observan en estas láminas no favorecen, como podría pensarse, las recombinaciones a través de niveles no radiativos, como ocurre en otros materiales como el silicio, GaAs, o el InP. Para estos materiales el grado de perfección de las láminas resulta determinante a la hora de fabricar dispositivos basados en la emisión de luminiscencia, puesto que la abundancia de dislocaciones determina la eficiencia de la emisión. El comportamiento benigno de las dislocaciones en GaN proviene según Kurtin [188], de las propiedades electrónicas del nitruro de galio que es un sólido iónico, frente al enlace preferentemente covalente de los materiales a los que nos referíamos anteriormente. Estas diferencias provienen de la distinta localización de los estados no ligados asociados a la discontinuidad de la red cristalina en la superficie, que son pocos y con niveles de energía localizados fuera del intervalo de energía prohibido. Las dislocaciones que pueden ser consideradas como interrupciones de la red cristalina, pasarían de igual modo que la superficie de la lámina, desapercibidas para los portadores minoritarios [187], y no actuarían como centros eficientes de recombinación no radiativa a diferencia de lo que ocurre en el Si, GaAs o el InP.

El origen de la emisión amarilla, es todavía desconocido, aunque la localización espacial de la misma, relacionada con dislocaciones es una buena indicación de que pueden participar átomos de impureza, o bien defec-

tos nativos como vacantes o intersticiales, que se concentran formando la atmósfera de Cottrell de las dislocaciones. En este sentido, varios modelos consideran para la emisión amarilla la recombinación entre donores superficiales y profundos de origen intrínseco [189], ya que esta emisión está presente en muestras que han sido crecidas mediante diversos métodos. Entre otros candidatos se encuentran las vacantes de nitrógeno o los átomos de galio en posición intersticial, que se comportan como donores en GaN. Otros autores [178] proponen un mecanismo de recombinación entre un donador superficial (vacante de nitrógeno) y un aceptor profundo que consistiría en un complejo de vacante de galio y un átomo de carbono que substituye a uno de galio, ya que la emisión de la banda amarilla se favorece en muestras dopadas con C.

Por otro lado, la emisión infrarroja de estas láminas ha sido poco estudiada. Baur [190] fué el primero en dar información acerca de la luminiscencia infrarroja atribuida a transiciones internas de un ión de Fe en láminas de GaN sin dopar, que se traduce en una banda centrada hacia 950 nm. Esta emisión se corresponde, muy probablemente, con la banda centrada hacia 940 nm de los espectros de catodoluminiscencia obtenidos para esta muestra, y ha sido identificada como la transición entre estados del ión Fe^{3+} que presenta configuración $3d^5$ y substituye a un átomo de galio. También se han detectado en espectros de PL infrarroja a baja temperatura [185] transiciones de otros iones de metales de transición 3d como el V^{3+} (1184 nm) o el Cr^{4+} (1039 nm), que están ausentes en nuestro espectro de catodoluminiscencia. De las imágenes de CL infrarroja, se deduce que los iones de Fe se sitúan preferentemente en zonas próximas a las fronteras de grano, aunque también se incorporan de forma preferente en algunos cristales ais-

lados que crecen sobre la superficie plana de la zona central, así como en mayor concentración en los cristales de gran tamaño que se corresponden con la Figura 6.12.

Los centros responsables de la banda azul, se reparten de forma más uniforme en el grano, lo que indica que se encuentran distribuidos en el volumen del material y no presentan relación con las zonas de mayor densidad de dislocaciones, a diferencia de la banda amarilla. En los trabajos previos de luminiscencia de GaN, no se ha detectado a nuestro entender, una banda centrada hacia 2.87 eV, aunque sí se han descrito emisiones de fotoluminiscencia en el rango azul que tienen diversos orígenes. La forma gaussiana de esta banda y su comportamiento con la temperatura, nos hacen pensar que la luminiscencia procede de un centro profundo fuertemente acoplado a la red, cuya población al elevar la temperatura llena por activación térmica ($E_a = 4$ meV) un nivel que se recombina no radiativamente. Esto explica el decrecimiento exponencial de la intensidad integrada de esta banda al elevar la temperatura, favoreciéndose térmicamente en detrimento de esta banda una recombinación no radiativa.

