

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales**



**ESTUDIO CORRELATIVO DE PROPIEDADES
ELECTRONICAS LOCALES DE GaSb MEDIANTE
MICROSCOPIAS ELECTRONICA Y TUNEL DE
BARRIDO**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Pedro Hidalgo Alcalde

Bajo la dirección de los doctores:
M^a Bianchi Méndez Martín y Javier Piqueras de Noriega

Madrid, 2005

ISBN: 84-669-1741-1

T 24894



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
5314015004

Dpto. Física de Materiales
Fac. de CC. Físicas
Univ. Complutense de Madrid

**ESTUDIO CORRELATIVO DE PROPIEDADES
ELECTRÓNICAS LOCALES DE GaSb MEDIANTE
MICROSCOPIAS ELECTRÓNICA Y TÚNEL DE
BARRIDO.**

Memoria presentada por

PEDRO HIDALGO ALCADE

Para optar al título de

DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS

Tesis dirigida por los profesores:

M^a Bianchi Méndez Martín

Javier Piqueras de Noriega

24894



BIBLIOTECA



A mis Padres

Déjenme empezar con una frase célebre:

Blaise Pascal (1623-1661)

- *Lo último que uno sabe, es por donde empezar.*

Cuando Pascal pronunció esta frase, realmente estaba en lo cierto. Cuando comencé a trabajar en mis investigaciones, hace ya cuatro años, lo único que sabía era que debía estar muy agradecido a las personas que en su momento depositaron su confianza en mí. Lo posterior ha sido puramente una anécdota.

Por tanto, quiero mostrar mi más sincero agradecimiento no sólo a aquellas personas que en su momento depositaron su confianza en mí sino que me han ido mostrando el camino. Entiendo que la lista es muy larga así que espero que todos aquellos a los que no les he reconocido en estas líneas explícitamente su apoyo, me sepan perdonar y por favor, que sepan que mi reconocimiento, aunque no explicito aquí, lo tendrán siempre.

Quisiera mostrar mi agradecimiento a los profesores M^a Bianchi Méndez y Javier Piqueras. Ellos, como directores de esta tesis, son los que me han mostrado continuamente el camino a seguir, y no sólo en el transcurso de las investigaciones. Por eso me parece que mi agradecimiento ha de ser infinito.

Pero sería injusto no mostrar mi agradecimiento y mi respeto hacia las personas que me han ayudado en ese camino, compañeros del equipo de investigación, doctorandos y otros miembros del Departamento de Física de Materiales. En particular, a la Prof. Dra. Paloma Fernández, a la Prof. Dra. Ana Cremades, mi primer contacto con el SEM fue de su mano, así como al Dr. Carlos Díaz-Guerra, quien me mostró el mundo con el STM. Al Prof. Dr. Francisco Domínguez-Adame, gracias por ser más que un compañero de trabajo, y al Dr. Miguel Ángel García (más que un amigo). A Ana Urbieta, a Emilio Nogales y a Dorcas Torres. Al Prof. Dr. Enrique Maciá, por las tardes de charlas entorno a la Física, para mí fueron muy provechosas.

Deseo asimismo expresar mi agradecimiento al Prof. Ernesto Diéguez de la universidad Autónoma de Madrid y al Prof. P.S. Dutta del Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, Nueva York por la fabricación de las muestras investigadas en este trabajo así como por la discusión de los resultados.

A mis amigos (Juani, Jose, Gloria, Solsua, Marian, Ralf, Anthony, Rafa, Pablo, Joaquín, y a todos lo demás) por los buenos momentos. Gracias en especial a Josh, entre otras muchas cosas por animarme cuando más lo necesitaba.

Por último, y de un modo especial, a mi familia y a Gema, para que sepan perdonarme el tiempo que he dejado de dedicarles. A mis padres, desgraciadamente mi madre no podrá vivir este momento. A ella, con un recuerdo muy especial allí donde esté. A mi hermano, a Pili y a lo que venga, que también me acuerdo de él/ella. A mis tíos Antonio y M^a Loli y a mis primas Rocio y M^a del Mar, no tengo con que agradecerlos. Y como no, a Gema por apoyarme de una manera incondicional y soportar los fines de semana sin verme mientras acababa este trabajo.

Déjenme mostrarles una frase citada por Eugene Wigner(1902-):

La física se está volviendo tan increíblemente compleja que cada vez lleva más tiempo preparar a un físico. De hecho lleva tanto tiempo preparar a un físico para que llegue al punto en que entienda la naturaleza de los problemas físicos que cuando llega ya es demasiado viejo para resolverlos.

Pero durante este camino en el cual aprendemos lo maravilloso que es el mundo que nos rodea lo único que podemos decir es:

"Haz lo que ames, porque así amarás lo que haces"

Anónimo

ÍNDICE

1. CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.	1
1.1. Características generales y aplicaciones del antimonio de galio.	1
1.2. Defectos nativos en GaSb. Caracterización microestructural.	5
1.3. Objetivos y organización de la tesis.	9
2. CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	13
2.1. Muestras investigadas.	13
2.1.1. Muestras de GaSb sin dopar.	14
2.1.2. Muestras de GaSb dopado.	14
2.1.3. Uniones p-n basadas en GaSb.	19
2.2. Técnicas de caracterización.	20
2.2.1. Catodoluminiscencia (CL) en el microscopio electrónico de barrido.	21
2.2.2. Microanálisis de rayos-X.	25
2.2.3. Microscopía y espectroscopía de efecto túnel.	27
2.2.4. Difracción de rayos $-X$.	43

3. CAPÍTULO 3. GaSb DOPADO CON ELEMENTOS DE TRANSICIÓN (Cr, V, Ru).	45
3.1. Catodoluminiscencia de muestras sin dopar.	47
3.2. Efecto de los dopantes sobre los defectos aceptores nativos	48
3.3. Identificación de nanoprecipitados mediante STS.	64
3.4. Discusión de resultados.	75
4. CAPÍTULO 4. GaSb DOPADO CON ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS (Er Y Nd).	83
4.1. Catodoluminiscencia de muestras dopadas con erbio (Er).	84
4.2. Catodoluminiscencia de muestras dopadas con neodimio (Nd).	89
4.3. Análisis de los precipitados del Er por espectroscopía túnel de barrido.	96
5. CAPÍTULO 5. GaSb DOPADO CON IMPUREZAS ISOELECTRÓNICAS (In, Al).	107
5.1. Recombinaciones radiativas en GaSb dopado con In.	108
5.2. Análisis mediante difracción de rayos-X de la formación de $In_x Ga_{1-x} Sb$.	117
5.3. Recombinaciones radiativas en GaSb dopado con Al.	121
5.4. Discusión de resultados.	
5.4.1. Evidencias de la formación del compuesto $In_x Ga_{1-x} Sb$.	126
5.4.2. Nuevos mecanismos de emisión debidos al Al.	128

6. CAPÍTULO 6. CARACTERIZACIÓN DE UNIONES p-n BASADAS EN GaSb.	131
6.1. Catodoluminiscencia de las uniones.	132
6.2. Caracterización de las uniones mediante microscopía y espectroscopía túnel.	143
6.3. Discusión de resultados.	159
7. CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.	165
REFERENCIAS	171

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Características generales y aplicaciones del antimoniuro de galio.

Históricamente, la investigación y desarrollo de algunos compuestos semiconductores está íntimamente ligada a su utilización como emisores de radiación en el rango espectral del infrarrojo, sobre todo en base a su uso en la transmisión de señales por fibra óptica. Dentro de este grupo entra el antimoniuro de Galio (GaSb) que es un semiconductor binario de la familia de los III-V. Este material cristaliza en el sistema cúbico centrado en caras con estructura zinc-blenda, como se representa en la figura 1.1. En 1926, Goldschmidt sintetizó por primera vez este compuesto determinando experimentalmente su parámetro de red. Posteriormente, éste fue determinado con una mayor exactitud por Koster y Thoma¹. La estructura zinc-blenda no posee un centro de inversión, y direcciones opuestas en el cristal no son necesariamente equivalentes. La naturaleza química del enlace en los compuestos III-V es mixta entre un enlace covalente y uno iónico. La ionicidad de los enlaces en el GaSb es de 0.33. En la tabla 1 se encuentra una relación de las propiedades físicas más importantes.

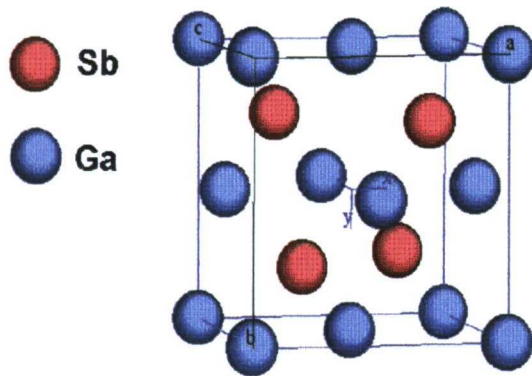


Tabla 1. Propiedades materiales del GaSb ²

Constante de Red (Å)	6,0959
Densidad (gr. cm ⁻³)	5,6137
Punto de Fusión (K)	985
Temperatura de Debye (K)	266
Conduc. Térmica (W·cm ⁻¹ K ⁻¹)	0.39 (300K)
Valor del interv. de Energía prohibida a 0K (eV)	0,8220

Figura 1.1. Red cristalina del GaSb.

De entre todos los compuestos binarios del grupo de los III-V, el GaSb está alcanzando un gran interés en su utilización como sustrato para la fabricación de dispositivos que operan en el rango de infrarrojo, ya que su parámetro de red tiene un buen acoplamiento con varias soluciones sólidas de compuestos III-V ternarios y cuaternarios cuyos ancho de banda prohibida cubren un rango espectral que oscila entre los ~ 0.3 y 1.58 eV (0.8 - 4.3 μm) como se muestra en la figura 1.2.

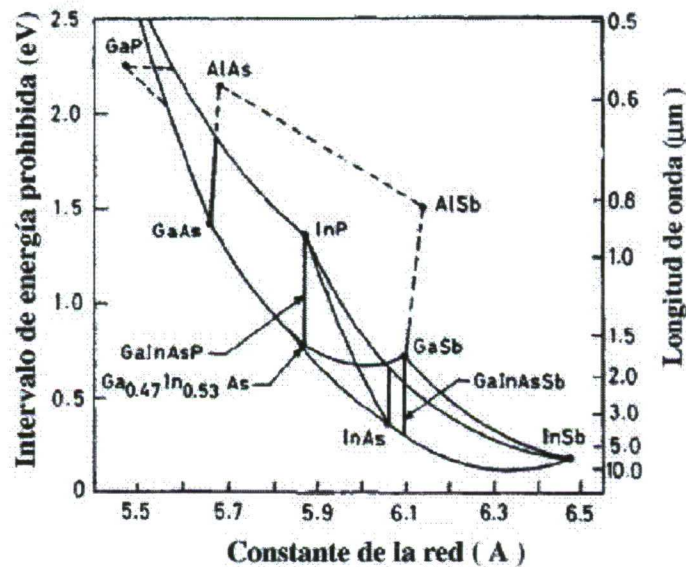


Figura 1.2. Intervalo prohibido de energía frente al parámetro de red para algunos compuestos III-V.

Desde el punto de vista de la elaboración de dispositivos, las estructuras basadas en GaSb se utilizan en la fabricación de diodos láser con pequeñas corrientes de pérdida, fotodiodos con una altísima eficiencia cuántica, dispositivos de alta frecuencia, células solares, etc. Los dispositivos basados en GaSb son unos firmes candidatos para aplicaciones tales como sensores de imagen en el infrarrojo, detectores de fuego y sistemas de medida y detección de gases corrosivos como el HCl.

Este material, también es interesante en el desarrollo de estudios básicos, ya que debido a las propiedades de su estructura de bandas, resulta adecuado para estudiar los procesos de recombinación Auger. Asimismo como consecuencia de su baja presión de vapor y de su bajo punto de fusión, sirve como modelo para el estudio de los efectos de convección y difusión, tanto en condiciones de gravedad terrestre como de microgravedad ³.

El GaSb es un semiconductor de intervalo de energía prohibida directo. El valor de éste intervalo es de 0.822 eV a 0 K, tal y como se expresa en la Tabla 1. Este valor lo cataloga dentro de los conocidos como semiconductores de intervalo de energía prohibida estrecho, de ahí su importancia en aplicaciones dentro del campo de los detectores de infrarrojo cercano. La estructura de bandas de energía se puede observar en la figura 1.3⁴. Las energías de los diferentes puntos de simetría, relativos al máximo de la banda de valencia se recogen en la figura 1.4, donde hemos incluido las posiciones de las bandas de energía determinadas mediante la teoría, y mediante las técnicas de espectroscopía de fotoemisión y de electrorreflectancia.

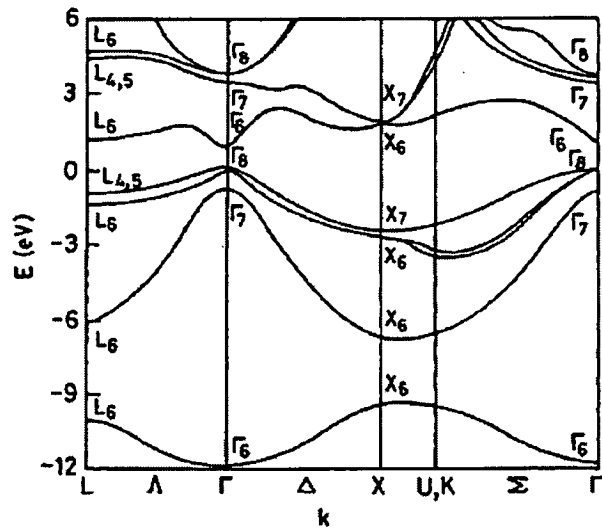


Figura 1.3. Estructura de bandas del GaSb.

Symmetry points	Theory	ARPES	EL
$E(\Gamma_{6v})$	-12.00	-11.64	
$E(\Gamma_{7v})$	-0.76	-0.82	-0.756
$E(\Gamma_{8v})$	0		
$E(\Gamma_{6c})$	0.86		0.822
$E(\Gamma_{7c})$	3.44		3.191
$E(\Gamma_{8c})$	3.77		3.404
$E(\Gamma_{8c})$			7.9
$E(L_{6v})$	-10.17	-10.06	
$E(L_{6v})$	-6.25	-6.60	
$E(L_{6v})$	-1.45	-1.55	-1.530
$E(L_{4,5v})$	-1.00	-1.10	
$E(L_{6c})$	1.22		1.095
$E(L_{4,5c})$	4.43		4.36
$E(L_{6c})$	4.59		4.49
$E(X_{6v})$	-9.33	-9.62	
$E(X_{6v})$	-6.76	-6.90	
$E(X_{6v})$	-2.61	-3.10	
$E(X_{7v})$	-2.37	-2.86	
$E(X_{6c})$	1.72		
$E(X_{7c})$	1.79		
$E(\Sigma_{3,4v}^{min})$		-3.64	
		-3.90	

Figura 1.4. Energías de los puntos de simetría de la estructura de bandas relativas al borde de la banda de valencia (en eV).

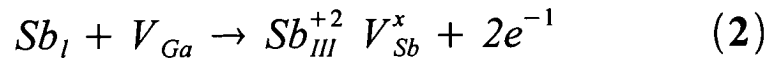
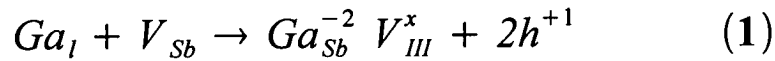
Al igual que muchos semiconductores de su misma categoría, presenta una alta movilidad de los portadores ⁵ ($\mu_n = 4000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_p = 650 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y posee masas efectivas pequeñas para los huecos ligeros ($0.05 m_0$) y electrones de conducción ($0.05 m_0$). Las masas de los portadores han sido evaluadas por la técnica de resonancia de ciclotrón y a partir del análisis de la densidad de estados y de las propiedades de transporte ^{6,7}.

1.2 Defectos nativos en GaSb. Caracterización microestructural.

El antimoniuro de galio (GaSb) puro, sin dopar y crecido a partir de una solución líquida, es usualmente tipo p por naturaleza, con una concentración de aceptores que ronda los $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ debido a los defectos que se generan durante su crecimiento. Este hecho, junto con su pequeño intervalo de energía prohibida, hace que presente conducción intrínseca incluso a temperaturas tan bajas como los 100 K. Hacia los años 70, se llegó a la convicción de que la alta concentración de portadores no era debida a la introducción involuntaria de impurezas durante el crecimiento sino más bien debida a defectos nativos. Estos defectos nativos son generalmente, o bien vacantes o bien defectos de antisitio ^{8,9,10}, que ocasionan, como en otros semiconductores de la familia de los III-V, una pequeña falta de estequiometría en el cristal. Cuando se crece este material a partir de solución líquida y se incrementa la concentración de Sb en la solución, se observa una reducción apreciable de estos aceptores nativos, lo cual indica que éstos están relacionados, o bien con un exceso de Ga o bien con una deficiencia de Sb en la mezcla. Pero el crecimiento del GaSb a partir de soluciones líquidas ricas en Sb está limitado por la presencia de un punto eutéctico en el diagrama termodinámico al 88% de Sb (a $590 \text{ }^\circ\text{C}$)¹¹.

Reid¹² et al. llevaron a cabo varios experimentos en los cuales se crecían cristales de GaSb desde soluciones líquidas no estequiométricas. Tras desarrollar un exhaustivo estudio de las mismas, llegaron a la conclusión de que la propuesta más firme de defecto aceptor era un átomo de Ga situado en una posición de Sb. El modelo propuesto de una vacante de Ga ligado

a un antisitio de Ga formando el complejo ($V_{Ga}Ga_{Sb}$), según la reacción $Ga_{Ga} + V_{Sb} \leftrightarrow V_{Ga}Ga_{Sb}$, está de acuerdo con investigaciones sobre cálculos termodinámicos llevados a cabo por Edelin¹³ e Ichimura¹⁴. Éste último, propone que durante el crecimiento del GaSb se activan los dos procesos siguientes:



donde el subíndice *l*, III y Sb representan a la fase líquida, un sitio en la red correspondiente a un elemento del grupo III y sitio de un elemento del grupo V respectivamente y el superíndice representa el estado de carga indicando el superíndice x estado de carga neutro.

La reacción (2) es difícil de activar debido a la alta entalpía de formación. Cuando se crece GaSb a partir de composiciones estequiométricas o con riqueza de Ga, independientemente de la forma de crecimiento, la conducción es siempre tipo p ya que la reacción (1) es la más favorable. Por el contrario, cuando se crece el GaSb con un exceso de Sb y con temperaturas de crecimiento inferiores a los 530 °C, utilizando técnicas como por ejemplo la epitaxia de haces moleculares, la concentración de Sb_{Ga}^{+2} es mayor que la concentración de Ga_{Sb}^{-2} , pudiéndose obtener GaSb con conductividad tipo n¹⁵. Cuando la temperatura de crecimiento es superior a estos 530 °C y bajo las mismas condiciones de partida en lo referente a la concentración de componentes, el GaSb presenta conductividad tipo p, pero la concentración de huecos es más baja que la mostrada por aquellas muestras crecidas con riqueza en Ga. Por tanto en el caso de que se crezca GaSb con riqueza en Sb, el antimonio de galio puede variar su conductividad de p a n o viceversa únicamente variando su temperatura de crecimiento.

Como se indicó anteriormente, la solución líquida de Sb y GaSb muestra un punto eutéctico a 590 °C y por tanto, podemos decir que el GaSb crecido desde fase líquida muestra siempre conductividad tipo p.

Investigaciones sobre propiedades ópticas y eléctricas llevadas a cabo para determinar la naturaleza del complejo $V_{Ga}Ga_{Sb}$, muestran que se trata de un defecto doblemente ionizable. Introduce dos niveles aceptores en el intervalo prohibido de energía. El primer nivel está situado a unos 34 meV sobre la banda de valencia, y el segundo a unos 102 meV sobre este mismo punto de referencia¹². En experimentos de fotoluminiscencia a baja temperatura (4.2K), se observa que el GaSb sin dopar muestra del orden de 20 transiciones en el intervalo de energía comprendido entre los 680-810 meV. Sin embargo sólo algunas de ellas son asociadas a transiciones propias del material y no ligadas a posibles impurezas residuales. Así básicamente distinguimos tres transiciones dominantes en el espectro: una emisión en 810 meV asociada a la transición banda de conducción banda de valencia, otra centrada en los 777 meV y asociada a la transición desde el borde de la banda de conducción al primer nivel de ionización del aceptor nativo y otra que involucra al segundo nivel de ionización del defecto nativo y que se sitúa entorno a los 710 meV. Dutta et al.¹⁶ e independientemente Nicholas et al.¹⁷, han realizado un estudio de la evolución con la temperatura de estos dos picos, estableciendo una comparación entre las intensidades de ambos, llegando a resultados similares. Entre los resultados obtenidos indicaremos que la emisión de la banda de 710 meV es rápidamente bloqueada por los efectos del incremento de la temperatura. En la figura 1.5, podemos ver una serie de espectros de fotoluminiscencia tomados en muestras de GaSb sin dopar a diferentes temperaturas¹⁸. En ella se observa con mayor detalle la forma y posición de los picos mencionados anteriormente. Los picos denotados como D y BE2 corresponden a transiciones directas banda-banda (D), y a transiciones banda-banda asociadas con excitones ligados a estados aceptores neutros, (identificadas mediante medidas de efecto Zeeman¹⁹). También podemos observar una banda, de intensidad más débil que la anterior, llamada comúnmente banda A y que está centrada en los 777 meV . Esta es la emisión relacionada con los defectos nativos del GaSb. La banda observada en los espectros de baja temperatura y denotada como A-LO se atribuye a una réplica fonónica de la banda A. Su posición está en torno a los 748 meV y desaparece a temperaturas superiores a los 77 K.

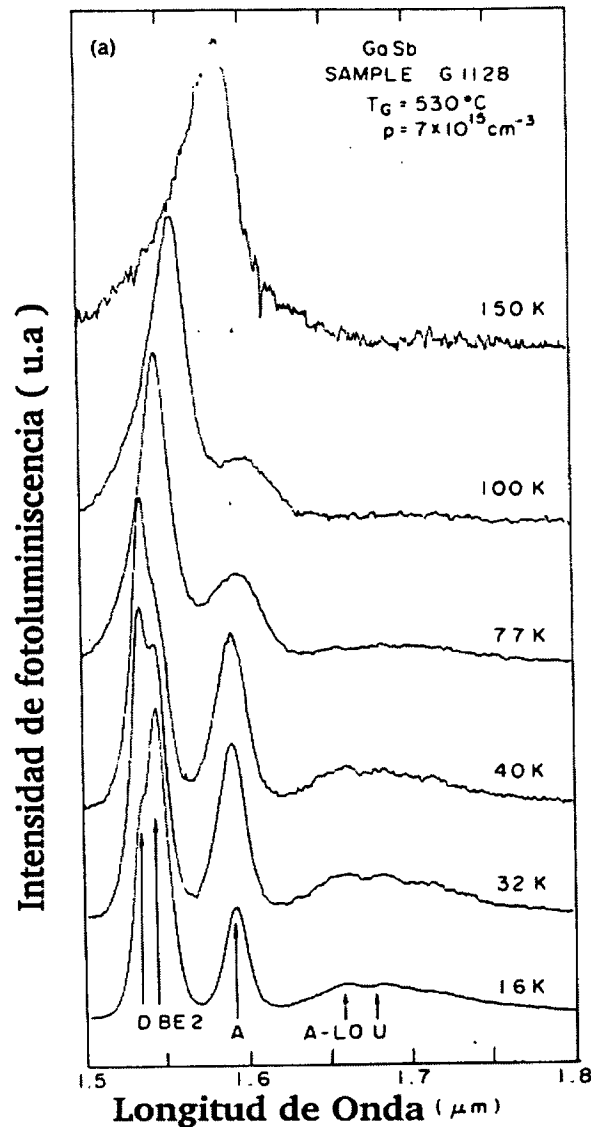


Figura 1.5. Espectros de fotoluminiscencia en muestras de GaSb tipo p, tomados a varias temperaturas.