Los espectros de CL obtenidos a temperatura ambiente, nos permiten estudiar el comportamiento de la banda amarilla con la densidad de excitación. Al aumentar el potencial acelerador del haz de electrones, los electrones que inciden en la muestra son más energéticos y crean un mayor número de pares electrón-hueco capaces de recombinarse a través de los centros presentes en el material. Por ello, al aumentar el potencial acelerador se aumenta la densidad de energía de excitación. La banda amarilla se desplaza hacia mayores energías al disminuir la densidad de excitación. Este comportamiento también se obtiene al disminuir la temperatura, siendo

más intensa la componente verde de esta banda, que se sitúa en 2.4 eV. La componente amarilla de esta banda se desplaza ligeramente con la temperatura entre 2.22 eV y 2.25 eV, lo que es propio de la recombinación a través de un centro profundo, en el que participan dos niveles que se termalizan. En este sentido, es importante tener en cuenta los resultados de PL, que demuestran la existencia de dos componentes para la banda amarilla, correspondiendo el comportamiento de la componente más lenta a la emisión proveniente de un centro profundo como el descrito. Esta emisión lenta se superpone a la emisión rápida que conlleva el carácter de las recombinaciones entre pares donador-donador o bien donador-aceptor, como se sugiere en los modelos anteriormente señalados. Así el comportamiento de la componente verde de la emisión amarilla se corresponde con la emisión proveniente de pares donador-donador o donador-aceptor ya que a baja temperatura predomina la emisión de pares cercanos (mayor energía) y a medida que aumenta la temperatura comienzan a contribuir los pares lejanos (menor energía). Asimismo, se explica que a medida que se aumenta la densidad de excitación exista contribución a la emisión por parte de los pares lejanos, lo que desplaza a la emisión hacia menores energías. Así por analogía con la banda A propia del diamante, esta banda amarilla detectada en las láminas de GaN, parece presentar de forma solapada las contribuciones de la recombinación a través de un centro profundo y de pares donador-donador o donador-aceptor.

CAPITULO 7

Capítulo 7

CONCLUSIONES

7.1 Conclusiones generales de la investigación

De las investigaciones desarrolladas en esta tesis doctoral extraemos las siguientes conclusiones:

1) El trabajo de investigación expuesto en esta memoria aporta información sobre la naturaleza de las emisiones luminiscentes de láminas policristalinas de diamante. En concreto, se estudia en profundidad la emisión conocida como banda A, cuyo origen es objeto de discusión y a cuyo conocimiento realizamos algunas aportaciones en este trabajo. En este sentido, se ha investigado la influencia del dopado con boro y con nitrógeno en la emisión de esta banda luminiscente, así como la distribución a escala microscópica de los centros responsables de esta emisión en muestras no dopadas. Los resultados de CL se han completado con medidas de PL con resolución temporal, que confirman la existencia de emisión proveniente de un centro profundo solapada a otras contribuciones procedentes de transiciones donora-aceptor.

- La luminiscencia de láminas de diamante se caracteriza por la emisión

de la banda A, con independencia del método de crecimiento de la lámina. El máximo de la banda A varía entre 2.35 eV (500 nm) y 2.88 eV (430 nm) para las muestras estudiadas.

- La emisión de la banda A proviene de centros relacionados con dislocaciones, que se agregan preferentemente a lo largo de fronteras de grano paralelas a la dirección de crecimiento y en sectores de crecimiento $\{100\}$ en láminas CVD.
- El dopado de las muestras con boro desplaza el máximo de la banda A hacia menores energías, ajustándose su comportamiento a una transición a través de pares donador-aceptor, en la que con toda probabilidad participa el boro con carácter aceptor. La incorporación de boro reduce el tamaño de grano de las muestras y la intensidad de emisión de CL.
- El dopado de muestras con nitrógeno no desplaza la banda A de CL, aunque si aumenta su intensidad. A su vez favorece la emisión de centros en la región verde-naranja (500–650 nm) del espectro visible. Estos centros se encuentran relacionados con distintos complejos de nitrógeno y vacantes.
- En muestras no dopadas, el comportamiento de la banda A de CL en su evolución con la temperatura, el potencial acelerador, y las condiciones de enfoque del haz, no se ajusta al modelo de transición entre pares donador-aceptor, sino que sugiere la existencia de un centro profundo implicado en una de las componentes de la banda. Mediante medidas de PL con resolución temporal se han podido determinar hasta tres componentes de esta emisión. La emisión detectada en el rango 0.08–0.18

ms está asociada a la emisión de un centro profundo. El nitrógeno participa probablemente en este centro profundo, puesto que al dopar las muestras con nitrógeno la banda A no se desplaza, es decir el nitrógeno no contribuye a la recombinación a través de pares donador-aceptor como ocurría con el dopado con boro, y sin embargo la intensidad de la banda aumenta.

2) En el caso de láminas crecidas sobre silicio, la incorporación de este elemento en el diamante es detectable mediante CL y viene determinada por la orientación de la muestra.

- La incorporación de silicio proveniente del sustrato en las láminas de diamante da lugar a la emisión de luminiscencia centrada hacia 740 nm. En las láminas de crecimiento heteroepitaxial que muestran orientación (100), la incorporación de silicio es mayor que en aquellas que no presentan orientación preferente.