Espectros realizados mediante la técnica de catodoluminiscencia (CL)²⁰ en diferentes muestras de GaSb sin dopar, presentan asimismo las bandas de emisión características del GaSb. Únicamente existen variaciones en las intensidades de emisión, pero esto se puede explicar aludiendo al hecho de que una mayor o menor presencia de defectos nativos en la muestra afecta a la intensidad de la banda de emisión de 777 meV (banda A). Vemos por tanto, que una reducción en la intensidad de la emisión de la banda A, nos lleva a decir que

existe una reducción en la concentración de defectos nativos. El interés en la reducción de la concentración de los defectos nativos radica en que ésta afecta a la movilidad de los portadores, encontrándose que muestras que presentan una banda A intensa en PL²¹ tienen una movilidad menor que aquellas cuya banda A es menos importante.

1.3. Objetivos y organización de la tesis.

En el presente trabajo de tesis doctoral se han caracterizado monocristales de GaSb y, especialmente, se ha realizado un estudio del efecto que produce sobre sus propiedades electrónicas la introducción de diferentes tipos de dopantes.

La mayoría de los estudios previos llevados a cabo en GaSb se refieren a muestras crecidas mediante la técnica de Czochralski y la caracterización se ha llevado a cabo mediante fotoluminiscencia. El hecho de desarrollar un estudio sobre muestras crecidas por Bridgman se debe a que, al contrario que las muestras crecidas por Czochralski, no exhiben estriaciones por impurezas y poseen en general mejor calidad. En esta tesis se pretende considerar otros aspectos en la caracterización de este material y se desarrolla un estudio sobre GaSb crecido mediante la técnica de Bridgman vertical, utilizando como herramientas de caracterización las microscopías electrónica y túnel de barrido (conocidas por sus siglas SEM y STM respectivamente). En el caso del SEM hemos utilizado los modos de catodoluminiscencia (CL) y el microanálisis de rayos X, tanto en el modo de dispersión de energías (EDX) como en el de longitudes de onda (WDX). En lo que al STM se refiere, además del modo usual de corriente constante, hacemos uso de la espectroscopía túnel en el modo CITS (Current Induced Tunnelling Spectroscopy).

Nuestro objetivo básico es llegar a entender la naturaleza de los defectos que se originan en el GaSb y que influyen sobre sus propiedades ópticas y electrónicas, afectando al funcionamiento de los dispositivos. En primer lugar investigamos mediante la técnica de CL el GaSb sin dopar para tener una idea global de los problemas que surgen durante el

crecimiento, qué características y/o defectos presenta y cuáles habría que eliminar en relación con las posibles aplicaciones del material. Seguidamente comenzamos a investigar, mediante CL, cómo afecta a la estructura de defectos que anteriormente hemos encontrado el dopado del material con diferentes tipos de impurezas.

Mediante el uso de un microscopio combinado SEM/STM se pretende llevar a cabo un estudio correlativo de la topografía y propiedades electrónicas de algunas muestras en las que se han detectado precipitados mediante CL y electrones secundarios. Para ello se hace uso de una técnica de espectroscopía túnel con resolución espacial, la CITS. Utilizando el modo de emisión de electrones secundarios del SEM y el sistema de desplazamiento de la muestra, se puede visualizar y seleccionar la superficie a investigar mediante el STM. Esto permite comparar los resultados de las medidas de CITS efectuadas en las zonas en las que se observa un cierto contraste y que están alejadas de los precipitados observados previamente en CL, con los resultados de las medidas llevadas a cabo sobre ellos.

Por último, extendemos la investigación al caso más complejo de las homouniones de GaSb, en concreto uniones p-n, analizando las posibilidades de las técnicas utilizadas (SEM y STM) en la caracterización electrónica a nivel microscópico de este sistema.

Los resultados obtenidos en este trabajo y sus correspondientes discusiones se encuentran agrupados en siete capítulos. En este primer capítulo de introducción se han descrito las principales características y aplicaciones del GaSb, así como algunos precedentes de su estudio mediante diferentes técnicas entre las que destaca la fotoluminiscencia.

En el segundo capítulo se especifican todas las muestras investigadas, agrupadas por el tipo de dopante que contienen, se exponen brevemente los fundamentos físicos de las técnicas de caracterización utilizadas y se describen los respectivos sistemas experimentales utilizados.

El tercer capítulo está dedicado a los efectos que sobre las propiedades electrónicas produce el dopado del GaSb con elementos de transición (Ru, V y Cr). Este capítulo está

dividido en cuatro secciones. En la primera investigamos mediante la CL muestras de GaSb sin dopar para posteriormente poder describir los efectos de los dopantes. En la segunda sección estudiamos, con ayuda de la CL también, el efecto que producen los dopantes sobre los niveles aceptores nativos, defecto más común y que limita en mayor medida la aplicación del GaSb en la fabricación de dispositivos. Asimismo y debido a que durante el crecimiento de las muestras se produce un gradiente de concentración de cada uno de los dopantes, investigamos qué efectos producen estos al ir variando su concentración. El efecto más común es la aparición de procesos de precipitación. Estos procesos de precipitación se estudian en una segunda parte de esta sección mediante análisis de EDX. En la tercera sección investigamos mediante STM la formación de precipitados de tamaño nanométrico no detectables por sus dimensiones mediante CL. Del mismo modo, este estudio espectroscópico nos permitirá determinar la estructura de niveles electrónicos superficiales en cada una de las muestras. Finalmente en la cuarta sección discutimos los resultados del capítulo.

En el capítulo cuarto, estudiamos GaSb dopado con elementos de las tierras raras (Er y Nd). Este capítulo está dividido en tres secciones. En la primera investigamos mediante CL las posibles bandas de emisión asociadas a transiciones internas de los átomos de dopante. La aparición de estas emisiones no es inmediata ya que necesitan una concentración crítica de dopante que puede ser inferior o superior al límite de solubilidad. En ambos casos se ha rebasado este límite de solubilidad y se han encontrado procesos de precipitación, que han sido investigados mediante la técnica de espectroscopía túnel de barrido en la segunda sección de éste capítulo. Finalmente, en una tercera sección hacemos una discusión de todos los resultados obtenidos.

En el capítulo quinto investigamos los efectos que producen las impurezas isoelectrónicas en el GaSb. Más concretamente investigamos los efectos del dopado con In y con Al. Los resultados obtenidos de CL nos llevan a investigar la posible formación de compuestos ternarios de (In,Al), Ga y Sb. En la segunda sección analizamos mediante difracción de rayos X la formación de estos compuestos ternarios, y finalmente en la tercera sección discutimos los resultados obtenidos.

Por último en el capítulo sexto caracterizamos tres homouniones p-n de GaSb formadas a partir de la difusión de Zn en un sustrato de GaSb dopado con Te y con conductividad tipo n. El capítulo consta de tres secciones. En la primera caracterizamos mediante CL tanto las uniones como el sustrato para ver la influencia que éste tiene en las características y homogeneidad de las mismas. En la segunda sección estudiamos la uniformidad de la capa difundida mediante la espectroscopía túnel de barrido. Además intentamos visualizar el perfil de difusión mediante el microscopio túnel de barrido analizando una sección transversal de una de las uniones para complementar los datos de espectrometría de iones secundarios (SIMS). Hemos obtenido una imagen real y con una alta resolución espacial del perfil de difusión. Finalmente en una tercera sección discutiremos los resultados obtenidos.

Las principales conclusiones de este trabajo de investigación se exponen en el séptimo y último capítulo.

Capítulo 2

TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

En este capítulo vamos a hacer una descripción detallada de las muestras investigadas durante el desarrollo del presente trabajo. Asimismo haremos una breve descripción de todas y cada una de las técnicas de caracterización de semiconductores que se han utilizado.

2.1 Muestras investigadas.

Se han caracterizado monocristales de GaSb dopados con diferentes elementos. Todas las muestras investigadas de GaSb, fueron crecidas por la técnica de Bridgman vertical²² "sin semilla". Este método de crecimiento no induce una orientación preferencial a lo largo del eje de crecimiento. Uno de los problemas que se suele presentar en la utilización de este método es la nucleación inicial del material. Esto nos lleva a una policristalinidad de las muestras. Externamente todas ellas presentan la forma de lingote de unos 60 mm de longitud y 12 mm de diámetro. La forma de las muestras en lingotes de estas dimensiones nos va a permitir desarrollar, paralelamente a la caracterización, un estudio de la segregación de las impurezas a lo largo del eje de crecimiento. De todos los lingotes se cortaron 4 discos en posiciones

diferentes a lo largo del eje de crecimiento. Posteriormente, cada disco fue pulido inicialmente mediante procedimientos mecánicos con polvo de alúmina de $5\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m}$. Finalmente se les realizó un pulido químico con CP4 ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$), hasta que la superficie quedó lo más pulida posible. Las características generales de las diferentes muestras, se detallan a continuación.

2.1.1 Muestras de GaSb sin dopar.

Como primer objetivo y punto de partida nos planteamos una caracterización inicial de muestras de GaSb sin dopar para establecer un punto de comparación posterior sobre los efectos que producen los dopantes. Se creció un lingote de GaSb sin dopar de las dimensiones anteriormente citadas bajo las mismas condiciones que el resto de las muestras. Para el crecimiento del GaSb se usó Ga y Sb de pureza 99.9999%. Se cortaron dos discos en diferentes posiciones del lingote y se realizó un estudio sobre ambos. Cada uno de estos discos, fue pulido siguiendo el procedimiento expuesto anteriormente. Las dimensiones de estos discos son de unos 12 mm de diámetro y unos 3 mm de espesor. Las muestras fueron crecidas por P. S. Dutta en el Laboratorio de Física de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid, bajo la supervisión del profesor E. Diéguez

2.1.2 Muestras de GaSb dopado.

Como segundo punto de interés, se planteó observar el efecto del dopado sobre las propiedades del GaSb. Se creció GaSb dopado con elementos de diferentes grupos, los cuales pasamos a detallar a continuación:

DOPADO CON ELEMENTOS DE TRANSICIÓN:

Se dopó GaSb con elementos de transición, más concretamente con Vanadio (V), Rutenio (Ru) y Cromo (Cr). En todos los casos la técnica de crecimiento utilizada fue la de Bridgman vertical y la concentración inicial de dopante en la mezcla fue de 10^{17} at./cm⁻³. De cada uno de los lingotes obtenidos se cortaron cuatro discos perpendiculares al eje de crecimiento. Cada uno de ellos fue pulido según el procedimiento habitual. Los distintos discos, fueron etiquetados de 1 a 4. El disco 4 corresponde a la posición del lingote por donde comienza a solidificar la mezcla, según se ilustra en la siguiente figura (Figura 2.1), y el disco 1 corresponde al final del lingote siguiendo la dirección de crecimiento. Todas ellas fueron crecidas en la Universidad Autónoma, en el laboratorio del Prof. E. Diéguez por P.S. Dutta.



Figura 2.1: Dirección de solidificación de los lingotes.

Un trabajo anterior, realizado por B. Méndez²³ en muestras de GaSb dopado con Cr y utilizando la técnica de CL, muestra la necesidad de realizar un estudio sobre cada uno de los lingotes a lo largo de la dirección de crecimiento, ya que se observó una segregación de dopante a lo largo de ella, llegando a obtener diferencias apreciables en los espectros de CL desde las zonas ricas a las pobres en Cr.

En el siguiente cuadro, exponemos la denominación de cada una de las muestras investigadas. En adelante, nos referiremos a ellas con los nombres mencionados aquí.

<i>Dopante</i>	<i>Disco 1</i>	<i>Disco 2</i>	<i>Disco 3</i>	<i>Disco 4</i>
Cromo (Cr)	Cr (1)	Cr (2)	Cr (3)	Cr (4)
Vanadio (V)	V (1)	V (2)	V (3)	V (4)
Rutenio (Ru)	Ru (1)	Ru (2)	Ru (3)	Ru (4)

DOPADO CON TIERRAS RARAS:

Con el objetivo de estudiar la posible aplicación del GaSb como material matriz para activar la emisión intraiónica de elementos de tierras raras, se ha dopado éste con erbio (Er) y neodimio (Nd). Para cada caso se han crecido tres muestras con diferente concentración de dopante.

Así, usando metales de alta pureza (Sb y Ga con pureza del 99.9999% y Er con pureza del 99.9%), se crecieron muestras de GaSb con diferentes concentraciones de dopante, una con 1×10^{19} at./cm³, otra con 2×10^{19} at./cm³ y finalmente una tercera con 8×10^{19} at./cm³. El método de crecimiento fue el de Bridgman vertical descrito anteriormente. La velocidad de crecimiento fue de 3 mm/h a un gradiente de temperatura de 35° C/cm. De los lingotes se cortaron discos perpendiculares al eje de crecimiento y éstos fueron pulidos según el procedimiento habitual. J.L. Plaza²⁴ ha realizado un estudio detallado sobre la distribución del dopante a lo largo de la dirección de crecimiento mediante espectrofotometría de absorción atómica (AAS) y ha observado que a lo largo de casi todo el lingote la concentración de Er es básicamente constante, sufriendo únicamente un cambio muy brusco al final del lingote ya que la incorporación del Er al material solidificado no es muy alta, quedándose éste en la fase líquida. En este mismo estudio, se expresan con detalle los valores de los coeficientes de segregación efectivos para cada uno de los lingotes con valores ligeramente diferentes para posiciones centrales o periféricas de cada disco. No se muestran valores para la muestra con concentración inicial de Er más baja, ya que resulta imposible realizar las mediciones por

problemas de resolución con el equipo utilizado. En el siguiente cuadro, se detallan algunos valores útiles medidos en estas muestras, donde K_{eff} representa el coeficiente de segregación efectivo. Los discos que hemos sometido a estudio corresponden a la parte central del lingote.

<i>Muestra</i>	<i>GaSb:Er (25)</i>	<i>GaSb:Er (26)</i>	<i>GaSb:Er (27)</i>
<i>propiedades</i>			
Concentración de Er en la mezcla (at./cm ³).	1x10 ¹⁹	2x10 ¹⁹	8x10 ¹⁹
K_{eff} (Centro)	---	0.09± 0.03	0.36± 0.03
K_{eff} (Periferia)	---	0.08± 0.02	0.44± 0.02
Resistividad (Ω x cm)	0,035	0,018	0,0017
Concentración de huecos (cm ⁻³)	5.0 x 10 ¹⁷	12 x 10 ¹⁷	250 x 10 ¹⁷
Movilidad (cm ² /V · seg.)	330	280	180

Por otra parte, se crecieron tres lingotes de GaSb dopado con Nd, mediante la técnica de Bridgman vertical. Las condiciones de crecimiento fueron las mismas que las utilizadas para las muestras con Er. La concentración en mezcla de dopante fue, para cada uno de los lingotes, de 0.6×10^{19} at./cm³, otra de 2.4×10^{19} at./cm³ y una tercera con concentración en mezcla de 9.6×10^{19} at./cm³. La pureza de los metales utilizados fue de 99.9999% para Ga y Sb y del 99.9% para el Nd. De cada lingote se cortó un disco de la parte central y éste fue pulido tanto mecánica como químicamente según el procedimiento habitual expresado anteriormente. Estas muestras, al igual que las anteriores de Er fueron crecidas por J.L. Plaza en la Universidad Autónoma de Madrid. J.L. Plaza²⁵, ha llevado a cabo, al igual que sobre las anteriores muestras, estudios de absorción atómica para determinar la distribución de dopante a lo largo del lingote. Al igual que en el caso anterior, los lingotes muestran una distribución casi constante a lo largo de todo el eje de crecimiento, mostrando un incremento de Nd al final de éste, de lo cual deducimos que el Nd no se incorpora en gran cantidad a la fase sólida, quedándose en la fase líquida. Asimismo, Plaza ha realizado medidas de movilidad, resistividad y concentración de portadores sobre estas muestras. Los resultados son los mostrados a continuación:

<i>Muestra</i>	<i>GaSb:Nd (28)</i>	<i>GaSb:Nd (29)</i>	<i>GaSb:Nd (30)</i>
<i>propiedades</i>			
Concentración de Nd en la mezcla (at./cm ³).	0.6 x10 ¹⁹	2.4 x10 ¹⁹	9.6 x10 ¹⁹
K _{eff} (Centro)	---	0.10± 0.02	0.27± 0.04
K _{eff} (Periferia)	---	0.14± 0.02	0.48± 0.05
Resistividad (Ω x cm)	0,0854	0,0714	0,0273
Concentración de huecos (cm ⁻³)	1.8 x 10 ¹⁷	2.4 x 10 ¹⁷	10 x 10 ¹⁷
Movilidad (cm ² /V·seg)	410	370	230

DOPADO CON IMPUREZAS ISOELECTRÓNICAS:

Para estudiar la influencia del dopante en la estructura de defectos y atendiendo a la importancia del crecimiento de compuestos ternarios, se han crecido muestras de GaSb dopado con impurezas isoelectrónicas. Estas son: indio (In) y aluminio (Al). La concentración en mezcla fue de 10¹⁷ at./cm³. Para ambas, el método de crecimiento ha sido el habitual, Bridgman vertical, con velocidades de crecimiento de 3 mm/h y gradiente térmico del horno de 35 °C/mm. Al igual que el resto de muestras anteriores, las de esta serie fueron crecidas encapsuladas en ampollas de cuarzo a una presión de 10⁻⁶ Torr. Igualmente, se obtuvieron tres lingotes de unos 60 mm de longitud y 12 mm de radio. Se cortaron 4 discos a lo largo del eje de crecimiento y cada uno de ellos fue pulido mecánica y químicamente. Las muestras fueron en este caso crecidas por P.S. Dutta en la Universidad Autónoma de Madrid.

En el siguiente cuadro se detalla la denominación cada una de las muestras investigadas. En adelante, nos referiremos a ellas con los nombres propuestos aquí.

<i>Dopante</i>	<i>Disco 1</i>	<i>Disco 2</i>	<i>Disco 3</i>	<i>Disco 4</i>
Aluminio (Al)	Al (1)	Al (2)	Al (3)	Al (4)
Indio (In)	In (1)	In (2)	In (3)	In (4)

2.1.3 Uniones p-n basadas en GaSb.

Con el objetivo de estudiar la aplicación del GaSb en el diseño de dispositivos hemos caracterizado tres uniones p-n basadas en GaSb. La forma de fabricación ha sido por difusión de zinc (Zn) sobre un sustrato de GaSb tipo n (GaSb:Te). Las uniones han sido crecidas en el Center for Integrated Electronics and Electronics Manufacturing de Nueva York por P.S. Dutta. Las muestras analizadas son las siguientes:

- i. La muestra etiquetada como "PN1", consiste en un sustrato tipo n (GaSb dopado con Te) sobre el cual se ha difundido Zn para formar la unión p-n. El tiempo de difusión fue de 2 horas a una temperatura constante de 650°C.
- ii. La muestra etiquetada como "PN2" consiste en un sustrato tipo n (idéntico al anterior) sobre el cual se ha difundido Zn. El tiempo de difusión fue de 2 horas y la temperatura a la cual se desarrolló el proceso de 450 °C. La técnica empleada fue diferente a la utilizada para la difusión de la muestra pn1.
- iii. Finalmente la muestra etiquetada como "PN3" es idéntica a la anterior pero difundida a 500 °C por una técnica diferente a las dos anteriores.
- iv. Asimismo disponemos de una cuarta muestra que procede del sustrato y a la que nos referiremos como sustrato o muestra de control. La concentración de portadores tipo n en el sustrato es de 2×10^{17} at./cm⁻³.

En la figura 2.2, podemos ver los perfiles de difusión del Zn, medidos mediante la técnica SIMS. En ella podemos apreciar la profundidad de cada unión.

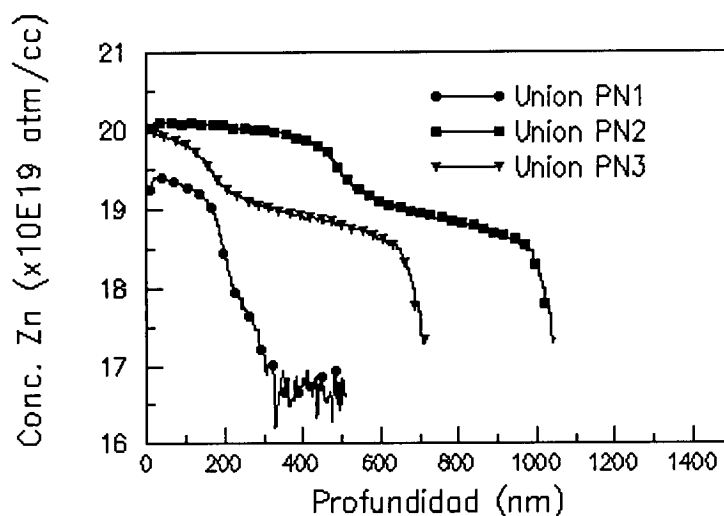


Figura 2.2. Perfiles de difusión del Zn en sustratos de GaSb:Te, obtenidos mediante la técnica de espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS).

2.2 Técnicas de caracterización.

En este trabajo se han utilizado varias técnicas de caracterización agrupadas básicamente en dos bloques. Uno de ellos engloba a las denominadas técnicas de inyección de haces asociadas al microscopio electrónico de barrido (SEM), que incluye la técnica de catodoluminiscencia (CL) y el microanálisis de rayos X - tanto en dispersión de energías (EDX, Energy Dispersive X-ray microanalysis) como en longitudes de onda (WDX, Wavelength Dispersive X-ray microanalysis) - ; el otro corresponde a las microscopía y espectroscopía de efecto túnel (STM/S, Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy). Otra técnica utilizada, complementaria a las anteriores, ha sido la difracción de rayos X. Las medidas de CL y STM/S han sido realizadas en el Departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid. Los trabajos de EDX y WDX se han llevado a cabo en el Centro de Microscopía "Luis Brú" de ésta misma Universidad, y los de difracción de rayos X se han realizado en el CAI de difracción de rayos X de la Universidad Complutense.

2.2.1 Catodoluminiscencia en el microscopio electrónico de barrido.

- *Mecanismos de generación de la señal de CL.*

Los mecanismos de emisión de fotones en sólidos inorgánicos, son todos similares, independientemente de la energía de excitación. Sin embargo, a la hora de hablar de cómo se activan estos mecanismos, existen diferentes técnicas atendiendo a la forma en la cual se lleva a cabo la excitación. La catodoluminiscencia (CL) es una técnica que activa la emisión de fotones utilizando como mecanismo de excitación el haz de electrones de un SEM. La excitación mediante el haz de electrones origina la emisión a través de todos los mecanismos luminiscentes presentes en el material. El análisis mediante CL nos permite obtener información del material en función de la profundidad sin más que ir variando la energía del haz. En nuestro caso, el haz de electrones es el de un microscopio electrónico de barrido y los potenciales aceleradores varían entre 1 y 30 kV.

Cuando un electrón de alta energía que procede del haz de electrones de un SEM, interacciona con un semiconductor, se genera un número muy elevado de pares electrón-hueco, algunos de los cuales se recombinan a través de mecanismos radiativos. Los fotones emitidos por estos mecanismos radiativos, ya sean mecanismos intrínsecos como las recombinaciones interbanda o bien a través de mecanismos extrínsecos como los centros luminiscentes constituidos por defectos, impurezas o complejos de ambos y que tienen sus niveles energéticos dentro de la banda de energía prohibida, pueden tener unas energías correspondientes a la radiación ultravioleta, visible o infrarroja.

La señal de CL tiene su origen en el volumen cercano a la superficie donde el haz de electrones es capaz de activar los mecanismos radiativos. Por tanto, el volumen donde se genera la señal de CL dependerá de la región espacial dentro del material donde el haz de electrones disipa su energía. La manera en que se lleva a cabo la disipación de energía por parte de los electrones del haz es mediante colisiones elásticas o inelásticas con los átomos de la red cristalina. El volumen en el cual se producen estas colisiones es aproximadamente

esférico, aunque se produce una pérdida de esfericidad a medida que aumenta el número atómico del material. Se denomina rango de Gruen, a la dimensión vertical de este volumen de pérdida de energía. Una expresión sencilla para determinar este rango, en el cual los electrones pierden su energía, es la dada por Kanaya y Okayama²⁶

$$R_e = (0.0276 A / \rho Z^{0.889}) E_h^{5/3}$$

donde A es el peso atómico en g/mol, ρ la densidad en g/cm³ y E_h la energía del haz de electrones en keV. Para el caso del GaSb y con un potencial acelerador del haz de electrones de 20 kV, el rango de Gruen alcanza el valor de 2.56 μ m. Aunque este valor no determina exactamente el volumen de generación de señal de CL, ya que también hay que tener en cuenta efectos como la longitud de difusión de portadores minoritarios y el diámetro sobre la muestra del haz de electrones incidente, sí que nos da un valor bastante aproximado al valor real.