3) La técnica de CL es sensible para detectar centros relacionados con nitrógeno aunque este se encuentre incorporado en pequeñas cantidades en la lámina de diamante.

- La emisión de centros relacionados con el nitrógeno es común a la práctica totalidad de las muestras estudiadas, lo que indica que el nitrógeno es la impureza no intencionada que se presenta en mayor concentración en las láminas policristalinas. La emisión de estos complejos se localiza en fronteras de grano paralelas a la superficie de crecimiento y en caras cristalográficas (111), aunque también están presentes en menor proporción en las caras (100) en muestras CVD. La incorporación

de nitrógeno en muestras llama no es uniforme sino que viene afectada por la composición radial de gases de la llama y por la distancia d entre la llama de acetileno y el substrato.

4) El pulido del substrato previo a la deposición es un tratamiento habitual, pero su efecto sobre las propiedades luminiscentes de las muestras, y por consiguiente sobre la distribución y estructura de centros activos, no ha sido estudiado con anterioridad.

- El pulido de los substratos con pasta de diamante determina la nucleación y el tamaño de grano final de las láminas CVD de diamante, así como la emisión de luminiscencia. El tamaño de grano de la pasta de diamante para el que se obtienen los mejores resultados es $1\mu\text{m}$, habiendo experimentado con pastas de tamaños entre $1/4$ y $6\mu\text{m}$. Las láminas cuyo substrato ha sido pulido con pasta de $1\mu\text{m}$ presentan espectros Raman con la línea asociada al diamante intensa y estrecha, indicando que son láminas de alta calidad.

5) Se ha estudiado la influencia de los parámetros de crecimiento de muestras llama en el depósito final, relacionando la morfología con los espectros Raman y la emisión de luminiscencia.

- Las láminas crecidas mediante la combustión de la llama oxiacetilénica, presentan una morfología no uniforme dispuesta en anillos concéntricos. La distancia d entre la llama de acetileno y el substrato determina la incorporación de nitrógeno en la lámina, detectado por CL. El gradiente de temperatura que se establece en dirección radial determina el crecimiento de cristales con distintas morfologías entre cúbica y octaédrica.

6) En este trabajo se ha demostrado la idoneidad del laser de excimero para pulir y cortar láminas gruesas de tamaño de grano grande. Se ha estudiado la influencia de los parámetros de irradiación (fluencia y número de pulsos) en la eficiencia del pulido de la superficie, así como el efecto de la irradiación laser sobre la estructura de defectos del material.

- La interacción láser-diamante es un proceso con el que se consigue cortar y pulir láminas CVD de diamante de forma eficiente. Los cambios estructurales inducidos por la irradiación con láser se resumen en la creación de complejos de nitrógeno y vacantes (bandas 575 nm y 515 nm). La banda de 515 nm aparece solamente tras irradiar con un número de pulsos alto que dan lugar a una superficie plana.

7) Mediante el empleo de las técnicas de electroluminiscencia y corriente inducida por el haz de electrones se han obtenido resultados nuevos tanto acerca de las posibilidades de aplicación de estas técnicas al diamante, como sobre la caracterización de estas láminas.

- La conducción electrónica de las láminas de diamante se ha caracterizado eficientemente mediante la electroluminiscencia en el microscopio de emisión y la corriente inducida por el haz de electrones (EBIC) en el microscopio electrónico de barrido. La conducción eléctrica en las láminas está influenciada por la estructura de defectos así como por la proporción de fases grafiticas que contienen. En la conducción a través de láminas que no presentan orientación preferente, existe una componente dominante de las fases grafiticas, sin dar lugar a la emisión de electroluminiscencia en el rango visible. Por el contrario las muestras

epitaxiales con orientación (100) conducen con emisión de electroluminiscencia homogénea a escala macroscópica a través de granos de diamante.

- Las caras cristalográficas (100) son zonas de recombinación radiativa preferente de portadores en las láminas epitaxiales, como se deduce de la comparación de las imágenes de CL y EBIC, mientras que las regiones intergranulares presentan gran actividad eléctrica.
- La modalidad de EBIC remoto (REBIC) ha revelado la existencia de defectos cargados en las láminas. La geometría barrera-contactos-haz, determina el contraste EBIC de los defectos en las imágenes de REBIC, que varía entre blanco y blanco-negro. Con las medidas REBIC se han detectado en láminas gruesas de diamante dos tipos de defectos cargados que presentan distintas actividades eléctricas. Estos defectos se concentran en fronteras de grano y en el volumen del material respectivamente.

8) Dentro de los materiales relacionados con el diamante, el GaN presenta propiedades luminiscentes en azul y amarillo resultando muy interesante para fabricar dispositivos emisores de luz. Estas características del GaN hacen de la CL una técnica especialmente indicada para estudiar la estructura de defectos de estas láminas con resolución espacial alta.