El análisis mediante la técnica de CL en un SEM nos permite determinar varias propiedades del material con resolución espacial inferior a 1 μ m dependiendo del diámetro del haz. Por ejemplo, podremos utilizar la espectroscopía de CL y la obtención de imágenes monocromáticas para la identificación y distribución de centros luminiscentes. No es posible en principio realizar una medida directa de la concentración absoluta de centros luminiscentes, ya que el contraste en las imágenes de CL resulta ser proporcional a la razón entre la probabilidad de recombinación radiativa y la probabilidad total de recombinación (que incluye las contribuciones radiativas y no radiativas), es decir, el contraste de CL viene determinado por variaciones locales de la concentración de centros de recombinaciones radiativas. Un análisis espectral de la emisión permite la identificación de los centros luminiscentes y estudiar su comportamiento al variar las condiciones de observación (temperatura, condiciones de excitación, etc.). Una excelente monografía sobre la técnica de CL es la de Yacobi y Holt²⁷. Hay además artículos de revisión, donde se hace un repaso más exhaustivo a los fundamentos teóricos, como los trabajos de Davison²⁸ y Petrov²⁹.

• *Obtención de imágenes y espectros de CL.*

Cuando el haz de electrones del SEM incide sobre la muestra, se generan una serie de señales, - rayos X, electrones primarios y secundarios, luminiscencia, etc. -. A partir de la señal de luminiscencia se obtienen las imágenes de CL. Esta señal es recogida mediante un detector adecuado y convertida en señal eléctrica, que convenientemente tratada y sincronizada con el sistema de barrido del SEM nos permite obtener imágenes de la distribución espacial de los centros de recombinaciones radiativas. El dispositivo experimental utilizado en la realización de este trabajo de tesis, está esquematizado en la figura 2.3.

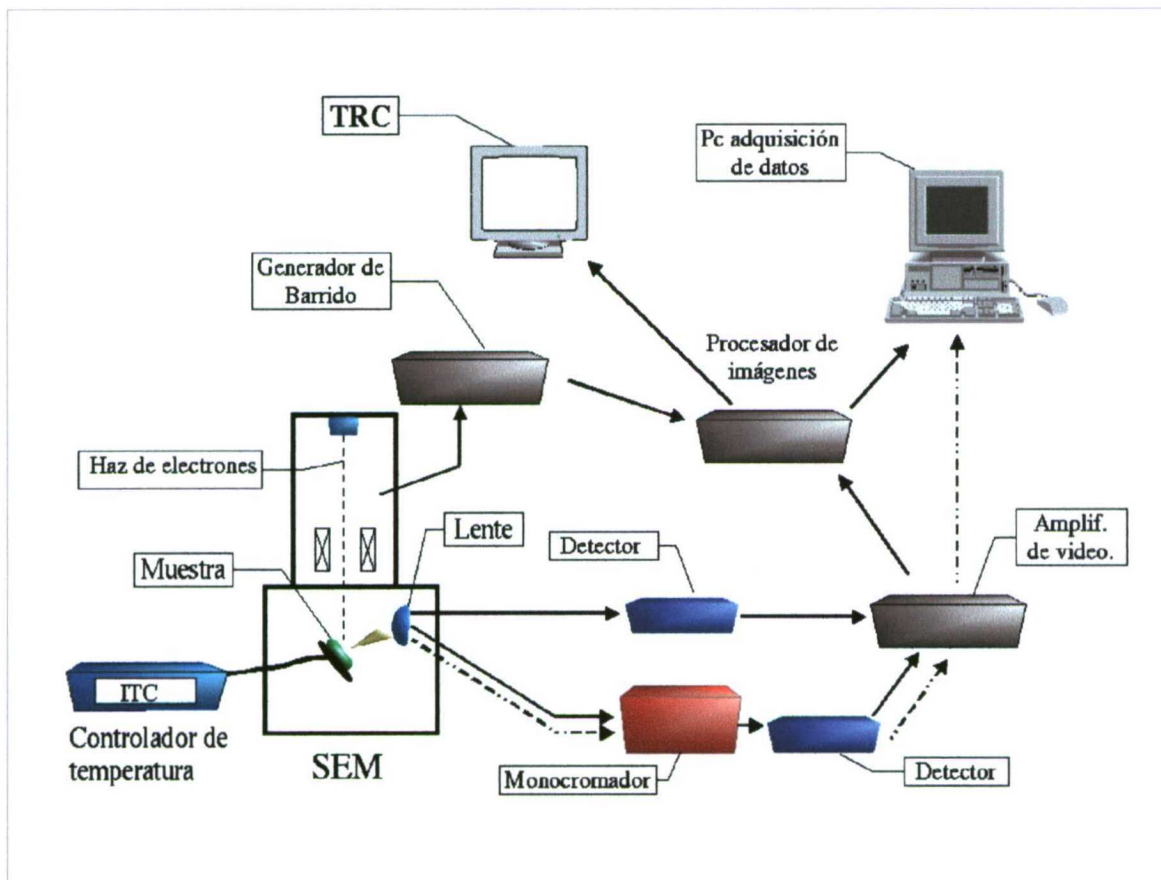


Figura 2.3. Sistema experimental de obtención de imágenes y espectros de CL.

En este trabajo se han utilizado dos microscopios electrónicos de barrido, un Hitachi S-2500 y un Leica 440 Stereoscan, en los que se ha implementado la técnica de CL. El sistema consiste en adaptar una lente y una ventana de CaF a través de la cual recogemos los fotones generados en el material. Para ello, se ha introducido en la cámara del microscopio la lente óptica que focaliza la luz hacia la ventana. Tanto la lente como la ventana son de CaF, como se ha indicado anteriormente, para minimizar en lo posible absorciones en el infrarrojo. El microscopio Hitachi S-2500 dispone de un sistema de control de temperatura que consiste en una combinación de nitrógeno líquido, de nitrógeno gas y de una termorresistencia, que nos permite trabajar en un rango de temperaturas comprendido entre los 80K y los 512K.

Utilizando la técnica de CL podemos obtener imágenes pancromáticas, monocromáticas y espectros, como ya se ha mencionado. Para la obtención de imágenes pancromáticas se adapta el detector directamente a la ventana del CaF del microscopio mediante una guía de luz, cuyo rango de transmitancia comprende desde los 300 nm a los 2200 nm. En la actualidad no existen detectores que cubran un rango de detección tan amplio, por lo que se suelen utilizar distintos detectores. En nuestro caso y debido a las características del material utilizado sólo contemplamos emisiones radiativas en el infrarrojo cercano-medio. El detector utilizado consiste en un diodo PiN de germanio, de ADC, que necesita ser enfriado a temperatura de nitrógeno líquido para su funcionamiento. Su rango de detección espectral comprende desde los 850 nm a los 1900 nm, (1.46 - 0.65 eV) . La radiación que llega al detector es transformada en una señal eléctrica que es conducida a un amplificador diferencial de vídeo Tektronik AM502. Posteriormente, la señal amplificada y filtrada de ruidos, es llevada hasta un digitalizador de imágenes donde se sincroniza con el sistema de barrido del microscopio obteniendo así la imagen de CL. El sistema de adquisición de imágenes (PIXIE-8) permite almacenar la información obtenida en un archivo digital, de tal forma que después pueda ser analizado convenientemente en cualquier ordenador.

La obtención de imágenes monocromáticas nos va a ayudar a identificar los centros luminiscentes con resolución espacial. Para ello se intercala entre la ventana y el detector un monocromador. Seleccionando la longitud de onda adecuada en el monocromador, al detector

sólo llegará la radiación de la longitud de onda seleccionada. Por tanto la imagen así formada sólo estará constituida por un sólo tipo de radiación y permitirá analizar la distribución espacial de los centros radiativos que provocan esta emisión.

Los espectros de CL permiten la identificación de los diferentes procesos radiativos en la muestra. Un análisis posterior de los espectros nos permite determinar las longitudes de onda de las bandas de emisión. La adquisición de espectros de CL se realiza modificando el dispositivo descrito anteriormente en la figura 2.3. Se introduce un monocromador entre la ventana y el detector. En nuestro caso se ha utilizado un monocromador Oriel 78215 donde los valores de la longitud de onda son controlables por ordenador a través una conexión RS232. El monocromador está provisto de una red de difracción intercambiable dependiendo del rango espectral a analizar. En nuestro caso, utilizamos una red de difracción de 300 líneas/mm que cubre un rango espectral comprendido entre los 1000 - 4000 nm. El ordenador controla el giro de la red y al mismo tiempo, para una determinada longitud de onda, adquiere a través de una tarjeta de adquisición de datos, el valor de la señal que recoge el detector acoplado a la salida del monocromador. Así obtenemos un espectro de la señal de CL recogida por el detector en función de la longitud de onda. El programa de control permite mejorar la relación señal-ruido promediando hasta 1000 veces la medida correspondiente a cada una de las longitudes de onda. La respuesta espectral del sistema ha sido calibrada analizando las funciones de transmitancia de cada uno de los elementos utilizados, guías de luz, monocromador y detector.

2.2.2 Microanálisis de rayos X.

- *Generación de la señal de rayos X.*

Cuando los electrones del haz inciden sobre la muestra, sufren procesos de pérdida de energía por colisiones sucesivas con los átomos de la red cristalina. Algunas de estas

colisiones puede ocasionar la excitación de los electrones más profundos del núcleo atómico hacia niveles energéticos superiores. Cuando esto sucede, se provocan transiciones internas del átomo y se generan emisiones de rayos X que se identifican con el nombre de la capa atómica ionizada.

La profundidad de generación de los rayos X característicos es inferior al rango de penetración de los electrones incidentes ya que los electrones tienen que tener la suficiente energía como para poder excitar estas transiciones. Es decir, los electrones han de tener una energía igual o mayor que la energía crítica de ionización (E_C) y esto sólo es posible en un rango que es inferior al rango de Gruen ya que los electrones van perdiendo energía a medida que penetran más en el material. Además hay que tener en cuenta que los rayos X generados a mayor profundidad, tienen mayor probabilidad de ser reabsorbidos por la muestra en su camino de salida hacia la superficie. De acuerdo con el modelo de Kanaya y Okayama²⁶, el rango en el cual se generan los rayos X viene dado por la expresión:

$$R_x = 0.0276 A(E_h^n - E_C^n) / \rho Z^{0.889}$$

donde E_h es la energía del haz incidente y n varía entre 1.2 y 1.7. El conocimiento de R_x es de especial interés cuando se trata de determinar la composición de áreas o partículas de tamaño muy reducido puesto que parte de los rayos X pueden tener su origen en el material que rodea a la zona que se pretende analizar (efecto matriz).

- *Dispositivos experimentales. EDX y WDX.*

Mediante el análisis de los rayos X generados podemos determinar con gran exactitud, la composición química de la muestra, ya que cada átomo tiene sus propias y únicas emisiones características. Los rayos X generados son recogidos por un detector que los analiza y transforma en una señal eléctrica al igual que sucede en un detector de CL. Dependiendo de cómo actúe el detector tendremos la técnica de EDX o la de WDX, es decir, si el detector

analiza los fotones de rayos X atendiendo a su energía tendremos la técnica de EDX (Energy Dispersive X-ray microanalysis), y si los analiza atendiendo a su longitud de onda tendremos la técnica de WDX (Wavelength Dispersive X-ray microanalysis). En EDX, la dispersión se lleva a cabo mediante un analizador multicanal, empleándose como detector final un cristal semiconductor. En la técnica de WDX la dispersión de los rayos X se lleva a cabo mediante un cristal que los difracta. Un detector, generalmente un contador proporcional, lleva a cabo una medida de la intensidad de los rayos X difractados.

En los análisis cuantitativos hay que tener en cuenta la influencia del número atómico Z en el frenado electrónico, la absorción de parte de los rayos X generados debido a su interacción con los átomos del material, y la fluorescencia de estos mismos átomos. La corrección por esos factores se denomina ZAF y los sistemas comerciales la realizan de forma automática. El análisis punto a punto de una región determinada nos va a permitir obtener imágenes de la distribución de un elemento determinado en un área de la muestra.

En este trabajo se han llevado a cabo estudios mediante EDX y WDX de diferentes muestras. Se utilizaron equipos LINK acoplados a un microscopio SEM Jeol JSM 6400 para efectuar los microanálisis EDX. Los microanálisis WDX y las imágenes de la distribución de los distintos elementos se realizaron en una microsonda Jeol JXA- 8900M. En todos los casos se utilizaron potenciales aceleradores de 20 kV y corrientes de haz inferiores a 40 nA.

2.2.3 Microscopía y espectroscopía de efecto túnel.

- *Fundamentos físicos.*

Según la mecánica cuántica, cuando una partícula de energía E se encuentra durante su movimiento con una barrera de potencial de altura U (con $U > E$), existe cierta probabilidad de que la partícula atraviese esta barrera de potencial. Este fenómeno puramente cuántico se predijo en los años 30. A mediados de los años sesenta Giaever³⁰ observó experimentalmente

este fenómeno en uniones metal-aislante-metal. Un electrón podía pasar de un electrodo a otro superando la barrera de potencial que provoca la capa de óxido, que había entre ambos.

En 1981, Bining y Rohrer^{31,32} desarrollaron el primer microscopio túnel de barrido (STM; Scanning Tunneling Microscope). Como su nombre indica, el STM está basado en el efecto túnel cuántico descrito anteriormente, donde un electrón es capaz de atravesar la barrera de potencial ocasionada por un aislante que hay entre dos electrodos. La probabilidad de transmisión de la partícula disminuye exponencialmente con el grosor de la pared. El modo de operación de un STM está basado en la fuerte dependencia de la corriente túnel J_T con la distancia de separación de los electrodos. Para dos electrodos planos, J_T es dada por la expresión³³ :

$$J_T \propto (V_T / s) \cdot \exp(-A \phi^{1/2} s) \quad (2.4)$$

donde A es un parámetro que depende del aislante entre los electrodos y que para el caso del vacío es de aproximadamente $1.025 \text{ (eV)}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$, ϕ es la función de trabajo promedio entre los dos electrodos expresada en voltios, s la distancia entre electrodos y V_T el voltaje aplicado entre ellos. En el STM los electrodos son la muestra y una punta metálica (generalmente de W o Pt-Ir) que se sitúa sobre ésta a una distancia de unos 5 Å. Para poder obtener una imagen, la punta se desplaza por la superficie de la muestra (direcciones X e Y) y también según la dirección perpendicular a ésta (dirección Z) mediante un dispositivo formado por tres piezoeléctricos. Estos piezoeléctricos constituyen el sistema de barrido de un STM, ya que aplicándoles un pequeño voltaje, se deforman ocasionando un desplazamiento de la posición relativa de la punta con respecto a la muestra.

Varios investigadores han desarrollado estudios teóricos aplicando modelos perturbativos para determinar con mayor precisión el valor de la corriente túnel. Así Tersoff y Hamann³⁴ han calculado la corriente túnel mediante teoría de perturbaciones de primer orden. La corriente de los electrones que pasan mediante túnel de la punta a la muestra o viceversa viene dada por la expresión:

$$I(V) = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f_t(E_\mu) [1 - f_s(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.5)$$

donde f_t y f_s son las funciones de distribución de Fermi en la punta y en la muestra respectivamente, $M_{\mu,\nu}$ es el elemento de matriz de probabilidad de transición túnel entre los estados (μ) de la punta y (ν) de la muestra, V es el voltaje aplicado a través de la barrera y E_μ , E_ν representan las energías de los estados (μ) y (ν) en ausencia de efecto túnel. Si se supone que la punta posee una simetría esférica y para voltajes pequeños comparados con la función de trabajo de la muestra ($V_t \ll \phi$), se obtiene una expresión más sencilla que la anterior:

$$I \propto V_t n_p(E_F) \exp(2R\kappa) \sum_{\nu} |\varphi_{\nu}(r_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (2.6)$$

donde E_F es la energía de Fermi, n_p la densidad de estados en la punta, R su radio efectivo de curvatura y r_0 el vector de posición de su centro de curvatura. $\kappa = (4\pi m\phi / \hbar)$ es la llamada tasa de crecimiento y ϕ la altura local de la barrera de potencial efectiva. φ_{ν} designa la función de onda que describe un estado electrónico de la superficie de la muestra y E_{ν} su energía. El sumatorio que aparece en esta expresión puede identificarse con la densidad local de estados de la superficie de Fermi, la cual depende del voltaje túnel (V_t) aplicado. Para un V_t dado sólo los estados electrónicos comprendidos entre los niveles de Fermi de la punta y de la muestra pueden contribuir a la corriente túnel.

- *Modos de operación del STM.*

Topografía.

Básicamente existen dos modos de operación en un STM³⁵ para obtener información topográfica de la muestra. Uno es el denominado a corriente constante y el otro es el denominado a altura constante. En ambos casos el valor del voltaje túnel no varía durante el proceso de barrido. En el primer caso, también conocido como modo de topografía, se

selecciona un valor de la corriente túnel y con ayuda de un circuito electrónico de realimentación (*feedback*), se varía la distancia punta-muestra, aplicando al piezoeléctrico que controla el movimiento vertical un voltaje adecuado, para conseguir que este valor de la corriente detectada se mantenga en el valor predeterminado (ver ecuación 2.4). En cada punto del área barrida de la muestra se realiza esta operación y asignamos un valor de la señal que es proporcional al desplazamiento vertical que ha tenido que sufrir la punta para mantener esta corriente constante. Este es el modo utilizado normalmente para obtener imágenes de áreas grandes o de muestras con una gran corrugación topográfica. Normalmente los movimientos de los piezoeléctricos que controlan el movimiento de la punta, tanto el barrido como los desplazamientos verticales, están calibrados y por consiguiente se puede obtener información cuantitativa con un análisis adecuado de la imagen, como pueden ser las dimensiones del área barrida y su rugosidad, aunque éste último aspecto está supeditado a que la composición de la superficie de la muestra no esté alterada, es decir que la función de trabajo de la superficie sea constante en el área barrida. Si ésto sucede podremos obtener una imagen real tridimensional de la superficie de la muestra.

En el modo de altura constante, durante el barrido se mantiene constante la distancia punta-muestra y a cada punto de la imagen se le asigna un valor de la señal dependiendo de la corriente túnel detectada. Este método de operación sólo se utiliza cuando la superficie del área barrida en la muestra es muy plana, ya que debido a que las distancias punta-muestra que se manejan en el STM son del orden de los amstrong, cualquier pequeña corrugación en la superficie o cualquier depósito de contaminación ocasionará que los dos electrodos entren en contacto. Por tanto, este método de operación podrá utilizarse cuando estemos en condiciones de ultra alto vacío (UHV) y como hemos dicho antes, cuando la rugosidad del área barrida no supere el valor de la distancia punta-muestra. Observando la ecuación 2.4 vemos que en este caso, si mantenemos (s) y (V_t) constante, la corriente túnel, y por tanto el contraste observado en la imagen formada, dependerán tanto de la separación local de los electrodos como de la función de trabajo relativa. Si la superficie es completamente plana, sin corrugación alguna, la imagen así obtenida nos dará información de las variaciones en composición de la superficie de la muestra a través de variaciones locales de la función de trabajo relativa entre punta y

muestra. El significado real de esta medida es difícil de interpretar, especialmente cuando no se realiza en condiciones de UHV, ya que las posibles interacciones elásticas entre punta y muestra asociadas a la existencia de contaminantes hacen que los valores medios de la función de trabajo medidos, sean anormalmente bajos³⁶. Esto ocasiona que la información que podamos obtener de este tipo de imágenes sea puramente cualitativa.

En cualquier caso, y como se observa en la ecuación 2.5, la corriente túnel depende de la densidad de estados en un entorno próximo al nivel de Fermi tanto de la punta como de la muestra, por tanto las imágenes obtenidas no están relacionadas exclusivamente con la topografía de la superficie.

Espectroscopía túnel de barrido

De todas las técnicas de espectroscopía conocidas, la espectroscopía túnel de barrido (STS) es la que suministra información de las propiedades electrónicas locales de la muestra con una mayor resolución espacial, inaccesible para el resto de técnicas debido a la forma intrínseca de operación del STM. Bajo el nombre de espectroscopía túnel se engloban todas aquellas técnicas que miden variaciones de la corriente túnel detectada o de algún determinado parámetro relacionado con ella (s , ϕ , etc.), cuando variamos el voltaje túnel aplicado (V_t). En lo que sigue describiremos brevemente las técnicas de espectroscopía utilizadas en este trabajo.

Determinación de la altura de barrera túnel. Curvas $I(Z)$ estáticas y modo CITM.

Desde los comienzos de operación del STM era bien conocido que la espectroscopía túnel era capaz de determinar propiedades topográficas, químicas y electrónicas de la muestra investigada. En efecto, de la ecuación 2.4, donde expresamos de forma sencilla la dependencia de la corriente túnel con el voltaje aplicado, la información relativa a la composición viene dada por el parámetro (ϕ), la topográfica por (s) y la electrónica por el factor pre-exponencial.

Como se puede deducir fácilmente de la ecuación 2.4 :

$$\left| \frac{d \ln I}{ds} \right| \approx cte \cdot \Phi^{1/2}$$

La variación de la intensidad con la distancia punta-muestra puede ser medida de dos formas diferentes: estática o dinámicamente (mapas de altura de barrera). Las curvas estáticas se miden deteniendo el barrido en una determinada posición (x, y), a continuación se aplica una rampa de potencial al piezoeléctrico que controla el desplazamiento vertical de forma que éste se acerque a la muestra una pequeña distancia en cada paso de la rampa, mientras se mide la corriente túnel. Representando en una gráfica en escala semilogarítmica la intensidad detectada (I) frente a la distancia punta-muestra (s), obtenemos una recta con pendiente ($cte \cdot \Phi^{1/2}$). Considerando la idea de que bajo potenciales túnel pequeños ($eV_t \ll \phi$), el valor de la constante que aparece en la expresión anterior tiene un valor aproximado de 1.025, es fácil determinar por este procedimiento la función de trabajo ϕ localmente con una resolución que viene determinada por la resolución lateral del STM.

En el modo dinámico, lo que hacemos es determinar el valor de esta pendiente en cada uno de los puntos que constituyen una imagen de STM. Así obtenemos una imagen donde el contraste de la misma está relacionado con variaciones locales de la función de trabajo. Al modo dinámico se le denomina CITM (Current Induced Tunneling Microscopy). En nuestro caso cada imagen de CITM está constituida por una matriz de 128x128 puntos en cada uno de los cuales se determina una curva estática para medir la altura de barrera y donde la rampa de voltaje que se aplica para realizar esta curva estática está formada por 44 "escalones". De esta forma se obtienen simultáneamente una imagen de topografía y 44 imágenes de corriente a diferentes distancias punta-muestra, a partir de las cuales se puede representar, mediante el cálculo adecuado, una imagen de altura de barrera túnel.

Los valores de ϕ medidos mediante STM pueden verse afectados no sólo por la posible presencia de contaminantes, como se comentó anteriormente, sino también por efectos

topográficos³⁷, aunque las consecuencias de éstos últimos son fáciles de evaluar determinando numéricamente y a partir de los datos de topografía, la inclinación de la superficie.

Propiedades electrónicas de la muestra. Curvas $I(V)$ estáticas y modo CITS.

El STM es capaz de determinar propiedades electrónicas de las muestras en el modo conocido como espectroscopía de efecto túnel (STS - Scanning Tunneling Spectroscopy). Esta técnica nos permite obtener información de los estados electrónicos en la superficie de la muestra con una resolución espacial no alcanzable por otras técnicas espectroscópicas. Dos son los modos de operación que utilizamos en este trabajo, uno de ellos es la medida de curvas estáticas $I(V)_{x_0, y_0, z_0}$ (fijada una posición (x,y) y una distancia punta-muestra (z) fija, se mide la corriente túnel en función del potencial aplicado entre los dos electrodos) y el otro es el método conocido como CITS (Current Imaging Tunneling Spectroscopy).