- Las láminas de GaN estudiadas, presentan emisión amarilla centrada hacia 2.25 eV a temperatura ambiente. La emisión amarilla es análoga a la banda A del diamante, ya que presenta una superposición de emisiones atribuibles a un centro profundo y a pares donador-aceptor. Los

centros responsables de esta emisión se encuentran localizados en las fronteras de grano. La persistencia de esta emisión a temperatura ambiente con gran intensidad la hace interesante a la hora de fabricar dispositivos luminiscentes. Las muestras de GaN presentan a su vez incorporación de hierro que da lugar a la emisión de una banda en el infrarrojo cercano. El hierro se incorpora preferentemente en las fronteras de grano y cristales aislados de la lámina.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. K. Bachmann y R. Messier, Chem. & Eng., **May 15** (1989) 24.
- [2] P. K. Bachmann, Phys. World, **April** (1991) 21.
- [3] A. B. Harker, Res.& Development Mag., **March** (1990) 84.
- [4] AT&T Report, Diamond Deposition: Sci. Technol., **March 2** (1992) 3.
- [5] M. Seal, Diamond Relat. Mater., bf 1 (1992) 1075.
- [6] B. Fiegl, R. Kuhnert, H. Schwarbauer, y F. Koch, Diamond Relat. Mater., **3** (1994) 658.
- [7] I. M. Buckley-Golder y A. T. Collins, Diamond Relat. Mater. **1** (1992) 1083.
- [8] M. W. Geis y J. C. Angus, Sci. American **October** (1992) 64.
- [9] B. Buchard, A. M. Zaitser, W. R. Fahner, A. A. Malnikov, A. V. Denisenko, y V. S. Varichenko, Diamond Relat. Mater., **3** (1994) 947.
- [10] J. D. Hunn, S. P. Withrow, C. W. White, R. E. Clausing, L. Haetherly, y C. P. Christensen, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 3072.
- [11] X. X. Bi, P. C. Eklund, J. G. Zhang, A. M. Rao, T. A. Perry, y C. P. Beetz, Jr., J. Mater. Res. **4** (1990) 811.

- [12] S. C. Rand y L. G. Deshazer, *Optics Lett.*, **10** (1985) 481.
- [13] P. Koidl y C-P. Klages, *Diamond Relat. Mater.*, **1** (1992) 1065.
- [14] S. J. Bull y A. Matthews, *Diamond Relat. Mater.*, **1** (1992) 1049.
- [15] P. Müller-Hummel y M. Lahres, *Diamond Relat. Mater.*, **3** (1994) 765.
- [16] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, y R. H. Wentorf, *Nature*, **176** (1955) 51.
- [17] B. V. Deryagin y D. V. Fedoseev, *Russ. Chem. Rev.* **39** (1970) 783.
- [18] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, y B. V. Derjaguin, *J. Cryst. Growth*, **52** (1981) 219.
- [19] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, y N. Setaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982) 183.
- [20] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, y N. Setaka, *J. Mater. Sci.*, **17** (1982) 113.
- [21] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, y S. Setaka, *J. Cryst. Growth*, **62** (1983) 642.
- [22] Y. Matsui, S. Matsumoto, y N. Setaka, *J. Mater. Sci. Lett.* **2** (1983) 532.
- [23] S. Matsumoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4** (1985) 600.
- [24] S. Matsumoto, M. Hino, y T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987) 737.

- [25] B. V. Spitsyn y B. V. Derjaguin, Author's Certificate (patente de aplicación), 10 Julio 1956; Patente URSS 339 134, 4 Mayo 1980.
- [26] B. V. Spitsin, L. L. Bouilov, y B. V. Derjaguin, *J. Cryst. Growth*, **52** (1981) 219.
- [27] Y. Hirose y N. Kondo, Extended Abstracts, XXXV Spring Meeting, Jpn. Appl. Phys. Soc., **March 29** (1988) 434.
- [28] D. E. Patterson, B. J. Bai, C. J. Chu, R. H. Hauge, y J. L. Margrave, en "New Diamond Science and Technology", editado por R. F. Messier, J. T. Glass, J. E. Butler, y R. Roy, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, (1991) 433.
- [29] J. M. Pinneo, I Diamond Technology Initiative Workshop, MIT Lincoln Laboratories, Boston, MA, 2 Febrero 1987, paper 4.
- [30] K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda, y T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.*, **50** (1987) 728.
- [31] B. Singh, O. R. Mesker, A. W. Levine, y Y. Arie, *App. Phys. Lett.*, **52** (1988) 1658.
- [32] N. Ohtake, H. Tokura, Y. Kuriyama, Y. Mashimo, y M. Yoshikawa, Proceedings of the "First International Symposium on Diamond and Diamond-Like Films", The Electrochemical Society, Pennington, NJ, Proceedings **89** (1989) 93.
- [33] S. Miyake, W. Chen, A. Hoshino, y Y. Arata, *Trans. JWRI*, **17** (1988) 323.

- [34] Y. Mitsuda, T. Yoshida, y K. Akashi, *Rev. Sci. Instrum.*, **60** (1989) 249.
- [35] H. Kawarada, K. S. Mar, y A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987) L1032.
- [36] M. Aklufi y D. Brock, *Proceedings of the "First International Symposium on Diamond and Diamond-Like Films"*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, *Proceedings* **89** (1989) 114.
- [37] J. Prins y H. L. Gaigher en "New Diamond Science and Technology", editado por R. F. Messier, J. T. Glass, J. E. Butler, y R. Roy, *Materials Research Society, Pittsburgh, PA*, (1991) 561.
- [38] D. V. Fedoseev, V. L. Bukhovets, I. G. Varshavskaya, *Carbon*, **21** (1993) 289.
- [39] S. Aisenberg y R. Chabot, *J. Appl. Phys.*, **42** (1971) 2953.
- [40] P. K. Bachmann y W. van Enckevort, *Diamond Relat. Mater.*, **1** (1992) 1021.
- [41] B. E. Williams y J. T. Glass, *J. Mater. Res.*, **4** (1989) 373.
- [42] Y. Sato, M. Kamo, y N. Setaka, en *Proceedings VIII International Symposium of Plasma Chemistry*, editado por K. Akashi y A. Kinbara, Oxford, U. K.: *International Union of Pure and Applied Chemistry*, **1** (1987) 2446.
- [43] W. A. Landford, "MeV ion beam analysis of hydrogen in thin films", presentado en II Annual Diamond Technology Initiative Seminar, Durham, NC, 7-8 Julio 1987.

- [44] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, y T. Horiuchi, *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 4067.
- [45] F. G. Celi, A. J. Purdes, B. E. Gnade, y D. L. Weathers, "Solid-state hydrogen profiles in CVD diamond films", presentado en II International Conference on New Diamond Science and Technology, Washington, D.C., 23-27 Septiembre 1990.
- [46] D. N. Belton y S. J. Schmieg, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8** (1990) 2353.
- [47] P. Humble, *Proc. Roy. Soc. London A*, **381** (1982) 65.
- [48] S. Matsumoto y Y. Matsui, *J. Mater. Sci.*, **18** (1983) 1785.
- [49] H. Kawarada, K. Nishimura, T. Ito, J. Suzuki, K.S. Mar, Y. Yokota, y A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L683.
- [50] T. M. Hartnett, "Characterization of diamond deposition in a microwave plasma", M. S. thesis en Ciencia del Estado Sólido, The Pennsylvania State University, University Park, PA, 1988.
- [51] W. Zhu. "Microwave plasma enhanced chemical vapor deposition and structural characterization of diamond films", Ph. D. dissertation en Ciencia del Estado Sólido, The Pennsylvania State University, University Park, PA, 1990.
- [52] A. R. Badzian, T. Badzian, R. Roy, R. Messier y K. E Spear, *Mater. Res. Bull.*, **23** (1988) 531.
- [53] H. Schwarzbauer y R. Kuhnert, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **27** (1991) 93.
- [54] G. Davies, "The properties of diamond", editado por J. E. Field, Academic Press, London, capítulo 5 (1979) 165-81.

- [55] P. J. Dean, J. C. Male, *J. Phys. Chem. Solids* **25** (1964) 1369.
- [56] P. J. Dean, *Phys. Rev.* **139** (1965) A588.
- [57] A. T. Collins, *Diamond Relat. Mater.* **1** (1992) 457.
- [58] B. G. Yacobi y D. B. Holt, *J. Appl. Phys.*, **59** (1986) R1.
- [59] D. B. Holt y F. M. Saba, *Scanning Electron Microscopy*, **III** (1985) 1023.
- [60] "Diamantes castanhos. Estudo da emissão lenta de centros profundos". Tesis doctoral de Lucília Santos, Universidad de Aveiro, Departamento de Física, 1992.
- [61] J. Kölzer, C. Boit, A. Dallmann, G. Deboy, J. Otto, D. Weinmann, *J. Appl. Phys.* **71** (1992) R23.
- [62] G. Deboy, A. Dallmann, F. Koch, private communication.
- [63] Ch-L. Chiang, N. Khurana, *IEDM* (1986) 672.
- [64] N. Khurana, Ch-L. Chiang, *IEEE/IRPS* (1987) 72.
- [65] P. Solomon, N. Klein, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 1023.
- [66] N. T. Theis, J. R. Kirtley, D. J. Dimaria, D. W. Dong, "Spectroscopic studies of electronic conduction in SiO and Si-rich SiO", *Insulating films on semiconductors*, editado por J. F. Verweij y D. R. Wolters, North Holland (1983) 134.
- [67] D. B. Holt, "Quantitative Scanning Electron Microscopy", Editores: D. B. Holt, M. D. Muir, P. R. Grant, I. M. Boswara. Academic Press, London (1974), Capítulo 8.