Las curvas $I(V)$ estáticas se realizan situando la punta en el lugar deseado de coordenadas (x_0, y_0) , se interrumpe el circuito de realimentación con el efecto de mantener la distancia punta-muestra (z_0) constante. Bajo estas condiciones, se aplica una rampa de voltaje túnel (V_t) a la muestra y se recogen los valores de la corriente túnel detectada para cada voltaje V_t aplicado. El resultado es una gráfica de la intensidad túnel recogida en función del voltaje aplicado entre los electrodos en condiciones estáticas. De ella podemos obtener información de las propiedades electrónicas del material. En el caso de que la muestra sea un metal, la relación $I(V)$ es puramente lineal para voltajes aplicados mucho menores que (ϕ/e) . Los materiales semiconductores por el contrario muestran que para un intervalo de valores de voltaje aplicado, la corriente túnel detectada es nula. Este hecho es debido a que los semiconductores presentan en el diagrama de bandas de energía en superficie un intervalo prohibido de valores, al igual que sucede en el diagrama de bandas de energía del material masivo. Este intervalo de valores de voltaje aplicado para el cual no se detecta corriente túnel cuando la muestra es semiconductora, está más o menos centrado en torno al valor de $V_t = 0$, el cual está identificado en el diagrama de bandas de energía en superficie con la posición del nivel de Fermi. Debido a esto, el hecho de que este intervalo de valores de voltaje no esté

centrado en torno al valor del nivel de Fermi, determina el tipo de conductividad en superficie (p o n) que tenemos en nuestro semiconductor. Como es sabido, la corriente túnel depende de la distancia punta-muestra y de la probabilidad de transmisión de los electrones a través de la barrera de potencial entre los electrodos. En materiales semiconductores esto implica que para apreciar todas las estructuras o particularidades de una curva $I(V)$ sea necesario un rango dinámico de varios órdenes de magnitud en la intensidad túnel detectada, lo cual obliga a medir curvas $I(V)$ a diferentes distancias de separación. Debido a que estas curvas $I(V)$ dependen de la distancia entre punta-muestra, el análisis resulta un poco complicado. Este problema se resuelve según estudios de Feenstra et al.^{38,39} analizando la conductancia diferencial normalizada $(dI/dV)/(I/V)$, (obtenida a partir de los datos $I(V)$), la cual no depende de la distancia entre punta y muestra y además nos refleja la densidad de estados electrónicos en superficie⁴⁰. En efecto, según Tersoff (ver ref. 34), la corriente túnel puede expresarse mediante la fórmula:

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) \rho_t(E - eV) T(E, eV) dE$$

donde $\rho_s(E)$ representa la densidad de estados de la superficie, ρ_t la densidad de estados de la punta y $T(E, eV)$ es la probabilidad de transmisión a través de la barrera de potencial al voltaje V . Si suponemos que la densidad de estados en la punta es constante, la conductividad viene dada por:

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(eV) \rho_t(0) T(eV, V) + \int_0^{eV} \rho_s(E) \rho_t(E - eV) \frac{dT(eV, V)}{dV} dE$$

y la conductividad diferencial normalizada puede expresarse como:

$$\frac{(dI/dV)}{(I/V)} \propto \frac{\rho_s(eV)\rho_t(0)T(eV,V) + \int_0^{eV} \frac{\rho_s(E)\rho_t(E-eV)}{eT(eV,V)} \frac{dT(eV,V)}{dV} dE}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \rho_s(E)\rho_t(E-eV) \frac{T(E,V)}{T(eV,V)} dE}$$

Debido a que el coeficiente de transmisión, que depende fuertemente de la separación punta-muestra y del voltaje aplicado entre ambas, aparece tanto en el numerador como en el denominador de ambos integrandos, la dependencia con estos parámetros es mucho menor que la que muestra la corriente o que la que muestra la conductividad diferencial (dI/dV). La conductividad diferencial normalizada se puede por tanto escribir como⁴¹ :

$$\frac{(dI/dV)}{I/V} = \frac{\rho_s(eV)\rho_t(0) + A(V)}{B(V)}$$

donde A(V) y B(V) son funciones que dependen sólo ligeramente del voltaje aplicado.

Para el modo dinámico o CITS, la forma de operar es análoga a la expuesta para la obtención de las CITM en el apartado anterior. En cada punto que constituye la imagen se detiene el sistema de barrido y se obtiene una curva I(V) a una distancia punta-muestra constante. En nuestro caso, cada imagen está formada por una matriz de 128x128 puntos. En cada punto se aplica una rampa de voltaje de 44 pasos y se mide la corriente túnel para cada uno de estos pasos de la rampa. Así en cada punto se obtiene una curva I(V). El resultado final es una imagen de topografía y 44 imágenes diferentes cada una de ellas tomadas a diferentes voltajes, que corresponden con los voltajes de la rampa aplicada. Con objeto de minimizar el ruido, tanto en CITS como en CITM, se toman cinco datos de corriente en cada uno de los 44 puntos que componen la curva, presentándose el promedio de éstos para cada punto. Además, es posible representar en vez de imágenes de corriente, imágenes de la dI/dV o de la (dI/dV)/(I/V).

Es importante resaltar que cada una de las 44 imágenes anteriores, no están formadas por la corriente túnel medida al voltaje que le corresponde, sino que lo están por la diferencia entre la corriente absoluta medida a cada voltaje de la rampa y la corriente medida en ese mismo punto al voltaje al cual se está adquiriendo, de manera simultánea, la imagen de topografía. Como en toda medida de espectroscopía túnel, el análisis de los resultados ha de realizarse de forma muy cuidadosa.

Combinación STM/SEM. Microscopía correlativa.

Aunque el STM ha mostrado ser una herramienta muy importante en el estudio de propiedades superficiales de los materiales, no está exento de limitaciones, algunas de las cuales llegan a ser tan importantes que limitan su rango de aplicabilidad. Así por ejemplo, el carácter "ciego" del STM unido al hecho del limitado rango de movilidad lateral que posee (unas pocas μm^2), hacen difícil localizar zonas de interés en la superficie a menos que éstas se encuentren uniformemente distribuidas. Otras limitaciones son la velocidad de barrido, muy lenta en comparación con otras técnicas de microscopía, y la dificultad de utilizarlo en muestras con alta corrugación. Con objeto de superar estas limitaciones pronto se comenzó a pensar la posibilidad de combinar el STM con el SEM. De hecho los primeros diseños fueron realizados por los inventores del STM. Una posibilidad factible y útil es la adaptación del STM al interior de la cámara de un SEM comercial⁴². La combinación tiene sus pros y sus contras, pero la gran ventaja es que permite posicionar la punta túnel sobre el área de interés y también comprobar el estado de la punta del STM mediante el SEM.

Pero el interés mayor que están despertando estas combinaciones no es la de aumentar las características de un STM sino la de realizar microscopía correlativa, y para ello la combinación STM/SEM parece ser la más adecuada. Con microscopía correlativa, nos referimos a aquella técnica que permite obtener datos de distinta naturaleza sobre un mismo objeto o particularidad de la muestra haciendo uso de técnicas complementarias, o bien obtener dicha información a diferentes escalas y con distinta resolución. Una condición

No ha sido necesario dotar al STM de sistemas adicionales o extraordinarios de aislamiento de vibraciones ya que la propia rigidez y estabilidad del SEM contribuyen de manera decisiva a tal aislamiento. En la siguiente figura podemos observar la situación del STM dentro de la cámara del SEM.

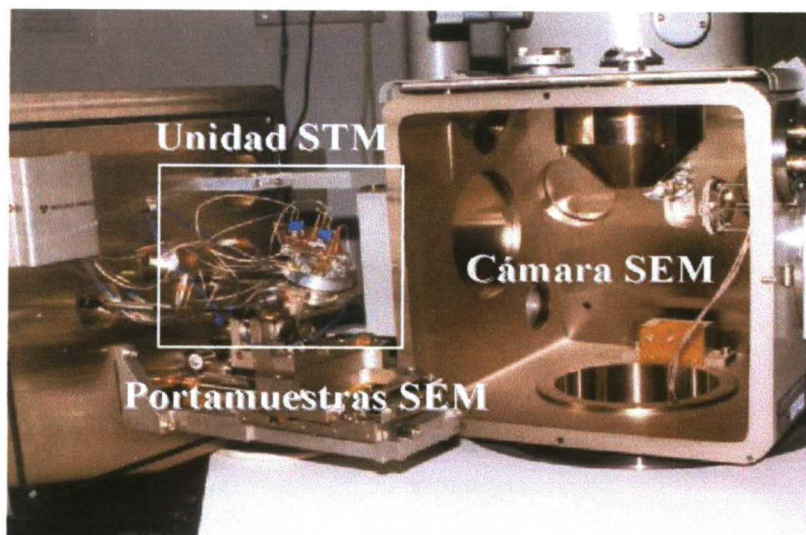


Figura 2.6: Imagen de la situación del microscopio STM en la cámara del SEM.

En la figura 2.7 se muestra con mayor detalle el esquema general del microscopio túnel utilizado. Hemos marcado en ella cada uno de los componentes que lo constituyen.

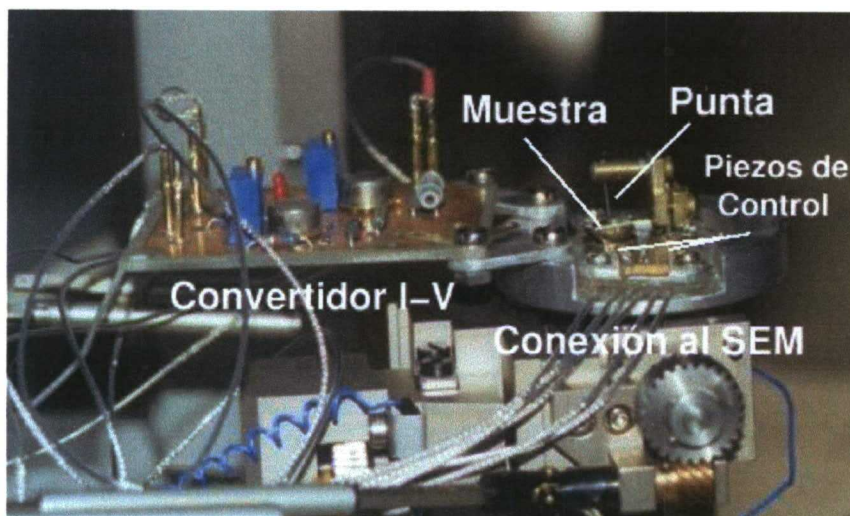


Figura 2.7: Detalle del microscopio túnel utilizado. En la imagen hemos marcado las partes más importantes que lo describen.

necesaria para que se pueda realizar un estudio correlativo es la existencia de un área de intersección en el rango dinámico de las técnicas utilizadas, a fin de que la información proporcionada por ambas pueda ser realmente comparada. En el caso de un STM, el área de barrido oscila entre unos pocos Å² y unas pocas μm², siendo la resolución vertical inferior al Å. En el caso del SEM el rango alcanza el intervalo comprendido entre los 100 nm y los 15 mm. Una descripción detallada del sistema STM/SEM utilizado en este trabajo ha sido realizada por C. Díaz-Guerra⁴³.

Descripción del sistema STM/SEM utilizado.

Características generales del SEM

El microscopio SEM utilizado que alberga a la unidad del STM es un microscopio electrónico Leica 440 Stereoscan, en cuya cámara se alcanza un vacío del orden de 10⁻⁶ Torr. El haz de electrones puede acelerarse entre los 0.3 y 30 kV y las corrientes del haz pueden oscilar entre los 1 pA y 1 μA. El poder trabajar con corrientes y potenciales aceleradores tan bajos resulta de suma importancia con vistas a la combinación SEM/STM ya que cuando utilicemos ambos a la vez la contaminación superficial de la muestra por efecto del haz, será mínima. El STM se conecta a su unidad electrónica de control a través de unos conectores pasamuros colocados en la cámara del SEM.

Características generales del STM. Diseño mecánico.

El microscopio túnel utilizado ha sido diseñado y construido íntegramente en el laboratorio de Nuevas Microscopías de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, dirigido por el profesor A.M. Baró. Sus dimensiones se han reducido al mínimo para poder adaptarlo y colocarlo en el portamuestras del SEM. Debido a su reducido tamaño no se limitan en ningún momento los movimientos de rotación y translación que se pueden realizar en el SEM.

En este diseño innovador, la parte electrónica que constituye el convertidor I-V en un microscopio túnel ha sido integrada junto a los piezoeléctricos y se encuentra dentro de la cámara. Todo ello ha sido montado así para minimizar lo máximo posible cualquier tipo de ruido ya que las señales de corriente detectadas oscilan en torno a 1 nA. El factor de conversión de esta unidad I-V es de 0.1 V por cada 1 nA. En esta relación tan alta podemos observar que el rango dinámico en el cual nos podemos mover es muy alto ya que cualquier sistema de detección de señal puede detectar sin muchos problemas variaciones de 1 mV lo cual nos indica que se podrían detectar variaciones de 0.01 nA .

La unidad de control utilizada está situada en el exterior y comunicada con el convertidor I-V a través de un conector de pasamuros como se indicó anteriormente. Está constituida básicamente por un procesador digital de imágenes (DSP) que controla tanto el voltaje túnel como el barrido del microscopio y el sistema de retroalimentación. Además todo esta interconectado con una unidad amplificadora de señal que suministra el voltaje adecuado para el movimiento de los piezoeléctricos.

El programa informático utilizado para la adquisición de datos y que también ha sido diseñado en la Universidad Autónoma de Madrid por J.M. Gómez y J. Gómez-Herrero, permite realizar tanto operaciones de adquisición de datos como de tratamiento de los mismos. Permite la aplicación de filtros digitales a las imágenes obtenidas (suavizados, transformadas de Fourier, etc.) así como la visualización de las mismas en diferentes formatos (bidimensionales, 3D, en derivada, etc.). Mientras no se indique lo contrario, las imágenes de STM mostradas únicamente han sufrido el ajuste de plano. Este ajuste de plano ha de realizarse porque la punta del STM no es exactamente perpendicular a la superficie de la muestra y en las imágenes de topografía aparece una superficie ficticia. Esta ha de eliminarse ajustando un plano por mínimos cuadrados a los datos originales y restándosele después a los mismos, con lo que conseguimos una optimización del contraste.

Materiales utilizados para la fabricación de puntas.

Los materiales utilizados para la fabricación de puntas túnel han de satisfacer tres requisitos muy importantes. El primero es que han de poseer una elevada estabilidad mecánica. En segundo lugar han de ser poco reactivos para evitar la contaminación cuando no se trabaja en UHV y en tercer lugar hay que considerar su estructura electrónica. Los más adecuados para la fabricación son el tungsteno (W), el platino (Pt), el iridio (Ir) , una combinación entre estos dos últimos (aleación Pt-Ir), y el oro (Au). Todos ellos presentan ventajas e inconvenientes siendo el más adecuado las aleaciones de Pt-Ir (10 % Ir). En el presente trabajo se han utilizado básicamente puntas túnel de Pt-Ir fabricadas mecánica y químicamente. Asimismo se ha usado W y Au.

Métodos de fabricación y descripción del sistema experimental utilizado.

Los métodos más utilizados para la obtención de puntas son el afilado mecánico y el ataque electroquímico.

La forma más sencilla es cortar de forma sesgada un hilo del material que queremos utilizar para la punta. El corte produce pequeñas protuberancias de radio nanométrico alguna de las cuales actúa como punta efectiva para el STM. Las puntas producidas de este modo presentan aspecto muy irregular y ángulos de cono muy grandes, lo cual limita la resolución lateral del STM, siendo por tanto desaconsejables este tipo de puntas para la observación de muestras con una rugosidad por unidad de área elevada. En la figura 2.8 mostramos la imagen de una punta de Pt-Ir fabricada por este método.

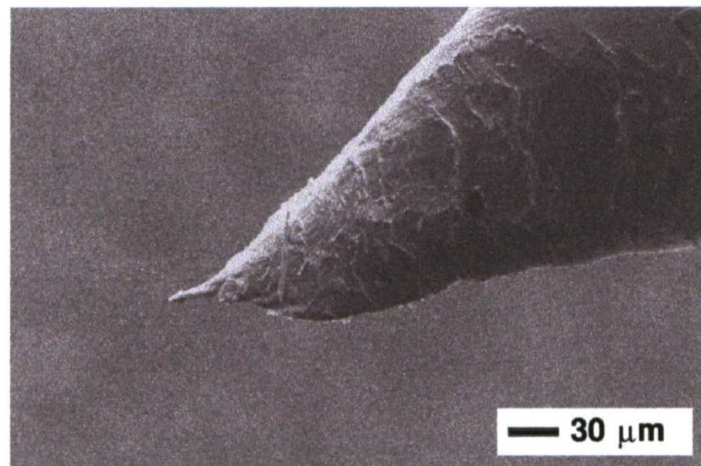


Figura 2.8: Imagen obtenida en un SEM de una punta de Pt-Ir cortada con tijeras.

Los métodos electroquímicos son los más utilizados para producir puntas afiladas y de geometría reproducible. El dispositivo experimental para la realización del ataque electroquímico consiste básicamente en la combinación o utilización de dos generadores de funciones para la consecución de una señal de salida adecuada. En el siguiente esquema mostramos el dispositivo experimental utilizado para ello.

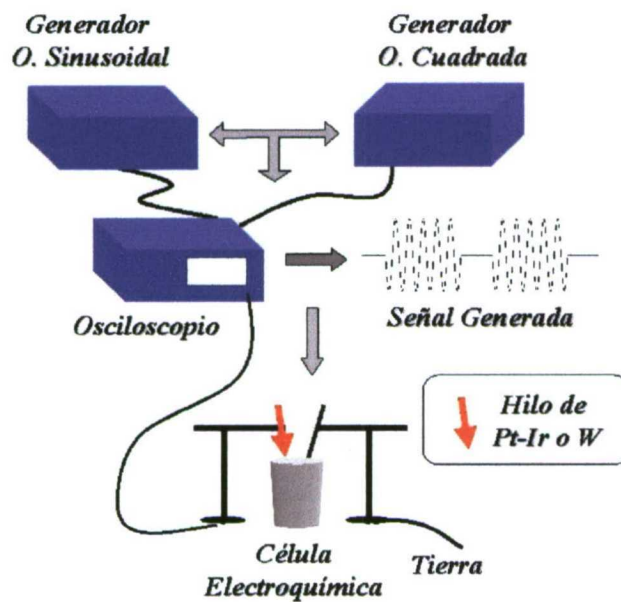


Figura 2.9: Esquema del dispositivo experimental utilizado para la fabricación de puntas electroquímicas.

Las disoluciones empleadas dependen del material del cual se quiera hacer la punta. Así para la fabricación de puntas de W hemos utilizado disoluciones de NaOH o de KOH, mientras que para puntas de Pt y Pt-Ir se utilizan disoluciones de KCN, NaCl, KCl, y CaCl₂. El ataque se desarrolla siempre en régimen de baja densidad de corriente, y provoca la formación de superficies rugosas y facetadas debido a la eliminación selectiva de material por causas de la microestructura del hilo o por variaciones locales de la composición. A. Asenjo⁴⁴ ha realizado un exhaustivo análisis de la fabricación de puntas en Pt-Ir y de los parámetros que influyen en el proceso. En las siguientes figuras mostramos un ejemplo de una punta de W fabricada electroquímicamente.

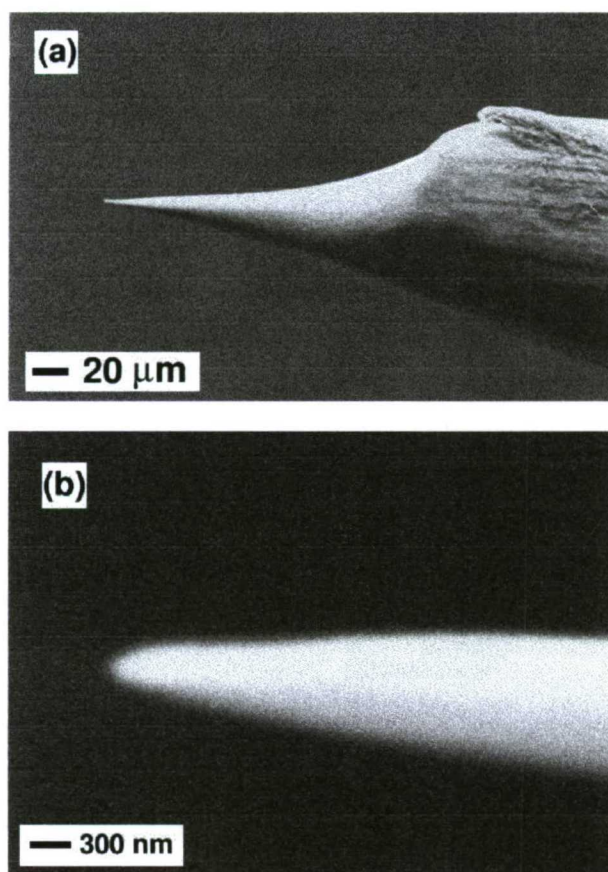


Figura 2.10: Punta de W afilada electroquímicamente; (a) aspecto general, (b) detalle del extremo.

2.2.4 Difracción de Rayos - X.

Esta técnica de caracterización nos va a ayudar tanto en la determinación de la orientación cristalina de la muestra como en la identificación del material bajo estudio. Su base teórica se encuentra en la Ley de Bragg. En este instrumento el detector de los rayos difractados es un contador electrónico que puede desplazarse prácticamente 360° alrededor de un círculo en cuyo centro está el cristal, coincidiendo uno de los radios de este círculo con la dirección del haz incidente de rayos X. El contador electrónico puede formar con la dirección del haz incidente un ángulo 2θ que puede variar entre 0 y 180° .

En el presente trabajo se ha utilizado un difractómetro Siemens D500, que emplea la geometría más habitual de medida conocida como θ - 2θ . Este equipo utiliza radiación de rayos-X procedente de un cátodo de Cu de longitud de onda 1.5404 \AA .

Capítulo 3

GaSb dopado con elementos de transición (Cr, V, Ru).

La caracterización de defectos en GaSb es muy importante desde el punto de vista del desarrollo de sus aplicaciones prácticas en dispositivos micro y optoelectrónicos. El interés del estudio de sus defectos no está limitado al material sin dopar, sino que el efecto de las impurezas eléctricamente activas es importante en relación a las aplicaciones tecnológicas. El antimonio de galio, como se indicó en el primer capítulo, es tipo p por naturaleza debido a la alta concentración de aceptores intrínsecos formados por el complejo resultante de la unión de una vacante de Ga y un antisitio de Ga en la red cristalina (ver capítulo 1 para más detalles). El aceptor $V_{\text{Ga}} - \text{Ga}_{\text{Sb}}$ es el responsable de la banda de emisión de fotoluminiscencia que se observa centrada en 777 meV, también conocida como banda A^{45,46}.

En este capítulo de la tesis doctoral, hacemos un estudio de los efectos del dopado con Cr, V y Ru sobre muestras de GaSb. Previamente se ha caracterizado una muestra de GaSb sin dopar como referencia para así poder determinar los efectos de los diferentes dopantes. Trabajos precedentes del dopado de GaSb con elementos de transición realizados mediante la técnica de fotoluminiscencia (PL), revelan que este tipo de impurezas reduce significativamente la concentración de defectos nativos, cosa que se deduce a partir de la observación de la intensidad de la banda de luminiscencia asociada a éstos ^{47,48}. Sólo en los últimos años, se ha aplicado la CL a la caracterización del GaSb suministrando información tanto de la naturaleza como de la distribución espacial de los defectos existentes en este material^{49,50,51,52}.

Los elementos de transición introducidos como dopantes en semiconductores III-V, aparte de participar en procesos de precipitación, generan niveles profundos en el intervalo prohibido de energía, causando un notable incremento en la resistencia eléctrica ⁵³. Dependiendo del material matriz, dan lugar bien a un nivel aceptor profundo o bien a un nivel dador profundo, pero en ambos casos provocan una reducción de la concentración de los portadores de carga y con ello un aumento de la resistividad. Ejemplos típicos de esta situación los tenemos en el GaAs dopado con cromo, que presenta comportamiento semiaislante. Uno de los problemas de interés a la hora de investigar el efecto de estos dopantes en la matriz, es determinar el mecanismo de incorporación y la posible formación de precipitados. La incorporación puede ser sustitucional en la posición de un átomo del grupo III, o bien intersticial, como ocurre en el silicio. Sin embargo, hasta ahora no hay evidencias definitivas de incorporación como intersticial en la matriz de un compuesto binario III-V. El límite de solubilidad de la impureza de elementos de transición en semiconductores III-V es bajo, generalmente del orden de 10^{17} at./cm³, con la excepción del manganeso (Mn) cuya solubilidad es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor⁵⁴, por lo que es posible la formación de precipitados.