- [68] J. H. N. Loubser y J. A. van Wyk, *Rep. Prog. Phys.* **41** (1978) 1201.
- [69] M. Fancinlli y T. D. Moustakas, *Diamond Relat. Mater.* **1** (1992) 773.
- [70] H. C. Casey, y J. S. Jayson, *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 2274.
- [71] H. A. Hoff, C. J. Craigie, E. Dantsker, y C. S. Pande, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 1693.
- [72] A. Van der Drift, *Philips Res. Rep.* **22** (1967) 267.
- [73] C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, y R. Brenn, *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 158.
- [74] R. E. Clausing, L. Heatherly, L. L. Horton, E. D. Specht, G. M. Begun, y Z. I. Wang, *Diamond Relat. Mater.* **1** (1992) 411
- [75] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, y B. V. Derjaguin, *J. Cryst. Growth* **52** (1981) 219.
- [76] J. E. Graebner, S. Jin, G. W. Kammlot, J. A. Heris, y L. F. Gardiner, *Nature* **359** (1992) 401.
- [77] S. Jin, J. E. Graebner, T. H. Tiefel, y G. W. Kammlot, *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 1038.
- [78] B. G. Yacobi, A. R. Badzian, y T. Badzian, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 1643.
- [79] L. H. Robins, L. P. Cook, E. N. Farabaugh, y A. Feldman, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 13367.

- [80] R. J. Graham, T. D. Moustakas, y M. M. Disko, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 3212.
- [81] R. J. Graham, y K. V. Ravi, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 1310.
- [82] P. J. Dean, *Phys. Rev. A* **139** (1965) 588.
- [83] T. Evans, S. T. Davey, y S. H. Robertson, *J. mater. Sci.* **19** (1984) 2405.
- [84] A. T. Collins, y S. H. Robertson, *J. Mater. Sci. Lett.* **4** (1985) 681.
- [85] J. A. Freitas, J. E. Butler, S. G. Bishop, W. A. Carrington, y U. Strom, *Mat. Res. Soc. Proc.* **162** (1990) 237.
- [86] G. Davies, M. F. Hamer, *Proc. R. Soc. Lond. A* **348** (1976) 285.
- [87] V. S. Vavilov, A.A. Gippius, A. M. Zaitsev, B. V. Deryaguin, B. V. Spitsyn, y A. E. Aleksenko, *Sov. Phys. Semicond.* **14** (1980) 1078.
- [88] Y. Yokota, H. Kawarada, y A. Hiraki, *Mat. Res. Soc. Proc.* **162** (1990) 231.
- [89] A. T. Collins, M. Kamo, y Y. Sato, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **22** (1989) 1402.
- [90] G. Davies, *Nature* **269** (1977) 498.
- [91] J. E. Lowther, A. M. Stoneham, *J. Phys. C* **11** (1978) 2165.
- [92] L. A. Vermeulen, C. D. Clark, J. Walker, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **23** (1975) 294.
- [93] G. Davies, y A. T. Collins, *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 80.

- [94] J. Ruan, W. J. Choyke, W. D. Partlow, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 6633.
- [95] B. G. Yacobi, J. Lebens, K. J. Vahala, A. R. Badzian, y T. Badzian, *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 92.
- [96] L. H. Robins, E. N. Farabaugh, y A. Feldman, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 394.
- [97] G. S. Gildenblat, S. A. Grot, C. R. Wronski, A. R. Badzian, T. Badzian, y R. Messier, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 586.
- [98] M. Kadoto, S. Hayashi, K. Iton, T. Inushima, y S. Yamazaki, Fall Meeting MRS 27 Nov–2 Dic, (1989), Boston MA.
- [99] K. Okano, H. Naruki, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida, y Y. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L173.
- [100] J. Mort, D. Kuhman, M. Machonkin, M. Morgan, F. Jansen, K. Okumura, Y. M. Legrice, y R. J. Nemanich, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 1121.
- [101] K. Okano, H. Naruki, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Lida, Y. Hirose, T. Nakamura, *Jpn. J. Appl.* **28** (1989) 1066.
- [102] A. T. Collins, A. W. S. Williams, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4** (1971) 1789.
- [103] M. W. Geis, Proc. Fall 1989 MRS Meeting, Boston MA, **162** (1989) 15.
- [104] C.-F. Chen, S.-H. Chen, T.-M Hong, T.-C Wang, *Thin Solid Films* **248**(1994) 149.