3.1 Catodoluminiscencia de muestras sin dopar.

Las muestras investigadas fueron dos discos de 12 mm de diámetro y unos 3 mm de espesor, crecidas por la técnica de Bridgman vertical. A cada uno de los discos se les realizó un tratamiento de pulido, primero mecánico y posteriormente químico, para evitar en lo posible los efectos topográficos en las medidas de CL. Inicialmente no se observa en las imágenes de electrones secundarios ninguna característica a destacar de la superficie, ya que presenta gran uniformidad tras el proceso de pulido.

Las imágenes de CL del GaSb sin dopar, muestran únicamente contraste debido a las subfronteras de grano (figura 3.1). En el interior de cada uno de estos granos podemos ver una emisión uniforme y con una señal de CL mayor que en las fronteras. Este contraste se repite en todas las imágenes tomadas y en cualquier posición de cada uno de los discos, si bien notamos una disminución, aunque no significativa, del tamaño de los granos cerca de los bordes de la muestra.

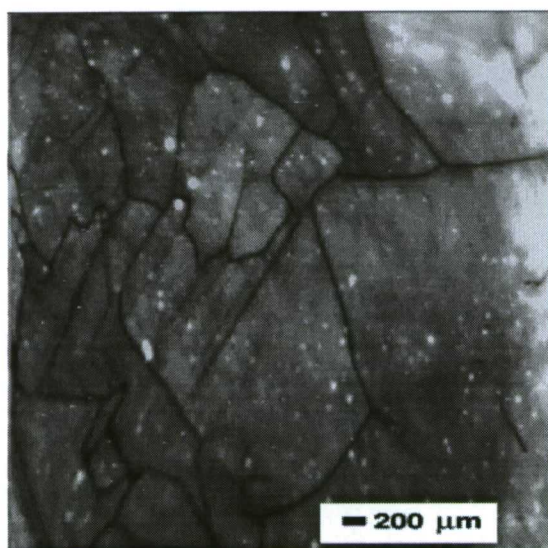


Figura 3.1. : Imagen representativa de CL de una muestra sin dopar de GaSb. El único contraste observable es el correspondiente a las subfronteras de grano.

Los espectros de catodoluminiscencia de una muestra sin dopar, muestran dos transiciones dominantes, una situada en los 777 meV denominada banda A, como se dijo anteriormente, y la emisión situada en 796 meV que corresponde a transiciones radiativas

banda-banda a 77K, temperatura a la cual fue tomado el espectro que mostramos en la figura 3.2. Las posiciones de estas bandas se han determinado mediante deconvolución del espectro experimental a una suma de funciones gaussianas.

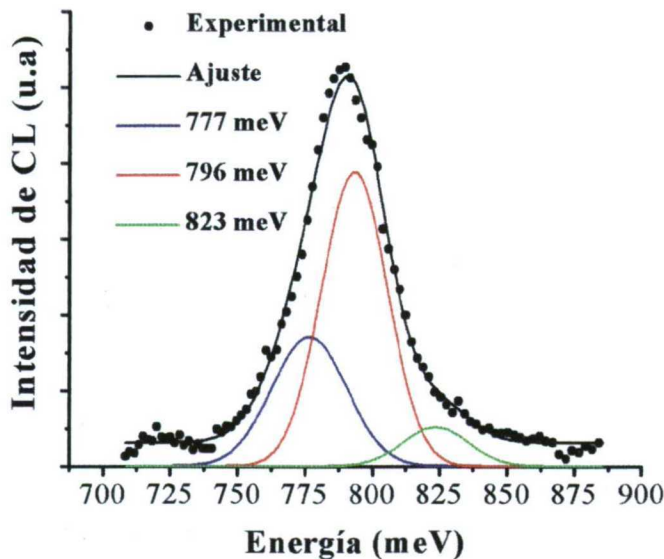


Figura 3.2 : Espectro típico de CL de una muestra sin dopar. La línea continua representa el ajuste teórico y los puntos los datos experimentales.

La banda de emisión localizada en 823 meV es debida a emisiones residuales asociadas a los estados de la cola, conocidos como "tail states", de la función de distribución de Fermi. Suelen aparecer bajo ciertas condiciones de excitación, sobre todo cuando ésta es alta.

3.2 Efecto de los dopantes sobre los defectos aceptores nativos.

- *Dopado con Cromo:*

Todos los discos fueron analizados mediante la técnica de CL para determinar la posible segregación del dopante durante el proceso de crecimiento. En la figura 3.3 observamos la evolución de los espectros de CL a lo largo del eje de crecimiento del lingote. En la 3.3.a se observa un espectro típico de la muestra CR1 donde la intensidad de la banda A es débil, y la transición dominante corresponde al borde de banda centrado en 794 meV. La deconvolución del espectro se ha realizado como en el caso de la muestra sin dopar, mediante

el mejor ajuste a funciones gaussianas. En la figura 3.3.b observamos un espectro típico referente a las muestras intermedias, CR2 y CR3. Se observa que existe un aumento en la emisión relativa de la banda A. Finalmente, en la figura 3.3.c, que corresponde a la muestra CR4, observamos como la banda A es dominante. Los espectros fueron tomados a 80 K y son representativos de las muestras estudiadas.

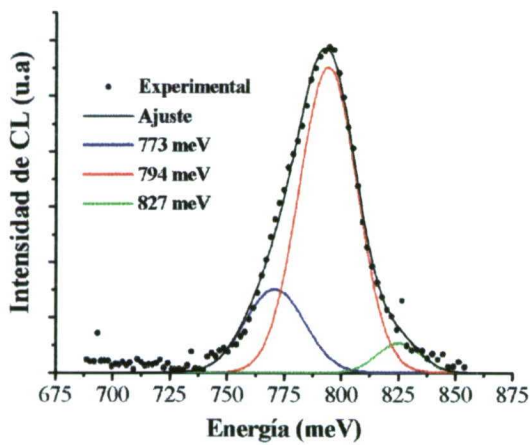


Figura 3.3.a: Espectro representativo de la muestra CR1. La intensidad de la banda A es pequeña comparada con la emisión de la transición banda-banda.

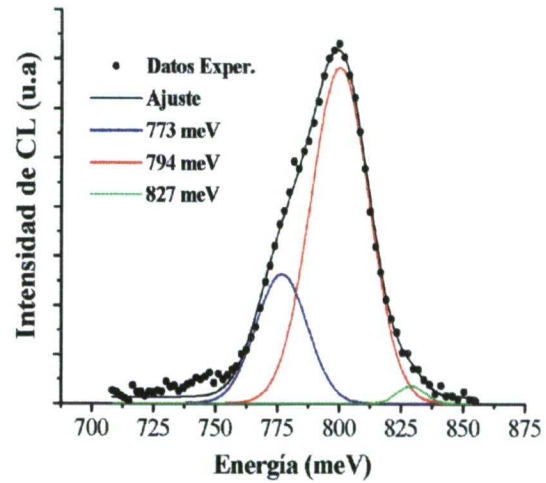


Figura 3.3.b: Espectro representativo de la muestra CR2 y CR3. La intensidad relativa de la banda A es mayor que en el caso anterior.

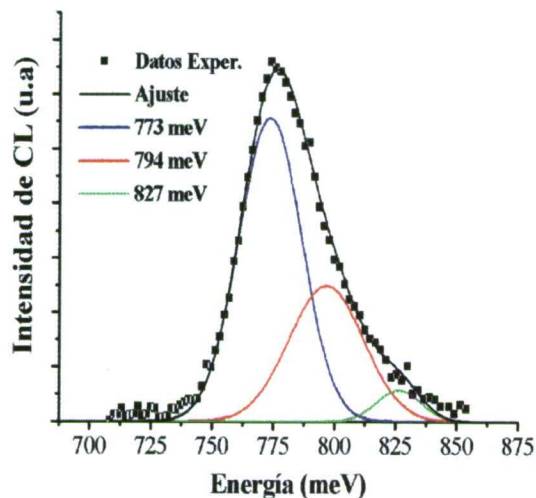


Figura 3.3.c: Espectro representativo de la muestra CR4. La emisión de la banda A es muy intensa, pasando a dominar sobre las demás emisiones.

Una comparación entre la muestra CR1 y la muestra CR4, correspondientes a la fase inicial y final del crecimiento, nos permite comprobar que efectivamente existe un desplazamiento del espectro, debido a la variación relativa en intensidades que sufren las emisiones presentes. Es decir, el predominio que presenta la emisión 773 meV en la muestra CR4 con respecto a la muestra CR1 donde domina la emisión en 794 meV produce el desplazamiento observado (ver figura 3.4). Los espectros intermedios correspondientes a las muestras CR2 y CR3 siguen la tendencia con máximos entre los de las muestras CR1 y CR4.

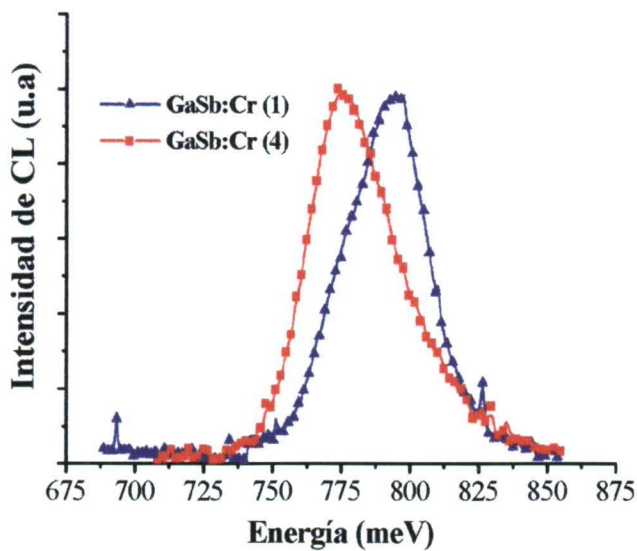


Figura 3.4: Comparación entre los espectros de las muestras CR1 y CR4 para observar la evolución. Ambos han sido normalizados.

La diferencia de incorporación del cromo al GaSb a lo largo del eje de crecimiento también queda reflejado en las imágenes de CL obtenidas en las diferentes muestras. Una imagen típica de la muestra CR4 es similar a la muestra sin dopar, con el único contraste apreciable de las subfronteras de grano (ver figura 3.5).

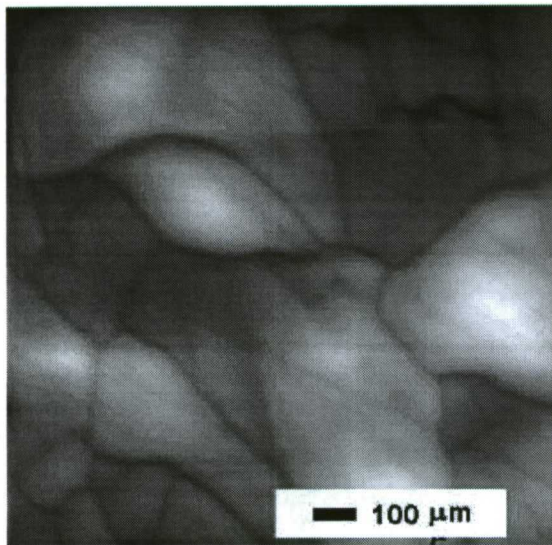


Figura 3.5 : Imagen de CL de la muestra Cr4. La uniformidad en las imágenes nos recuerda a la muestra sin dopar.

Por el contrario, en las imágenes de CL de la muestra CR1 no se observan las fronteras de grano, sino unos puntos oscuros que pueden estar asociados a procesos de precipitación (ver figura 3.6).

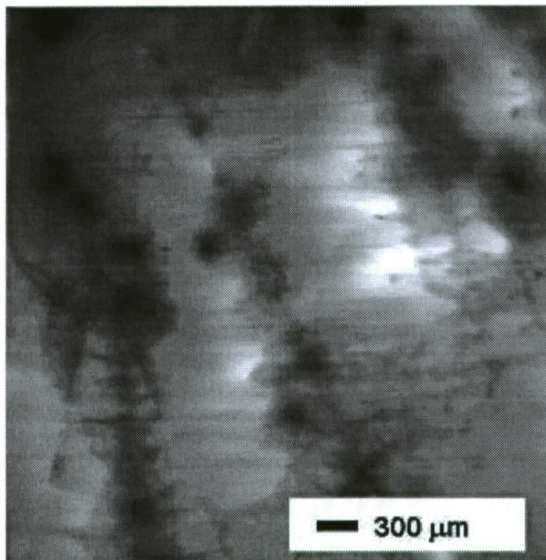


Figura 3.6: Imagen de CL de la muestra CR1. La incorporación del Cr cambia por completo la distribución espacial de CL.

Los microanálisis EDX realizados en estos puntos oscuros (ver figura 3.7) que aparecen en la muestra CR1, revelan una concentración muy baja de cromo. Asimismo la concentración de Cr sigue siendo inapreciable en análisis realizados en la matriz. Sin embargo sí que se aprecia un contenido mayor en Sb que el existente en la matriz pasando del 51.1 % en matriz al 56.5 % en estos puntos oscuros.

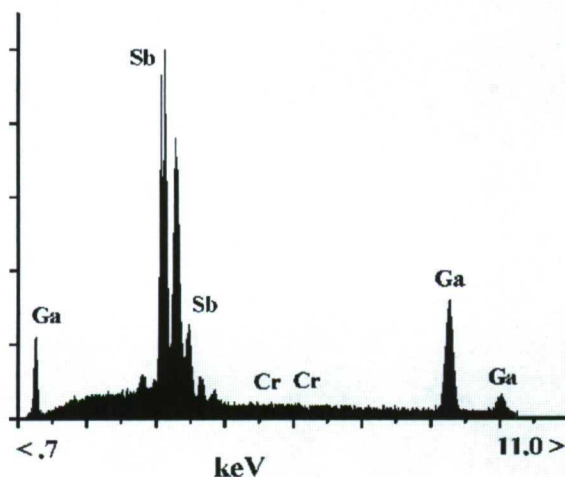


Figura 3.7: Microanálisis realizado en la muestra CRI. La existencia del cromo es inapreciable como puede observarse.

Espectros de CL realizados tanto fuera como dentro de estos puntos negros, revelan una pequeña reducción en la emisión en 773 meV. La existencia de una mayor concentración de Sb nos llevaría a una menor concentración de defectos nativos y por tanto a una reducción de la luminiscencia de la banda A con respecto a la matriz.

• *Dopado con Vanadio :*

El vanadio (V) es otro de los elementos que se utilizan como dopante para conseguir materiales más aislantes. Así por ejemplo, el dopado con vanadio del GaAs lo convierte en un semiaislante además de proporcionarle una gran estabilidad térmica⁵⁵, más aún que la observada en GaAs:Cr. En nuestro caso se ha dopado GaSb con vanadio con una concentración de 10^{+17} at./cm³ y se pretende estudiar su influencia sobre los defectos nativos del GaSb. La posibilidad de autocompensación de defectos ocasionaría que en nuestro material se pudiera reducir la concentración de portadores y convertirse en un semiaislante, hecho de suma importancia para su posterior utilización como sustrato. Disponemos de una muestra de GaSb:V crecida por el método de Bridgman vertical, de la cual se han cortado cuatro discos como se indicó en el capítulo anterior. Al igual que en el caso del cromo, se ha

llevado a cabo un estudio de cada uno de los discos para determinar el efecto del dopado así como de la segregación del dopante a lo largo del eje de crecimiento.

Los espectros de CL adquiridos a una temperatura de 77 K en cada uno de los discos muestran características bastante diferenciadas. Así en la muestra V1, (figura 3.8.a), la emisión de la banda A es casi inapreciable siendo la transición banda-banda la dominante. Por el contrario, en la muestra V4, (figura 3.8.b), se observa una mayor intensidad en la emisión de la banda A, como sucede en el caso del cromo, alcanzando niveles de emisión similares e incluso en algunas zonas superiores, a los observados en la muestra sin dopar. Por tanto, la efectividad del vanadio en la reducción de la concentración de defectos nativos, queda de manifiesto en los espectros mostrados en la figuras 3.8.a y 3.8.b, donde se pueden observar un espectro de la muestra V1 y otro de la V4 deconvolucionados en las bandas de emisión mediante funciones gaussianas.

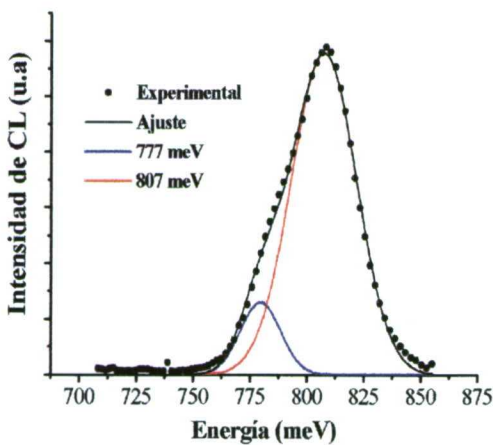


Figura 3.8.a: Espectro de CL de la muestra V1 a 77 K.

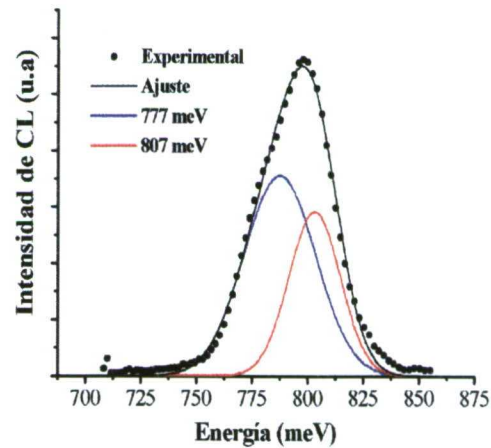


Figura 3.8.b: Espectro de CL de la muestra V4 a 77K. La banda A es más intensa que en la muestra V1.

Si realizamos una comparación con la evolución de los espectros de CL a lo largo del eje de crecimiento, observamos como la posición del máximo del espectro experimental se va desplazando hacia menores energías a medida que pasamos de la muestra V1 a la V4, debido a que el peso de la componente de la banda A es mayor cada vez. En la figura 3.9 se presenta de modo comparativo los espectros de las muestras V2, V3 y V4.

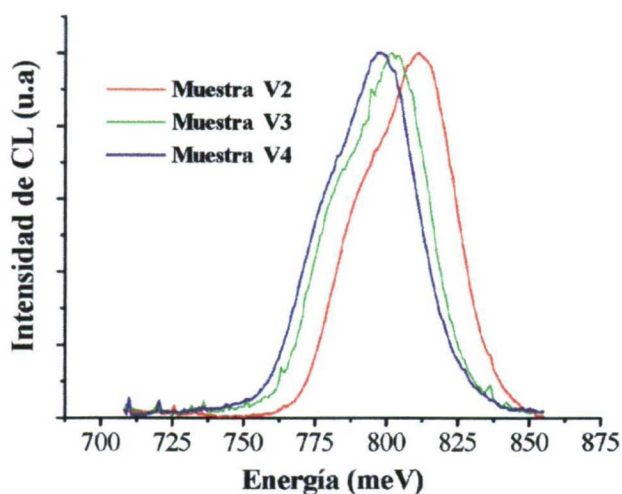


Figura 3.9: Evolución de los espectros de CL de las muestras dopadas con vanadio.

En todas las muestras dopadas con vanadio, se observa un desplazamiento hacia altas energías de las bandas de emisión. Este desplazamiento puede estar causado por el efecto que sobre las emisiones provoca la degeneración debida al dopante.

Las imágenes de CL de las muestras dopadas con vanadio, exhiben una apariencia completamente diferente a la que puede ser observada tanto en las muestras sin dopar como en las dopadas con bajo contenido en cromo, pero con algunas características comunes con aquellas donde el contenido en cromo es mayor. Tras el proceso de pulido, la superficie aparece bastante suavizada e imágenes de secundarios en el SEM no revelan, en principio, ninguna característica especial. En la figura 3.10 observamos dos imágenes representativas de CL correspondientes a la muestra V2 (figura 3.10.a) y la otra a la muestra V4 (figura 3.11.b). En ambas imágenes aparece una estructura de granos delimitados por subfronteras donde posiblemente existan procesos de precipitación como indica la decoración oscura que puede ser observada. Asimismo dentro de cada uno de estos dominios, se puede contemplar una estructura de "celdillas" muy similar a la observada en la muestra CR1. Sin embargo, al contrario de lo que sucedía en aquel caso, aquí no hay una evolución desde esta estructura hacia una donde domine la uniformidad, como sucede en las muestras CR3 y CR4.

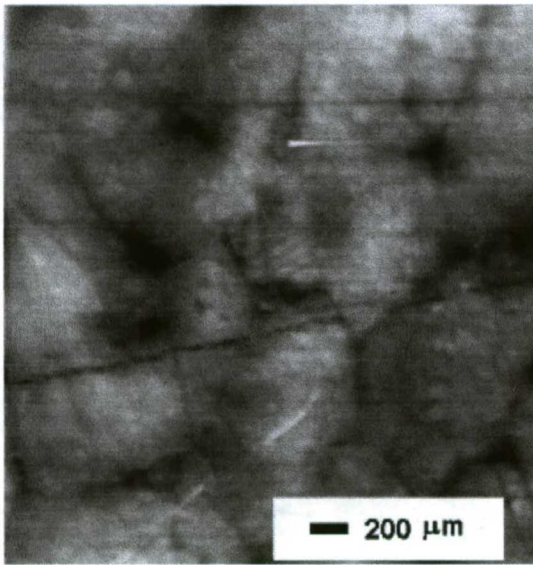


Figura 3.10.a: Imagen de CL representativa de las muestras dopadas con V. Se observa la decoración de las subfronteras así como la estructura de celdillas.

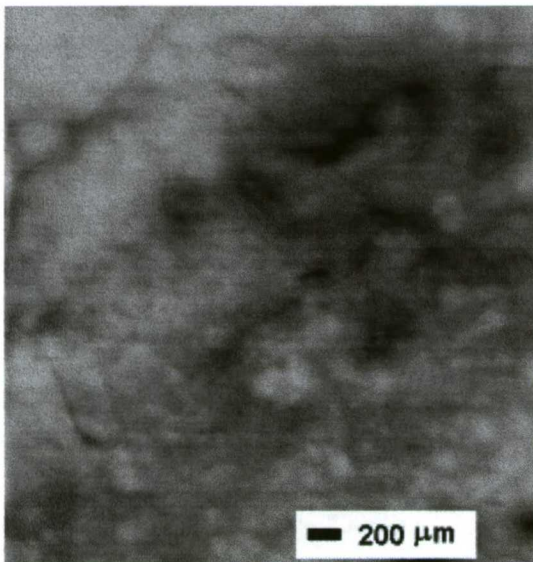


Figura 3.10.b: Imagen de CL representativa de la muestra V4. La estructura de celdillas se mantiene a lo largo de todas las muestras.

En algunas áreas de las muestras dopadas con vanadio y sobre todo en las muestras V1 y V2, es posible encontrar ciertas señales topográficas en las imágenes de electrones secundarios, como las que se muestran en la figura 3.11.a, y que están asociadas a un contraste oscuro en las imágenes de CL (ver figura 3.11.b). Este hecho indica la baja incorporación del vanadio en la red cristalina ya que uno puede ver claramente estas inclusiones de precipitados en el cristal incluso con concentraciones de dopante como las utilizadas en este caso.

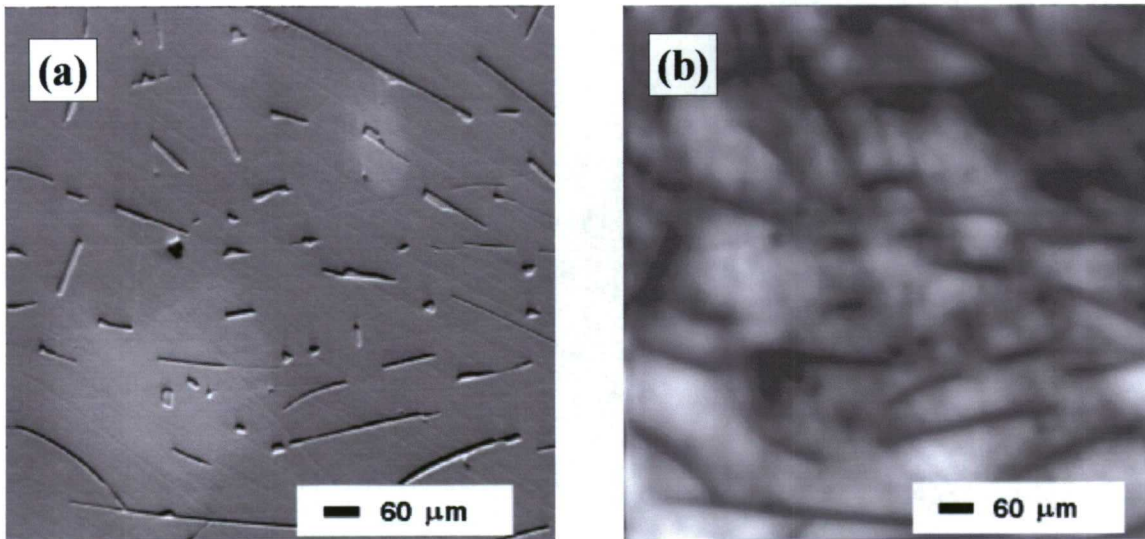


Figura 3.11:(a) Imagen de electrones secundarios mostrando las inclusiones de precipitados.(b) Imagen de CL de la misma región anterior mostrando cómo estas inclusiones aparecen con contraste oscuro.

Se ha realizado estudios de microanálisis de rayos-X en estas inclusiones para determinar su composición química y éstos revelan un alto contenido en vanadio así como en Sb. En las siguientes gráficas (figuras 3.12.a y 3.12.b) se presentan los resultados de estos microanálisis realizados tanto en uno de estos precipitados (figura 3.12.a) como en el material matriz (figura 3.12.b). Los datos cuantitativos de estos microanálisis indican que mientras que la matriz contiene una concentración del 48% de Ga frente al 51.78% de Sb, estas inclusiones muestran concentraciones del 24% de Ga, 51.4% de Sb y el 24.1% de V.

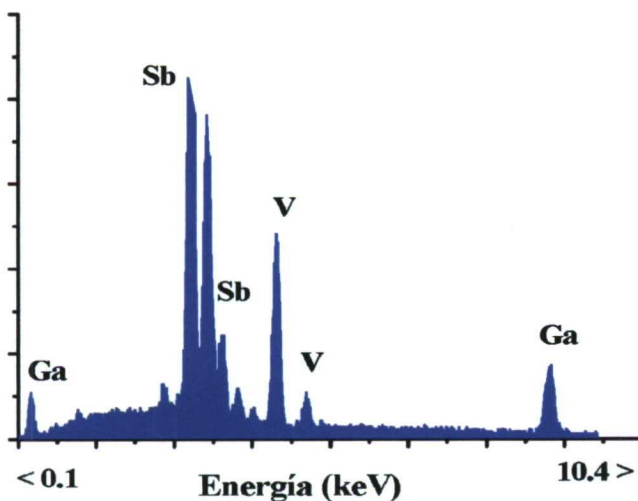


Figura 3.12.a: Microanálisis realizado sobre una de las inclusiones.

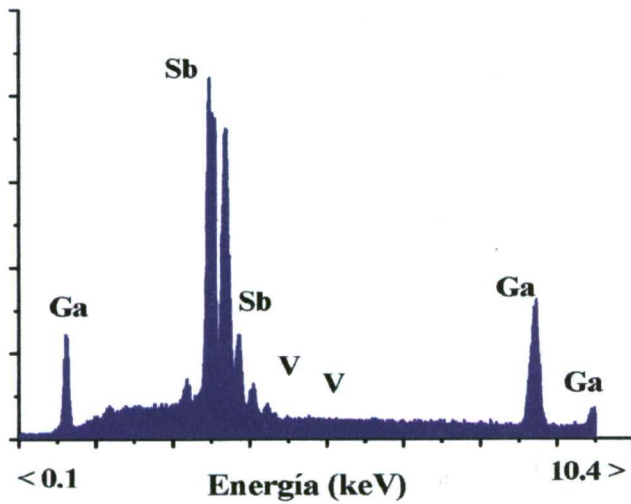


Figura 3.12.b: Microanálisis realizado en el material matriz, en una zona alejada de las inclusiones.

Asimismo se ha obtenido un mapa de composición en una región donde existe una de estas inclusiones. El mapa realizado detecta la distribución espacial de tres componentes Ga, Sb y V. Los resultados se muestran en la figura 3.13.

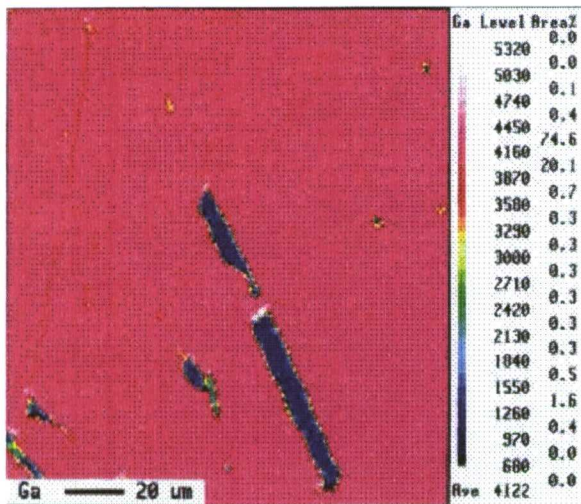


Figura 3.13.a: Mapa de composición de Galio.

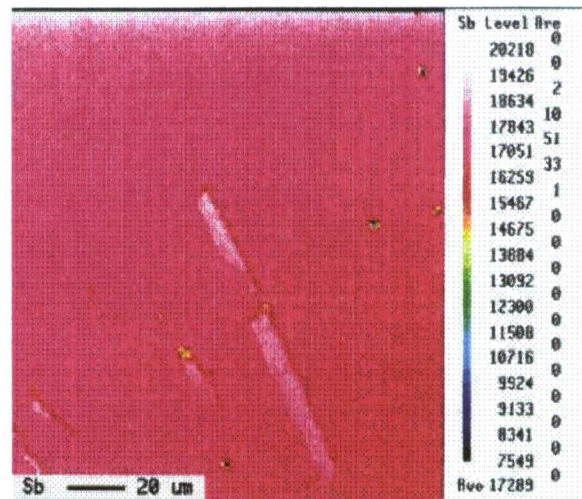


Figura 3.13.b: Mapa de composición de Antimonio.

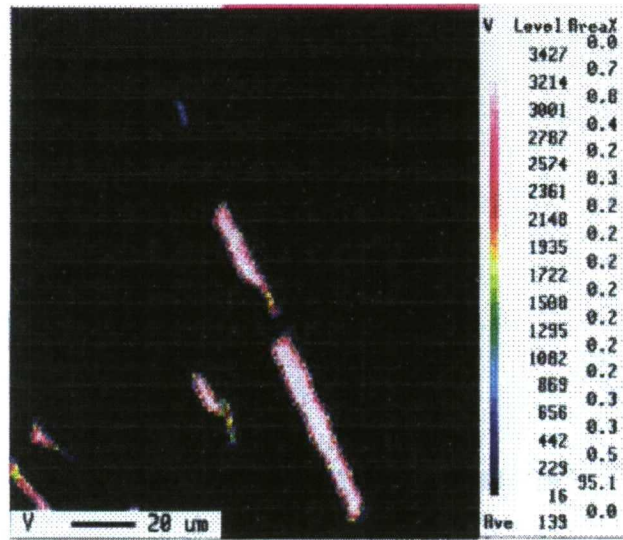


Figura 3.13.c: Mapa de composición de Vanadio.

Como puede observarse, queda bastante patente que estas inclusiones están formadas por una alta concentración de vanadio que desplaza a los átomos de galio, quedando la concentración de Sb similar a la que se encuentra en la matriz.

- *Dopado con Rutenio :*

Hasta el momento, los estudios desarrollados sobre el efecto del dopado con elementos de transición sobre las propiedades del GaSb, se han limitado a dopantes del grupo del hierro, es decir dopantes de la familia de los 3d. En ningún momento se ha realizado un estudio exhaustivo sobre el dopado con elementos de transición del grupo de los 4d como el realizado sobre los anteriores. Sin embargo la importancia de alguno de los dopantes es bastante relevante. Así por ejemplo, son muy importantes los resultados obtenidos cuando se realiza un tratamiento superficial del GaSb con rutenio. Pero en ningún momento se ha investigado el efecto que produce no un tratamiento superficial con este elemento sino el dopado en sí. ¿Qué efectos produciría el Ru como dopante?. ¿Seguirían siendo sus efectos en la densidad de estados superficiales tan importantes?. En nuestro caso se ha pretendido realizar un estudio sobre el efecto de este elemento como dopante.

Para ello se dispone de una muestra de GaSb dopada con Ru en concentración en mezcla de 10^{17} at./cm⁻³. Del lingote obtenido por crecimiento mediante la técnica de Bridgman vertical se han estudiado 4 discos obtenidos, como ya se indicó, de diferentes posiciones a lo largo del eje de crecimiento.

Los espectros de CL adquiridos en las muestras a 77 K muestran la existencia de una nueva banda de emisión centrada en los 767 meV. Esta banda no se había detectado antes en muestras de GaSb. Su intensidad varía de muestra en muestra, siendo mayor en la muestra Ru1 y disminuyendo en intensidad en las muestras Ru2 y Ru3 y llegando a desaparecer en la muestra Ru4. En las figuras 3.14 observamos esta evolución. La atribución a una nueva banda de emisión es debida a que espectros de CL tomados a diferentes temperaturas, muestran una variación en la energía de la emisión en esta banda completamente diferente a la que es observada en otras, como es el caso de la banda de 777 meV.

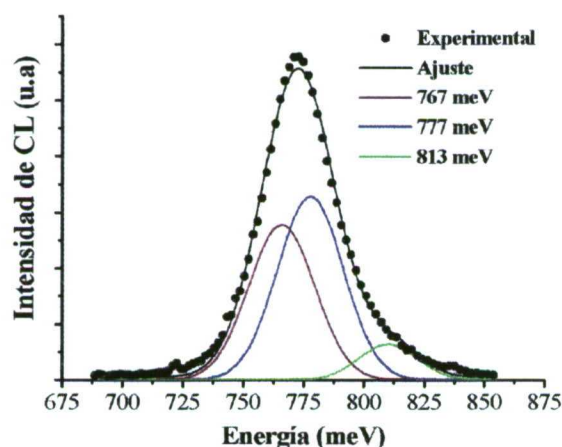


Figura 3.14.a: Espectro de emisión de la muestra Ru1. Se observa una nueva banda en 767 meV.

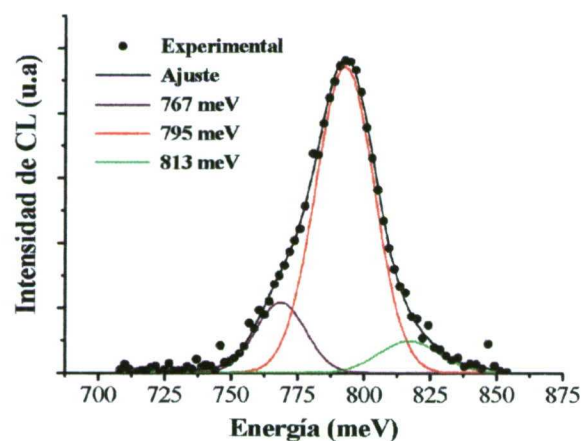


Figura 3.14.b: Espectro de emisión de la muestra Ru2. La intensidad de la banda en 767meV es menor.

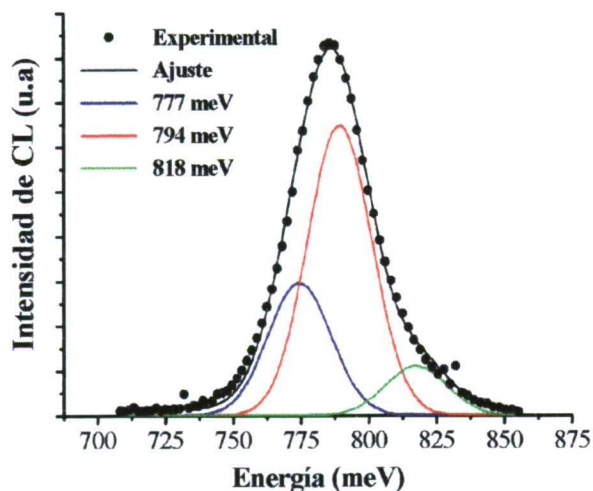


Figura 3.14.c: Espectro de emisión de la muestra Ru4.

En la muestra Ru4 donde la concentración de Ru no es tan importante, se observa que el espectro de emisión es muy similar al GaSb sin dopar. Una comparación entre los espectros de emisión de las dos muestras extremas (Ru1 y Ru4) evidencian esta evolución en los espectros de emisión (ver figura 3.15).

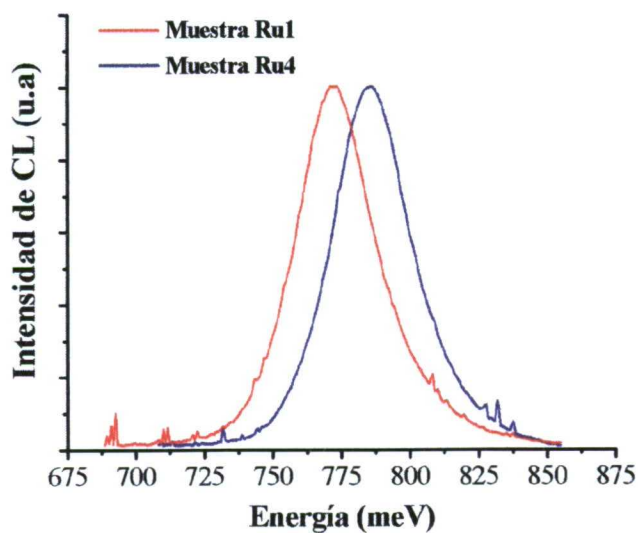


Figura 3.15: Comparación de los espectros de CL de las muestras Ru1 y Ru4. Observamos un desplazamiento debido a la existencia de una nueva banda de emisión en 767 meV en la Ru1.

En las imágenes de CL de las muestras Ru2 a Ru4 se observa un gran número de subgranos de alrededor de las 100 μm de tamaño en el centro de los discos, mientras que a medida que nos acercamos a los bordes de éstos, los dominios van aumentando sus dimensiones (ver figura 3.16). Además cerca de los bordes, se observa que dentro de estos subgranos existen unos puntos con contraste de CL oscuro, típico de dislocaciones o precipitados. En las muestras Ru2 y Ru3, estos puntos negros aparecen asociados con un halo brillante que los rodea (ver figura 3.17), similar al contraste de CL asociado a dislocaciones decoradas en otros semiconductores III-V ²⁷.

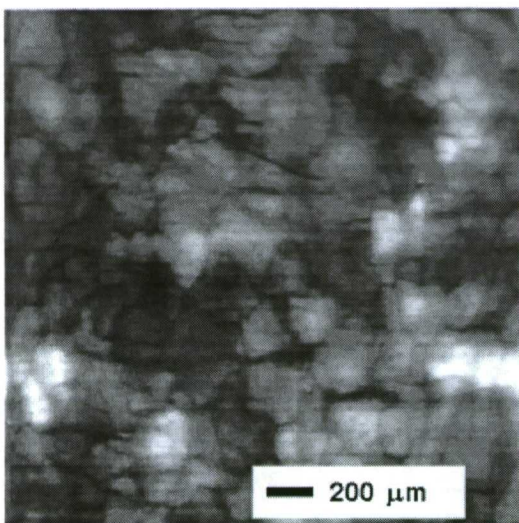


Figura 3.16.a: Imagen de CL de la muestra Ru2 en el centro del disco.

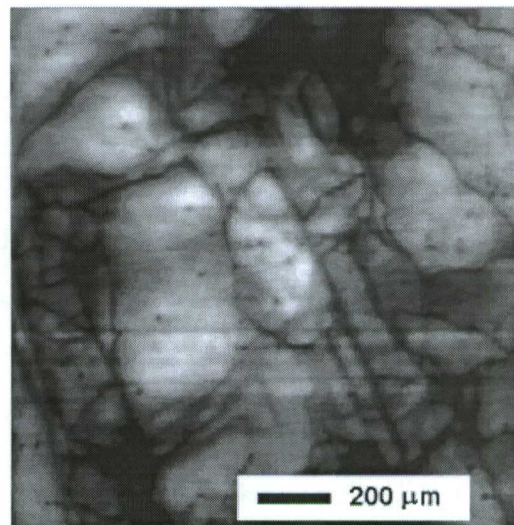


Figura 3.16.b: Imagen de CL de la muestra Ru2 cerca del borde del disco.

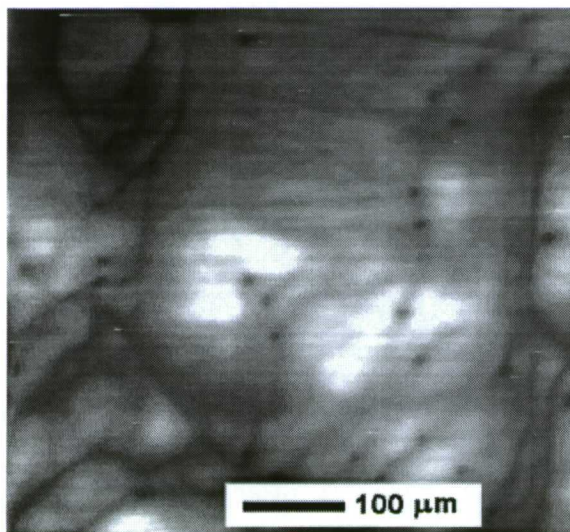


Figura 3.17: Imagen de CL de la muestra Ru3 cerca del borde. Observamos los puntos de contraste oscuro.

En las imágenes de CL de la muestra Ru1 se aprecia una concentración mayor de estos puntos oscuros, aunque algunos de ellos están asociados a efectos topográficos. En esta muestra, la imagen de CL revela un alineamiento de alguno de estos puntos siguiendo direcciones preferentes como se puede apreciar en la figura 3.18, parecido al contraste típico que muestran las bandas de deslizamiento en otros materiales²⁷.

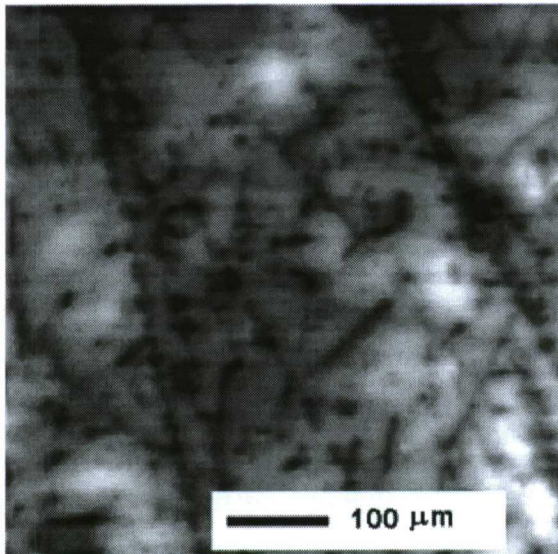


Figura 3.18: Imagen de CL de la muestra Ru1. Observamos como los puntos negros se alinean según direcciones preferentes.

Como se ha indicado anteriormente, algunos de estos puntos oscuros corresponden a efectos topográficos, como se puede apreciar en la imagen de SEM (ver figura 3.19). La forma de estos precipitados es diferente a los precipitados de vanadio mostrados anteriormente.

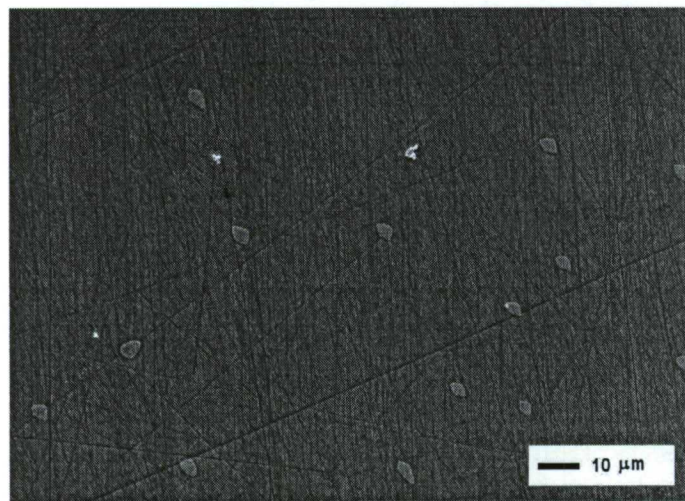


Figura 3.19: Imagen de electrones secundarios de la muestra Ru2 mostrando la distribución de precipitados.

Es posible distinguir dos "tipos" o formas diferentes, unos redondos y otros alargados como mostramos en la figura 3.20. La concentración de los precipitados es mayor en la muestra Ru1 y decrece a medida que pasamos de la muestra Ru2 a la Ru4. En la muestra Ru1 su concentración es del orden de $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, mientras que en la muestra Ru4, su concentración es del orden de $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Las imágenes de electrones secundarios claramente nos revelan que existe una gran inhomogeneidad en la distribución, número, forma y tamaño de los precipitados dependiendo de la posición a lo largo del eje de crecimiento.

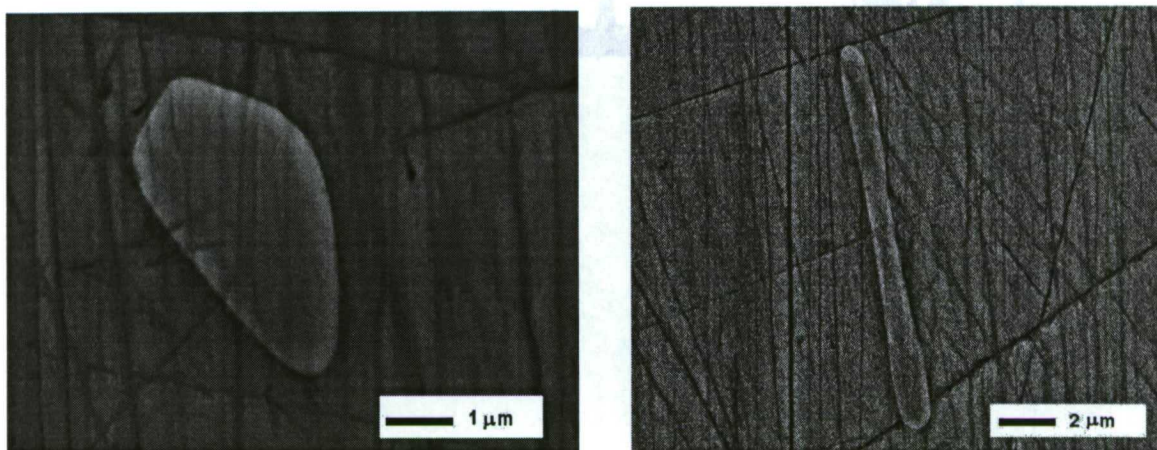


Figura 3.20: Imágenes de electrones secundarios de las dos formas que adoptan los precipitados en las muestras de GaSb dopadas con rutenio.

Independientemente de la forma que adopten estos precipitados, los microanálisis de rayos X, confirman que efectivamente se tratan de precipitados con una composición del 56% en Ga, 33% en Sb y un 10% en Ru. Con estos datos, observamos que el Ru sustituye al Sb en la unión con el Ga, formando algún tipo de aleación metálica. En la siguiente figura mostramos los resultados de los microanálisis realizados tanto dentro de una de estas inclusiones (figura 3.21.a) como en el material matriz (figura 3.21.b). La composición en matriz, al igual que en las muestras anteriores, presenta una concentración no estequiométrica sino ligeramente rica en Sb (50.9 % Sb y 48.9 % de Ga). La concentración observada de Ru en la matriz es muy pequeña, siendo casi inapreciable y dentro de los límites de error que podemos cometer.