- [105] C. A. Chang, *J. Electrochem. Soc:Solid State Sci. Technol.* **123** (1976) 1245.
- [106] H. J. Kim, C. V. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 399.
- [107] J. A. Freitas Jr., U. Strom, A. T. Collins, *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 87.
- [108] J. Ruan, K. Kobashi, W. J. Choyke, *Appl. Phys. Lett.* **10** (1992) 3138.
- [109] J. A. Freitas Jr., K. Doverspike, y P. B. Klein, *Diamond Relat. Mater.* **3** (1994) 821.
- [110] M. W. Geis, y J. C. Angus, *Sci. American* ,Oct. (1992) 64.
- [111] L. Bergman, M. T. McClure, J. T. Glass, y R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 3020.
- [112] E. Pereira, L. pereira, y R. Raue, *Diamond Relat. Mater.* **1** (1992) 901.
- [113] A. T. Collins y S. C. Lawson, *J. Phys. Condens. Mater* **1** (1989)...
- [114] A. M. Zaitev, A. A. Gippius, V. S. Vavilov, *Sov. Phys. Semicond.* **16** (1982) 252.
- [115] G. Davies, *J. Phys. C.*, **12** (1979) 2551.
- [116] K. Mohammed, G. Davies, y A. T. Collins, *J. Phys. C.*, **15** (1982) 2779.
- [117] E. Pereira, y L. Santos, *J. Lumin.* **40/41** (1988) 139.

- [118] E. Pereira, y L. Pereira, Diamond Conference, Oxford, July 11-14, 1991, sin publicar.
- [119] S. C. Lawson, H. Kanda, H. Kiyota, T. Tsutsumi, y H. Kawarada, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 1729.
- [120] Y. L. Khong, A. T. Collins, y L. Allers, *Diamond Relat. Mater.* **3** (1994) 1023.
- [121] P. Bergman, y B. Monemar, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 12280.
- [122] K. V. Ravi, C. A. Koch, H. S. Hu, y A. Joshi, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 2356.
- [123] W. Zhu, B. R. Stoner, B. E. Williams, y J. T. Glass, *Proceeding of the IEEE* **79** (1991) 621.
- [124] N. Fujimori, T. Imaiand, A. Doi, *Vacuum* **36** (1986) 99.
- [125] K. Mitsuda, Y. Kojoma, T. Yoshida, y K. Akashi, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 1557.
- [126] A. Sawabe y T. Inuzuka, *Thin Solid Films* **137** (1986) 89
- [127] M. Schreck, R. Hessmer, S. Geier, B. Rauschenbach, y B. Stritzker, *Diamond Relat. Mater.* **3** (1994) 510.
- [128] D. Rats, L. Bimbault, L. Vandenbulcke, R. Herbin, y K. F. Badawi, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 4994.
- [129] J. J. Schermer, J. E. M. Hogenkamp, G. C. J. Otther, G. Janssen, W. J. P. van Enckevort, y L. J. Giling, *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 1149.

- [130] K. V. Ravi, *Diamond Relat. Mater.* **4** (1995) 243.
- [131] R. C. Aldredge, D. G. Goodwin, *J. Mater. Res.* **9** (1994) 80.
- [132] E. A. Frey, A. Tamhane, J. H. D. Rebello, S. A. Dregia, V. V. Subramaniam, *J. Mater. Res* **9** (1994) 625.
- [133] J. J. Schermer, W. P. J. van Enckevort, y L. J. Giling, *Diamond Relat. Mater.* **3** (1994) 408.
- [134] J. J. Schermer, W. A. L. M. Elst, y J. L. Giling, para publicar en *Diamond Relat. Mater.*
- [135] L. M. Hanssen, W. A. Carrington, J. E. Butlet, y K. A. Snail *Mater. Lett.* **7** (1988) 289.
- [136] M. A. Cappelli y P. H. Paul, *J. Appl. Phys.* **67** (1990)
- [137] B. Méndez y J. Piqueras, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 2776
- [138] S. Iyer, L. Small, S. M. Hegde, K. K. Bajaj, y A. Abul-Fadl, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 5902.
- [139] S. Zhang, M. E. Zvanut, Y. K. Vohra, S. S. Vagarali, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 2951.
- [140] L. Bergman, B. R. Stoner, K. F. Turner, J. T. Glass, y R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 3951.
- [141] S. Karasawa, M. Mitsuhashi, S. Ohya, K. Kobayashi, T. Watanabe, K. Hirai, K. Horiguchi, y F. Togashi, *J. Cryst. Growth* **128** (1993) 403.

- [142] M. Yoshikawa, Y. Mori, M. Maegawa, G. Katagiri, H. Ishida, y A. Ishitani, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 3114.
- [143] M. Mitsuhashi, S. Karasawa, S. Ohya, y F. Togashi, *Thin Solid Films*, **228** (1993) 76.
- [144] J. Ting, y M. L. Lake, *J. Mater. Res.* **9** (1994) 636.
- [145] A. T. Collins, M. Kamo, Y. Sato, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 2507.
- [146] P. J. Dean, E. C. Lightowers, y D. R. Wight, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 352.
- [147] C. Kittel, y E. Abrahams, *Phys. Rev* **90** (1953) 238.
- [148] M. Fanciulli, y T. D. Moustakas, *Materials Science Forum* **143–147** (1994) 35.
- [149] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **74** (1948) 1168.
- [150] V. P. Ageev, L. L. Builov, V. I. Konov, A. V. Kuzmichev, S. M. Pimenov, A. M. Prokhorov, V. G. Ralchenko, B. V. Spitsyn, y N. I. Chapliev, *Sov. Phys. Dokl.* **33** (1988) 840.
- [151] U. Bögli, A. Blatter, S. M. Pimenov, A. A. Smolin, y V. I. Konov, *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 782.
- [152] A. Boudina, E. Fitzer, G. Wahl, y H. Esrom, *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 678.
- [153] C. Johnston, P. R. Chalker, I. M. Buckley-Golder, P. J. Marsden, y S. W. Williams, *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 829.

- [154] U. Bögli, A. Baltter, A. Bächli, R. Lüthi, y E. Meyer, *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 924.
- [155] S. M. Pimenov, A. A. Smolin, V. G. Ralchenko, V. I. Konov, S. V. Likhanski, I. A. Veselovski, G. A. Sokolina, S. V. Bantsekov, y B. V. Spitsyn, *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 291.
- [156] S. M. Pimenov, A. A. Smolin, V. G. Ralchenko, y V. I. Konov, *Diamond Films Technol.* **2** (1993) 201.
- [157] V. G. Ralchenko, T. V. Kononenko, S. M. Pimenov, N. V. Chernenko, E. N. Loubnin, V. Yu. Armeyer, y A. Yu. Zlobin, *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 904.
- [158] B. R. Stoner, y J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.* **6** (1992) 699.
- [159] R. Hessmer, M. Schreck, S. Geier, y B. Stritzker, *Diamond Relat. Mater.* **3** (1994) 951.
- [160] T. Tachibana, B. E. Williams, y J. T. Glass, *Phys. Rev. B* **20** (1992) 11975.
- [161] T. Sugino, Y. Muto, J. Shirafuji, y K. Kobashi, *Diamond Relat. Mater.* **2** (1993) 797.
- [162] J. Mort, M. A. Machonkin, y K. Okumara, *Diamond Relat. Mater.* **1** (1992) 673.
- [163] R. Heiderhoff, P. Koschinski, M. Maywald, L. J. Balk, y P. K. Bachmann, *Diamond Relat. Mater.* **3** (1995) 645.
- [164] G. Panin, y E. Yakimov, *Semicond. Sci. Technol.* **7** (1992) A150.

- [165] D. B. Holt, sin publicar.
- [166] G. N. Panin, y E. B. Yakimov, *J. Physique IV*, colloque C6, **1** (1991) C6-181.
- [167] J. B. Gunn, *Solid State Electron.* **7** (1964) 739.
- [168] G. Dearnaley y D. C. Northrop, *Semiconductor Counters for nuclear radiations*. Spon. London (1966) 75.
- [169] D. B. Holt, E. Napchan, A. Wojcik, M. Ammou, y P. Gibart, *Microscopy of semiconducting materials 93*. Conf. Series (Inst. Phys. Bristol).
- [170] Y. Brada y D. B. Holt, sin publicar.
- [171] R. F. Davis, *Proceedings of the IEEE*. **79** (1991) 702.
- [172] S. Strite y H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10** (1992) 1237.
- [173] E. R. Glasser, T. A. Kennedy, K. Doverspike, L. B. Rowland, D. K. Gaskill, J. A. Freitas, Jr., M. Asif Khan, D. T. Olson, J. N. Kuznia, y D. K. Wickenden, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 13326.
- [174] H. Amano, T. Tanaka, Y. Kunii, K. Kato, S. T. Kim, y I. Akasaki, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1377.
- [175] S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1705.
- [176] T. S. Cheng, L. C. Jenkins, S. E. Hooper, C. T. Foxon, J. W. Orton, y D. E. Lacklison, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 1509.
- [177] J. Memminger, U. Jahn, O. Brandt, H. Yang, y K. Ploog, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 1881.