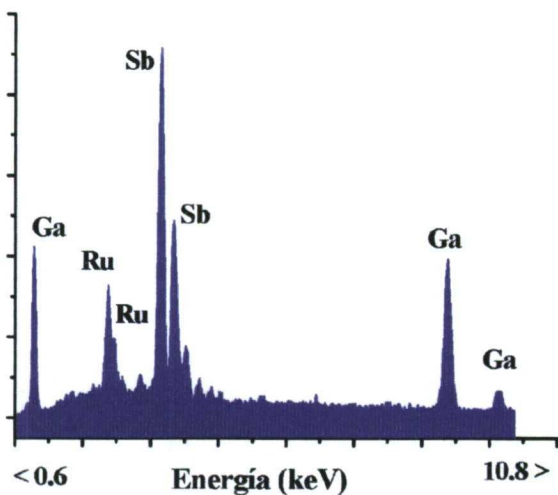


Figura 3.21.a: Microanálisis realizado dentro de uno de los precipitados con Rutenio.

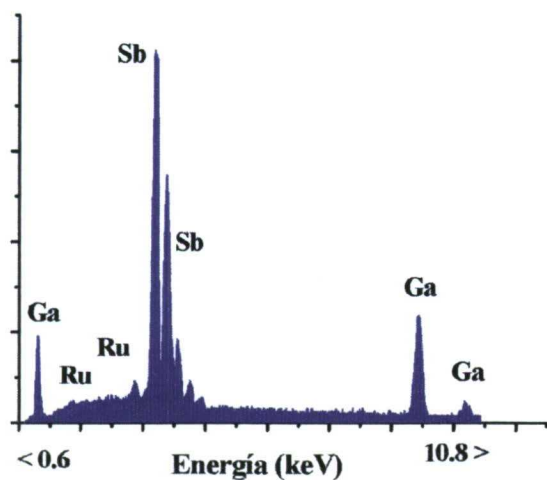


Figura 3.21.b: Microanálisis realizado en el material matriz, alejado de uno de estos precipitados.

3.3 Identificación de nanoprecipitados mediante STS.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en el estudio, mediante microscopía y espectroscopía túnel (STM/STS) de barrido, de las muestras dopadas con elementos de transición, previamente caracterizadas mediante CL y microanálisis de rayos X. Se pretende estudiar las propiedades electrónicas y composicionales de la superficie de cada

una de las muestras mediante la técnica de espectroscopía túnel con resolución espacial CITS (Current Induced Tunnelling Spectroscopy)⁵⁶. La capacidad que el microscopio combinado SEM/STM empleado en este trabajo tiene para visualizar el área de barrido del STM y situar su punta dentro de la zona deseada nos permite realizar las medidas de espectroscopía túnel inicialmente sobre uno de estos precipitados "macroscópicos" observados mediante el SEM, realizando una caracterización inicial y posteriormente llevar a cabo un estudio adecuado en el material matriz para encontrar nanoprecipitados no observables mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido convencional.

Otro objetivo que pretendemos conseguir es determinar el efecto que sobre la densidad de estados superficiales produce el dopado del GaSb con elementos de transición. Un posible efecto podría ser el desplazamiento del nivel de Fermi en superficie hacia el centro del intervalo prohibido de energía, o su posible anclaje en un punto fijo dentro de éste, lo cual es importante si se pretende utilizar estos materiales para la fabricación de dispositivos.

Para las medidas de STM se sumergieron las muestras utilizadas en HCl durante 3 minutos con el objeto de eliminar cualquier capa de óxido que se hubiese producido en la superficie. A continuación fueron lavadas en acetona, secadas en un flujo de N₂ seco e inmediatamente introducidas en la cámara del SEM a una presión de 10⁻⁶ Torr para evitar la formación de una nueva capa de óxido. Las muestras investigadas fueron GaSb sin dopar, como muestra de referencia, GaSb:V y GaSb:Ru.

- *Muestras de GaSb sin dopar.*

Estudios preliminares de la superficie del GaSb sin dopar y tipo p, realizados por fotoemisión, muestran que el nivel de Fermi en superficie es estable y está situado aproximadamente a 0.1 eV sobre la banda de valencia. Esta cantidad puede verse afectada por la exposición al oxígeno, pero en general con una exposición prolongada de 10⁸ Langmuir de oxígeno, el nivel de Fermi se eleva sólo 0.15 eV por encima de su posición original⁵⁷. Este

comportamiento es completamente diferente al mostrado por otros semiconductores de la familia de los III-V como es el caso del GaAs o el InP⁵⁸. Esto es debido a que al contrario que ocurre en éstos, en el GaSb la densidad de estados superficiales no muestra estados vacíos dentro del intervalo de energía prohibido del semiconductor. Los estados superficiales llenos están por debajo del borde de la banda de valencia y los estados vacíos quedan por encima del borde de la banda de conducción (ver figura 3.22).

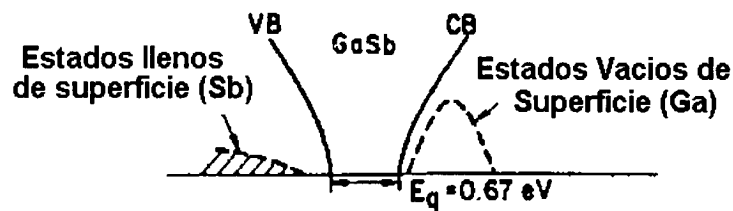


Figura 3.22: Modelo de la densidad de estados superficiales en GaSb.

Las muestras se examinaron en condiciones de alto vacío (2×10^{-6} Torr), utilizando tanto puntas electroquímicas como puntas cortadas mecánicamente de Pt-Ir.

Se realizaron medidas de espectroscopía en diferentes posiciones de las muestras y con variación en las condiciones túnel, obteniendo resultados totalmente reproducibles, lo cual nos indica la representatividad de los datos obtenidos. La técnica de espectroscopía CITS proporciona imágenes de corriente a diferentes voltajes túnel. A partir de estas imágenes se pueden obtener gráficas de la conductancia diferencial normalizada, frente al voltaje túnel. Las curvas que presentamos de conductancia diferencial normalizada ($(dI/dV)/(I/V)$) adquiridas a partir de las imágenes de CITS representan un promedio de entre 20 y 30 curvas individuales. Los resultados obtenidos en las medidas de CITS fueron corroborados por los obtenidos en las curvas $I(V)$ estáticas realizadas como comprobación en diferentes puntos de la muestra.

En la figura 3.23 se puede observar dos imágenes de topografía, una la tomada directamente por medidas túnel y la otra en "derivada", y dos imágenes de CITS de la misma

región de la muestra sin dopar a diferente voltaje. La imagen en derivada nos ayuda a observar con mayor contraste la topografía de la muestra.

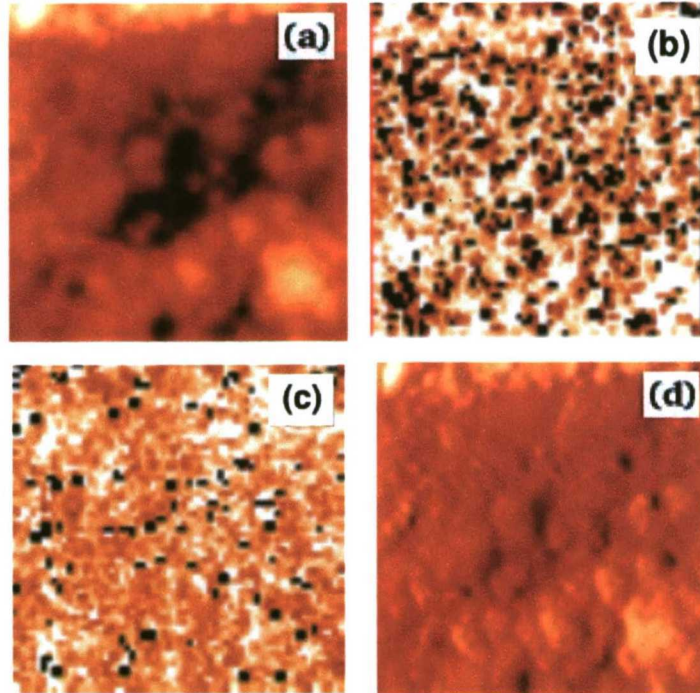


Figura 3.23: Imágenes de STM de la muestra de GaSb sin dopar. (a) Imágen de topografía de un área de $250 \times 250 \text{ nm}^2$, $V_t = 0.7 \text{ V}$, $I_t = 0.5 \text{ nA}$. (b-c) Imágenes de CITS a -1 V (b) y $+1 \text{ V}$ (c). (d) Imagen en derivada de la topografía.

Como se observa, las imágenes de CITS son similares para voltajes negativos y positivos, son muy homogéneas y no muestran inversiones de contraste dentro de ellas. Esto nos permite decir que la densidad de estados en superficie de la muestra es bastante uniforme y que no existen regiones con alteración de ésta. Los resultados mostrados aquí son completamente representativos ya que imágenes de CITS realizadas en diferentes posiciones de la muestra siempre nos conducen a los mismos resultados.

Las curvas de conductancia diferencial normalizada permiten medir el valor del intervalo de energía prohibido en superficie, que en este caso corresponde a aproximadamente 700 meV . El carácter tipo p de estas muestras se refleja en la asimetría de las curvas con respecto a la línea de voltaje 0 V , la cual corresponde a la posición del nivel de Fermi.

La posición de éste, unos 0.2 eV sobre la banda de valencia, concuerda con los valores de obtenidos por Chye⁵⁷ y Spicer⁵⁸ mediante la técnica de fotoemisión. En la figura 3.24 se representa una curva de conductancia diferencial normalizada típica obtenida de una muestra de GaSb sin dopar.

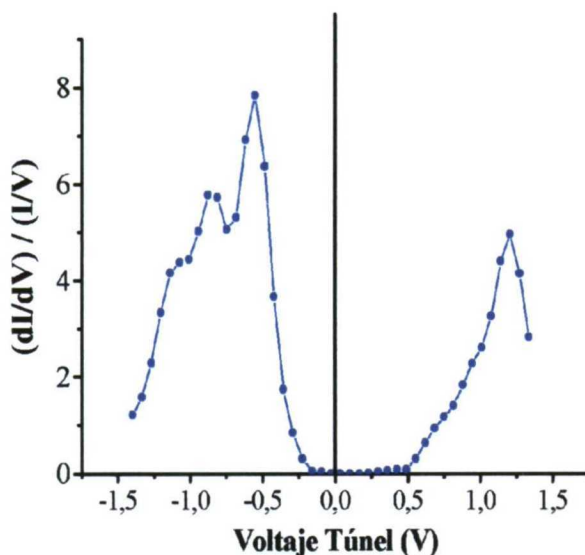


Figura 3.24: Curva de conductancia diferencial normalizada típica de las muestras sin dopar.

- *Muestras dopadas con Vanadio.*

Las muestras dopadas con vanadio y que mostraban procesos de precipitación, también fueron analizadas mediante espectroscopía túnel. Nuestro sistema experimental nos permite localizar los precipitados y se obtuvieron curvas de conductancia diferencial normalizada tanto en la superficie de la matriz como en la superficie de un precipitado.

Las curvas de conductancia diferencial normalizada muestran un aspecto y comportamiento diferente a las de muestra sin dopar, y además dependen de la región considerada: precipitado o matriz. Este comportamiento se puede observar en los espectros de la figura 3.25, donde mostramos una curva de conductancia diferencial normalizada realizada

en una posición alejada de la zona de los precipitados y otra curva realizada sobre un precipitado, que se observa colocando la punta sobre él con ayuda del SEM.

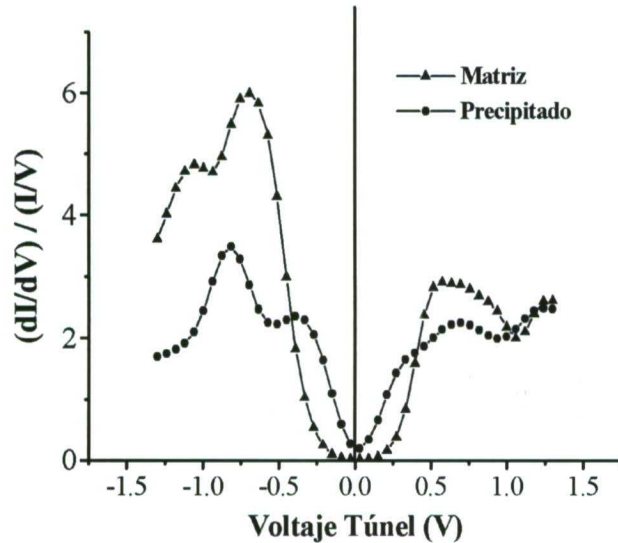


Figura 3.25: Curvas de conductancia diferencial normalizada realizadas sobre un precipitado y fuera de él.

En la matriz se observa que el intervalo de energía prohibida superficial se ha reducido considerablemente con respecto a la muestra sin dopar, pasando de unos 700 meV a unos 500 meV aproximadamente. Además el nivel de Fermi en superficie también ha sufrido modificaciones, ya que se sitúa en el centro del intervalo de energía prohibida. Asimismo, las curvas tomadas sobre los precipitados, muestran un marcado carácter cuasimetálico, mostrando un valor del intervalo de energía prohibido en superficie realmente pequeño .

Las imágenes de CITS tomadas sobre estas muestras, resultan más interesantes que las tomadas en muestras sin dopar. Encontramos que en determinadas regiones de la superficie, las imágenes de CITS muestran una inversión en el contraste al pasar de voltajes negativos a positivos. En la figura 3.26 podemos observar este fenómeno. Este resultado aunque totalmente reproducible, no se obtiene en cualquier región de la superficie sino que depende de la región barrida.

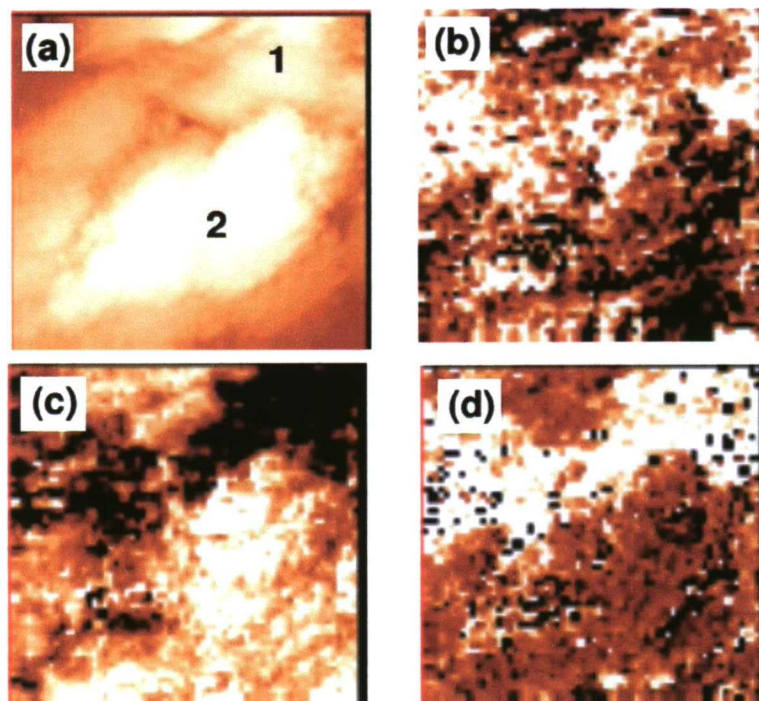


Figura 3.26: Imágenes de STM de la muestra de GaSb dopada con vanadio. (a) Imágen de topografía de un área de $250 \times 250 \text{ nm}^2$, $V_t = 0.9 \text{ V}$, $I_t = 0.8 \text{ nA}$. (b-d) Imágenes de CITS a -1.5 V (b), -0.24 V (c) y $+1.3 \text{ V}$ (d).

Las curvas I/V tomadas en las regiones con comportamiento diferente en las imágenes CITS, como las marcadas en la figura 3.26.a como 1 y 2, muestran que la conductancia diferencial normalizada de aquellas tomadas en la región 1 poseen un carácter más parecido a las curvas adquiridas sobre un precipitado, es decir con un intervalo de energía prohibido más estrecho, mientras que las curvas adquiridas en la zona 2 son análogas a las adquiridas en las zonas de matriz alejadas de los precipitados.

En otras regiones de la superficie, como hemos indicado anteriormente, no aparece este contraste sino que son muy uniformes y las curvas de conductancia diferencial normalizada muestran un valor del intervalo de energía prohibido en superficie de 0.5 eV y el nivel de Fermi aparece centrado en este intervalo de energía.

• *Muestras dopadas con Rutenio :*

Estudios realizados con muestras de GaSb sin dopar sobre las que se han realizado tratamientos superficiales de rutenio, muestran que este elemento induce un comportamiento sobre las propiedades superficiales de enorme interés tecnológico como es la reducción de portadores en superficie para la fabricación de uniones Schottky⁵⁹. Este efecto de reducir la concentración de portadores en superficie ha sido comprobada mediante medidas I-V para diodos Schottky de Au/n-GaSb. También medidas de C-V sobre estructuras MOS donde la superficie ha sido tratada con rutenio, corrobora este hecho⁶⁰. En nuestro caso disponemos de muestras donde no se ha realizado este tratamiento superficial con Ru sino que directamente se ha llevado a cabo un dopado de éstas. El hecho de observar precipitados de Ru en superficie nos ha motivado a llevar a cabo un estudio como el realizado para las muestras dopadas con vanadio. Además este interés se vio incrementado por la posibilidad de estudiar si la muestra dopada mostraba los mismos efectos en superficie que las muestras sin dopar, pero sometidas a un tratamiento superficial de Ru.

Al igual que en las muestras dopadas con vanadio, pudimos situar la punta del STM sobre los precipitados, con ayuda del SEM y así analizarlos al igual que hicimos con los precipitados de V. En la figura 3.27 se muestra la punta túnel situada sobre un precipitado y una imagen de la punta donde podemos observar sus dimensiones. En este caso se trata de una punta de Pt-Ir cortada.

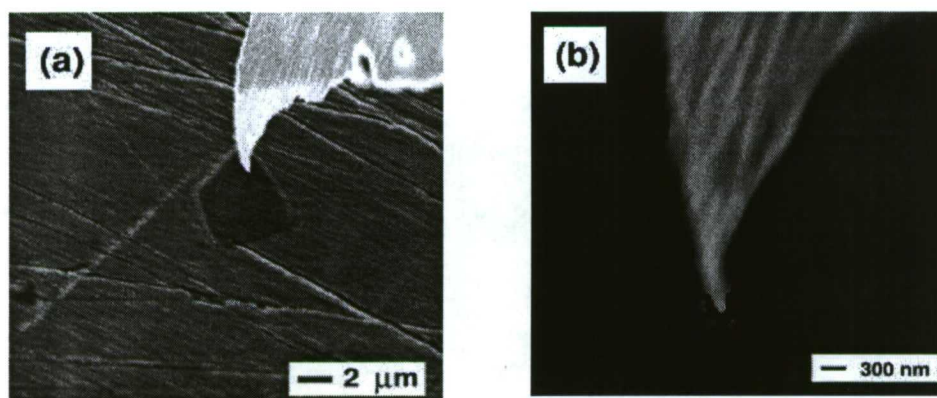


Figura 3.27: (a) Imagen de SEM del posicionamiento de la punta túnel sobre un precipitado. (b) Imagen SEM de la punta de Pt-Ir utilizada.

Las curvas de conductancia diferencial normalizada adquiridas en zonas alejadas de los precipitados y sobre ellos, muestran características diferentes. En la figura 3.28 podemos observar una curva típica de las adquiridas sobre la matriz, comparada con una curva típica adquirida sobre uno de los precipitados.

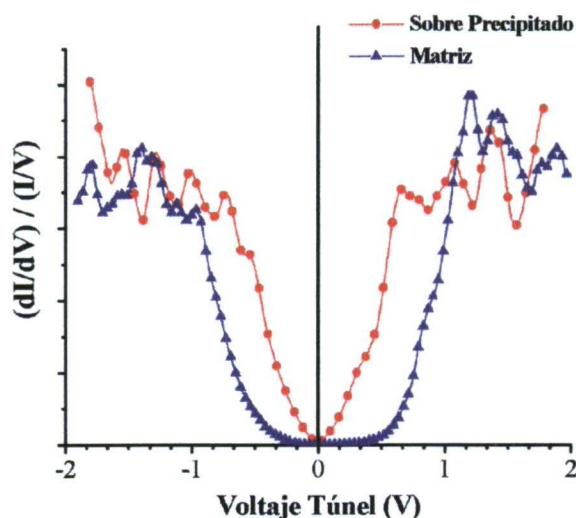


Figura 3.28: Curvas de conductancia diferencial normalizada realizadas en el material matriz y sobre un precipitado. Cada curva representa el promedio de 25 curvas experimentales.

Las curvas realizadas sobre diferentes precipitados muestran un aspecto parecido, aunque el valor del intervalo prohibido de energía en superficie varía ligeramente dependiendo del precipitado e incluso dentro del mismo precipitado, pero siempre con un comportamiento similar a la curva mostrada en la figura 3.28. Lo mismo ocurre en las curvas realizadas sobre la matriz y alejadas de estos precipitados, las cuales muestran gran reproducibilidad. Como puede observarse el valor del intervalo de energía prohibido que podemos medir en la curva realizada sobre el material matriz es aproximadamente de 0.8 eV, valor muy próximo al observado en las muestras sin dopar.

Por su parte las imágenes de CITS realizadas en este material se muestran algo diferentes a las adquiridas sobre las muestras dopadas con vanadio. En este caso se han obtenido imágenes de CITS tanto en la matriz como sobre un precipitado. Las imágenes CITS

realizadas sobre la matriz muestran un contraste más o menos constante aunque en algunas zonas es posible encontrar algunas diferencias, pero en general las imágenes muestran gran uniformidad. Curvas de conductancia diferencial normalizada adquiridas a partir de estas imágenes nos muestran que el intervalo de energía prohibido sigue siendo aproximadamente como el del material sin dopar (0.8 eV) mientras que en algunas regiones este valor se ve reducido hacia un valor más próximo a un carácter metálico (ver figura 3.29).

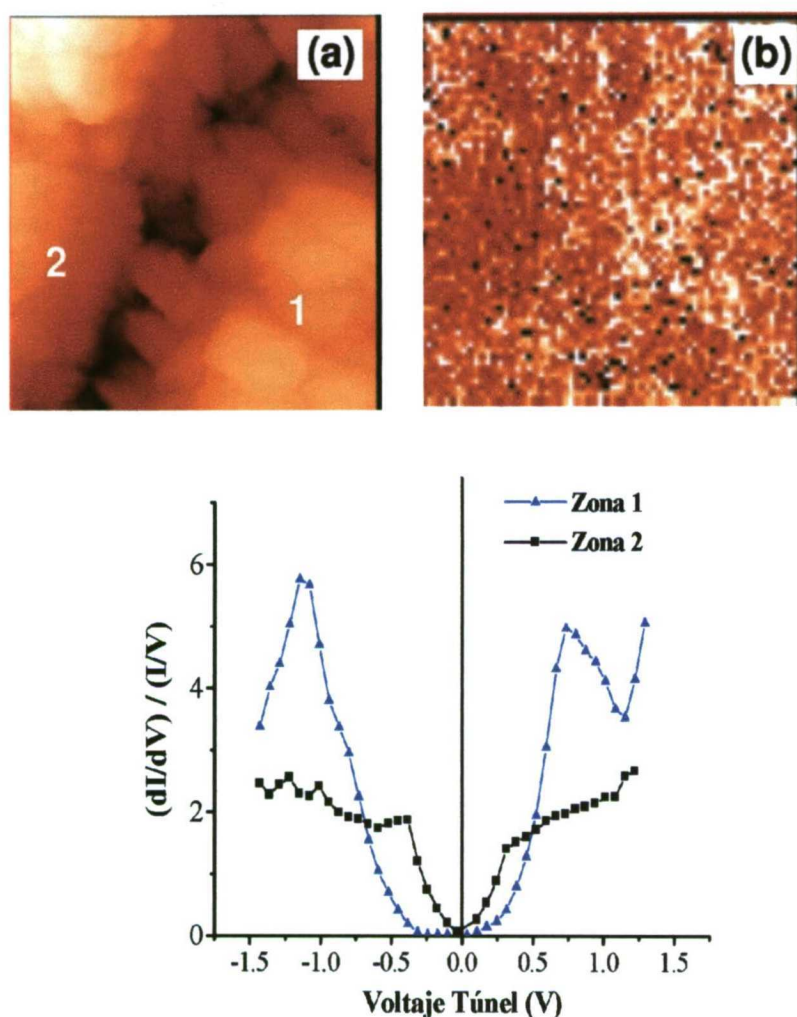


Figura 3.29: (a) Imagen STM de la muestra GaSb:Ru $250 \times 250 \text{ nm}^2$, $V_t = 0.9 \text{ V}$, $I_t = 0.8 \text{ nA}$. (b) Imagen de CITS a $+0.94 \text{ V}$. (c) Curvas de conductancia diferencial normalizada adquiridas en las zonas 1 y 2 de la figura (a). Cada curva representa el promedio de aproximadamente 30 curvas experimentales.

Las imágenes de CITS tomadas sobre un precipitado también muestran contraste. Las curvas de conductancia adquiridas a partir de estas imágenes muestran un marcado carácter metálico y éste se ve más acentuado en determinadas regiones como indicamos en la figura 3.30.

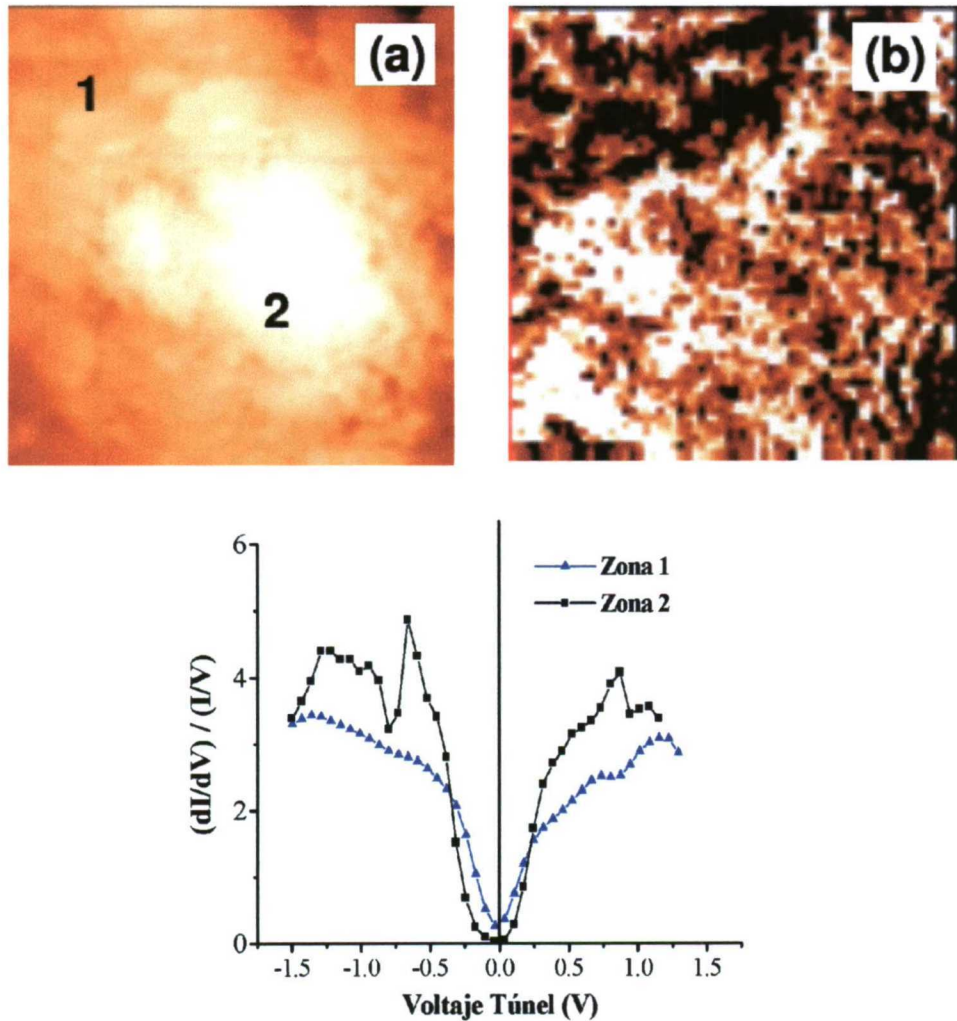


Figura 3.30: (a) Imagen STM sobre un precipitado de la muestra GaSb:Ru, $250 \times 250 \text{ nm}^2$, $V_t = 900 \text{ mV}$, $I_t = 0.8 \text{ nA}$. (b) Imagen CITS a -1.5 V . (c) Curvas de conductancia diferencial normalizada adquiridas en las zonas 1 y 2. Cada curva representa el promedio de aproximadamente 40 curvas individuales.

3.4 Discusión de resultados.

Resultados de catodoluminiscencia:

El GaSb presenta una alta concentración de portadores de carga provenientes en su mayoría de un defecto nativo que actúa como aceptor doblemente ionizable. La presencia de este defecto es un problema en aplicaciones tecnológicas. Este defecto, siempre presente en muestras crecidas a partir de soluciones líquidas, da lugar a un nivel aceptor situado a 777 meV (a 4K), por debajo de la banda de conducción. Las muestras de GaSb sin dopar que nosotros hemos investigado, presentan este defecto ya que los espectros de CL realizados así lo demuestran, con una banda de emisión en 773 meV (a 77K). La intensidad de esta banda A nos puede servir como indicativo, a nivel cualitativo, de la concentración de estos defectos nativos que aparecen en el GaSb. La distribución espacial de este defecto es bastante homogénea ya que en nuestro caso, espectros realizados en diferentes zonas de la muestra presentan una intensidad de esta emisión, en comparación con la proveniente de la transición banda-banda, relativamente constante. Así queda reflejado en las imágenes de CL de las muestras sin dopar donde no aparece mayor contraste que el proveniente de las subfronteras de grano. Estas regiones, centros de recombinaciones no radiativas, dan lugar a un contraste oscuro en las imágenes de CL. Ya dentro de los dominios marcados por estas subfronteras, el contraste es uniforme como puede comprobarse en la figura 3.1. El tamaño de estos dominios o subgranos es del orden de las 100 μm .

La uniformidad que presentan los subgranos es bastante interesante ya que es indicativo de que la concentración de centros de recombinación radiativa es muy uniforme en la muestra. No existen regiones donde su concentración se vea alterada. Imágenes monocromáticas a 773 meV realizadas sobre esta muestra evidencian que efectivamente la distribución de defectos nativos es uniforme, ya que el contraste observado es completamente plano.

El efecto de los dopantes queda bastante patente en los espectros e imágenes de CL adquiridos en cada una de las muestras dopadas. Así, el Cr vemos que reduce significativamente la presencia de los defectos nativos en la muestra CR1 donde la banda A es casi inapreciable. El hecho de que la intensidad de la banda A incremente al pasar desde la muestra CR1 a la CR4 es atribuible a una menor presencia del cromo en cada una de las muestras, lo cual ocasionaría una menor efectividad en la reducción de la concentración de defectos nativos. Esto nos lleva a concluir la existencia de un gradiente en la concentración de Cr a lo largo del eje de crecimiento.

Proponemos que la incorporación del Cr afecta a los defectos nativos de la siguiente forma: durante el proceso de crecimiento se producen variaciones de Sb por la volatilización de éste. Este hecho nos llevaría, en un siguiente paso, a la formación de antisitios de Ga según el esquema $Ga_{Ga} + V_{Sb} \leftrightarrow Ga_{Sb} + V_{Ga}$. Con la incorporación del Cr durante el proceso de crecimiento, se formaría el complejo Cr- V_{Sb} antes de que la anterior reacción tenga lugar inhibiendo la formación del defecto nativo. Este modelo es el equivalente, en el caso del Cr, al proceso que ocurre en muestras dopadas con Mn^{47} donde a partir de medidas de fotoluminiscencia y de resonancia magnética de spin, se ha deducido la formación del complejo Mn- V_{Sb} . De acuerdo con este esquema es posible la reducción de la concentración de defectos nativos con la presencia del Cr. Nuestros resultados experimentales confirman este hecho.

Cuando la concentración de Cr aumenta en el cristal, se observan ciertos procesos de precipitación, como queda evidenciado en las imágenes de CL, que en principio son atribuibles a la presencia del Cr pero que no se corresponderían con una alta concentración de éste, como se deduce de los resultados de microanálisis de rayos X.

Podemos concluir diciendo que nuestros resultados, además de determinar el efecto del Cr, sobre las propiedades del GaSb como es la reducción de defectos nativos, también nos indican que el coeficiente de segregación del Cr, definido como el cociente entre la concentración del dopante en la solución líquida dividido entre la concentración de dopante

que se ha incorporado a la muestra solidificada, es superior a la unidad.

El efecto del vanadio sobre el GaSb es muy similar al que se ha observado en las muestras dopadas con Cr. En nuestras medidas de CL hemos observado una reducción de la banda A desde la muestra V1 a la muestra V4. Por tanto el grado de compensación de los defectos nativos, como en el caso de las muestras dopadas con Cr, depende de la posición en el lingote. El grado de incorporación del vanadio a la red cristalina es muy bajo ya que los procesos de precipitación están presentes en las muestras V1, V2 y V3, es decir están presentes a lo largo de casi todo el lingote, aunque el número de precipitados se reduce al pasar desde la muestra V1 a la muestra V3. En cualquier caso, el hecho de que existan precipitados a lo largo de casi todo el eje nos indica que la solubilidad del dopante es muy baja. No ocurre así con su eficiencia como dopante, como queda de manifiesto en las imágenes de CL donde los efectos se notan incluso a bajas concentraciones de dopante (muestra V4). Cabe también destacar que la distribución de los precipitados no es uniforme en toda la superficie del disco sino que existen regiones donde se concentran en un mayor número, por eso no podemos hablar de una densidad de precipitados en las muestras. Este hecho tendría su origen en los procesos de convección que tienen lugar durante el crecimiento del lingote. La composición química obtenida mediante los resultados de microanálisis por rayos-X muestran que el vanadio desplaza a los átomos de Ga. Tiene lugar según esto un fenómeno similar al del cromo, pero ahora son los átomos de V los que se unen a las vacantes de Sb para formar el complejo $V_{Ga} - V_{Sb}$ donde V_{Ga} representa un átomo de vanadio en un sitio que debería ocupar un átomo de Ga y V_{Sb} representa a una vacante de Sb. Este proceso anularía la formación del complejo nativo que da lugar al defecto aceptor. La posibilidad de que el vanadio sustituya al Ga es muy elevada, especialmente si se tiene en cuenta los resultados de Clerjoud⁵³ donde se indica que la forma más habitual de incorporación del V en una muestra de un III-V es mediante su estado de oxidación V^{3+} y no en otros estados posibles como V^{2+} y V^{4+} .

Además el hecho de que en los espectros de la muestra V4, aún y cuando la banda A sea dominante, siga observándose un desplazamiento de los picos de emisión hacia mayores

energías, nos lleva a deducir que la eficiencia del vanadio para ocasionar este desplazamiento es muy elevada, incluso cuando su concentración es tan baja que no afecte de forma significativa en la reducción de la banda A.

Por su parte, los efectos del Ru sobre las muestras de GaSb son completamente diferentes a los casos anteriores. El radio atómico del Ru es superior al del Ga y su incorporación a la red cristalina sería diferente, tendiendo a ocupar lugares que introduzcan menos tensiones, como por ejemplo desplazando a un átomo de Sb. Este hecho estaría de acuerdo con los resultados de diferentes estudios como es el caso del trabajo de Clerjaud⁵³ o el de Hamera⁶¹, donde se indica que los elementos de transición se incorporan en lugares sustitucionales y no en lugares intersticiales. La formación de un complejo diferente induce un nivel diferente, como queda reflejado en los espectros de catodoluminiscencia. Se observa una nueva banda de emisión en 767 meV (a 77K) y su origen está en el dopado con Ru. El hecho de que la banda en 767 meV sea más intensa en la muestra Ru1 sugiere que esta banda tiene su origen en el rutenio, el cual tiene una mayor concentración en esta muestra, existiendo un gradiente de concentración de rutenio a lo largo del eje de crecimiento. Es interesante notar que la banda A desaparece cuando la concentración de rutenio no es tan alta, por lo que la forma en que el rutenio afecta a los centros aceptores nativos en el GaSb es diferente a la que muestran otros dopantes como el vanadio y el cromo. El Ru es más efectivo a la hora de reducir el nivel de aceptores en el GaSb. Como ya se ha indicado, existe una mayor concentración de Ru en la muestra Ru1 que en la muestra Ru4. Además al contrario de lo que sucede en las muestras dopadas con V o con Cr, el proceso de precipitación tiene lugar a lo largo de todo el lingote. Esto nos lleva a concluir que la solubilidad del Ru en la matriz es aún menor que la mostrada por el V. Lo que puede venir influenciado por su mayor radio atómico. El hecho de que el Ru sustituya a un átomo de Sb también queda de manifiesto en los resultados de los microanálisis sobre los precipitados ya que son ahora el Ru y el Sb los que suman una concentración del 44 % en composición mientras que el Ga mantiene niveles del material masivo (56 % en Ga).

Resultados de STM:

Los trabajos sobre las propiedades superficiales del GaSb realizados mediante la técnica de microscopía túnel no son muy numerosos. Algunos de ellos sólo describen cómo es la superficie del GaSb crecido mediante la técnica de epitaxia de haces moleculares ^{62,63,64}. Otros sólo realizan un estudio mediante espectroscopía túnel estática de muestras de GaSb tipo p sin dopar ⁶⁵. Por el contrario sí que existen en mayor número, trabajos sobre los estados superficiales del GaSb investigados por técnicas como la fotoemisión ^{57,66} llegando todos ellos a resultados similares. No tenemos conocimiento de ningún trabajo en el que se realice un estudio tan amplio como el realizado aquí en el que se investigan las propiedades electrónicas locales del GaSb con resolución espacial mediante la técnica de CITS.

Nuestros resultados muestran que el GaSb sin dopar presenta un intervalo de energía prohibido superficial similar al intervalo de energía prohibido del material masivo. Lo mismo ha sido comprobado por Feenstra ⁶⁵ en muestras de GaSb tipo p. Además se observa que en este caso, el tipo de conductividad que presenta el material masivo se mantiene en la superficie, la posición del nivel de Fermi en superficie se mantiene cerca de la banda de valencia a unos 0.2 eV de ella, como se refleja en las gráficas presentadas anteriormente (por ejemplo ver figura 3.24). La comparación con estudios realizados por Chye ⁵⁷, indican un posicionamiento del nivel de Fermi para muestras tipo p de 0.1 eV por encima de la banda de valencia, aunque esta posición puede variar un poco dependiendo de la concentración de portadores existentes en la muestra. El valor que nosotros hemos obtenido coincide con los resultados de Feenstra, pero no con los de Chye, aunque cabe repetir que las técnicas utilizadas son completamente diferentes. Una posible explicación de que se produzca esta discrepancia en el valor de la posición del nivel de Fermi puede ser el efecto que la punta induce sobre los estados superficiales. Así por ejemplo se puede producir un doblamiento de las bandas inducido por la punta túnel para un dopado fijo y un voltaje determinado⁶⁷. Aunque también puede darse una variación en la posición indicada por Chye ⁵⁷ debido a la diferencia de dopado en las muestras.

Se observa en la gráfica de conductancia diferencial normalizada (figura 3.24), que no existe en la muestra ninguna característica a destacar dentro de los límites del intervalo de energía prohibido en superficie. Esto estaría de acuerdo con el hecho de que no existen estados electrónicos superficiales dentro del intervalo de energía prohibido, como se indicó en la figura 3.22. Asimismo se descarta también la influencia del segundo mínimo de la banda de valencia, ya que éste está a sólo 85 meV por debajo del mínimo principal ⁶⁸. La uniformidad de las imágenes de CITS en cualquier posición de la muestra nos indica que la densidad de estados superficiales no sufre grandes variaciones de un punto a otro de la muestra.

En las muestras dopadas con vanadio podemos concluir que existen efectos debidos básicamente al dopante. Así observamos que el intervalo de energía prohibido en superficie queda reducido a un valor de aproximadamente 0.5 eV, lo cual resulta ser 0.2 ~ 0.3 eV inferior al de la muestra sin dopar. Un hecho a destacar y de gran relevancia, es la posición del nivel de Fermi ya que éste se ha desplazado hacia el centro del intervalo prohibido de energía, es decir, ahora la curva de conductancia diferencial normalizada está centrada en torno al valor de V=0 voltios. Este resultado es independiente de la curva adquirida y de la posición sobre la muestra, lo que nos lleva a concluir que el dopante ha inferido en la posición del nivel de Fermi, anclándolo en el centro del intervalo de energía prohibida. Este fenómeno, observable en otros materiales como el GaAs o incluso el propio GaSb sometido a exposiciones muy elevadas de oxígeno o cesio ⁶⁹, es importante a la hora de la fabricación de contactos metálicos sobre el material.

Nuestros resultados indican la existencia de nanoprecipitados sin forma definida en las muestras. Ya en las imágenes de CL se observa una distribución del dopante que ocasionaba la aparición de la estructura de celdillas (ver figura 3.10). Pero debido a la resolución espacial de la CL en sí, no podemos analizar áreas de dimensiones tan pequeñas como las analizadas con el STM. Es ahora, a escala nanométrica, donde la resolución de la técnica de CL no alcanza, donde la microscopía túnel se ha revelado como una nueva técnica de gran utilidad, ya que permite determinar la existencia de estos nanoprecipitados. Las curvas de conductancia muestran un marcado carácter metálico de los precipitados tanto microscópicos como

nanoscópicos aunque con ciertas variaciones en la anchura de la curva de conductancia diferencial normalizada en torno al valor del voltaje cero. Las diferencias observadas en este carácter metálico son en cierta manera normales ya que tanto la composición de los precipitados a esta escala nanométrica como la de los macroprecipitados puede que no sea muy homogénea, y también debido a la posibilidad de que los precipitados no estén completamente libres de cualquier pequeño recubrimiento de GaSb, alterando en consecuencia las medidas.

Las imágenes de CITS realizadas sobre una zona libre de los precipitados observables en el SEM, nos muestran la aparición de zonas con un mayor carácter metálico que otras. La posibilidad de que la estructura de celdillas observada en las muestras dopadas con vanadio, se extienda a dimensiones nanométricas, queda por tanto patente en estas imágenes.

Por último, discutimos los resultados obtenidos en las muestras de GaSb:Ru. En la figura 3.28 observamos una curva de conductancia realizada sobre la matriz, donde podemos ver cómo el valor del intervalo prohibido de energía en superficie es similar a las muestras sin dopar. La posibilidad de que ahora el Ru no actúe, reduciendo el valor del intervalo de energía prohibido superficial, ya se ha considerado anteriormente a partir de los resultados de CL. La reducción de portadores superficiales por efecto del Ru ya fue contemplada por Basu ⁵⁹. En aquel caso el Ru actuaba tras un tratamiento superficial de las muestras con Cl_3Ru . Ahora hemos comprobado que la incorporación del Ru a la solución líquida y el crecimiento de la muestra con este dopante, no sólo es conveniente para la reducción de los defectos nativos, sino que además produce los mismos efectos en superficie que un tratamiento con Ru de ésta. La importancia de este fenómeno es notable ya que el crecimiento a partir de solución líquida evitaría de partida un posterior tratamiento superficial de las muestras. Sin embargo el problema de la precipitación sigue estando presente. En la figura 3.29 podemos observar que pueden existir procesos de nanoprecipitación. Pero en este caso la técnica de espectroscopía túnel utilizada (CITS) muestra como su utilización nos puede ayudar al descubrimiento de tales procesos de precipitación que en principio y debido a las dimensiones de estos conglomerados de dopante, no se podría determinar por cualquier otra técnica con esta

resolución espacial. Cabe asimismo destacar el desplazamiento del nivel de Fermi en estas muestras, al igual que ocurre en las dopadas con vanadio, hacia el centro del intervalo de energía prohibido, donde sufre un anclaje. Es decir el nivel de Fermi en estas muestras queda anclado en el centro del intervalo prohibido de energía y como se indicó en el caso del vanadio, este hecho sólo es atribuible a los efectos del dopante ya que en el caso de la muestra sin dopar, esto no sucedía.

En resumen diremos que hemos estudiado el efecto del dopado con V y Ru sobre las propiedades electrónicas locales del GaSb. Las imágenes de CITS revelan variaciones locales en el intervalo de energía prohibida de superficie con una resolución espacial hasta ahora no accesible por otras técnicas. Los precipitados observados en ambas muestras, presentan un marcado carácter metálico. En la región de la matriz de las muestras dopadas con V se observa un intervalo de energía prohibido en superficie de unos 0.5 eV, mientras que en las muestras dopadas con Ru este valor asciende a 0.8 eV, completamente similar al observado en las muestras sin dopar. Las diferencias observadas entre ambos dopantes se explican a partir de cómo se incorporan a la red estos dos elementos.

Capítulo 4

GaSb dopado con elementos de tierras raras (Er y Nd).

El dopado de semiconductores del grupo III-V con elementos de las tierras raras (TR) entraña gran importancia, no solamente por su interés básico en la física del estado sólido, sino también desde el punto de vista de su potencial aplicación en la fabricación de dispositivos⁷⁰. Los espectros de luminiscencia de los iones de las TR presentan líneas de emisión muy bien definidas procedentes de las transiciones internas entre los niveles 4f de estos iones, las cuales son independientes del material matriz en el cual están insertados, y además presentan, en general, una débil dependencia con la temperatura. Por otra parte, en las investigaciones realizadas por Bagraev⁷¹ en GaSb dopado con TR, se encuentra que la concentración de defectos nativos en el GaSb se ve reducida en un orden de magnitud cuando éste es dopado con iterbio (Yb) y gadolinio (Gd). Son muy pocas las investigaciones llevadas a cabo sobre el dopado del GaSb con erbio (Er), no así cuando se trata del dopado de otros compuestos binarios III-V como pudieran ser el GaAs, InP, GaN, GaInAs, etc. ^{72,73,74} . Asimismo, existen algunos trabajos sobre el dopado con Nd, pero hasta la actualidad no se ha realizado un estudio sobre las propiedades a nivel local como el llevado a cabo aquí, en referencia al dopado del GaSb con este elemento.

El objetivo principal del presente capítulo de tesis doctoral es realizar la caracterización de muestras de GaSb dopadas con Er y Nd. Estudiaremos el efecto de estos dopantes sobre los espectros de luminiscencia y veremos como se ve afectada de una manera importante la concentración de defectos nativos responsables de la emisión de la banda A.

4.1 Catodoluminiscencia de muestras dopadas con erbio (Er).

Hoy en día se conocen perfectamente todas las transiciones entre niveles 4f de los iones de tierras raras. Estas transiciones son observables en los espectros de luminiscencia y están caracterizadas por bandas de emisión muy bien definidas incluso a altas temperaturas. Esta estabilidad es debida al apantallamiento que sufren los niveles 4f por los niveles superiores del átomo ($5s^2$ y $5p^6$) y que provoca que aquéllos no se vean afectados por el campo cristalino del material matriz que los alberga. Como consecuencia, estos iones de tierras raras, cuando forman parte de láseres de estado sólido, pueden ser ópticamente excitados por fotones transparentes al material en el cual están embebidos. Estas propiedades resultan de enorme interés para el desarrollo de estructuras láser en contraste con las estructuras convencionales de semiconductores.

En el campo de las comunicaciones ópticas, el Er es una muy buena elección para el desarrollo de dispositivos ya que la transición principal entre niveles 4f corresponde a una longitud de onda de $1.54 \mu\text{m}$, la cual coincide con el mínimo de absorción de las fibras ópticas basadas en sílice.

En este apartado exponemos los resultados obtenidos al investigar mediante la técnica de CL, tres muestras de GaSb crecidas por Bridgman vertical y dopadas con Er en distinta concentración. Las concentraciones de dopante y algunas otras propiedades de estas muestras ya han sido comentadas en el capítulo 2. En el caso de las muestras de GaSb dopadas con Er, las propiedades de luminiscencia nos van a permitir investigar la influencia del dopante sobre

los defectos nativos aceptores así como las propiedades de emisión de los propios iones del dopante.

El dopado con Er induce sobre el GaSb un incremento de la intensidad total de CL y provoca cambios apreciables en los espectros en relación con los adquiridos sobre una muestra sin dopar y crecidos bajo las mismas condiciones (ver capítulo 3). En la figura 4.1 mostramos los espectros de CL adquiridos sobre cada una de las muestras investigadas. Los espectros mostrados, los cuales son completamente significativos de cada una de las muestras investigadas, han sido deconvolucionados para ver las emisiones presentes. Aquí mostramos el mejor ajuste por deconvolución en funciones gaussianas.

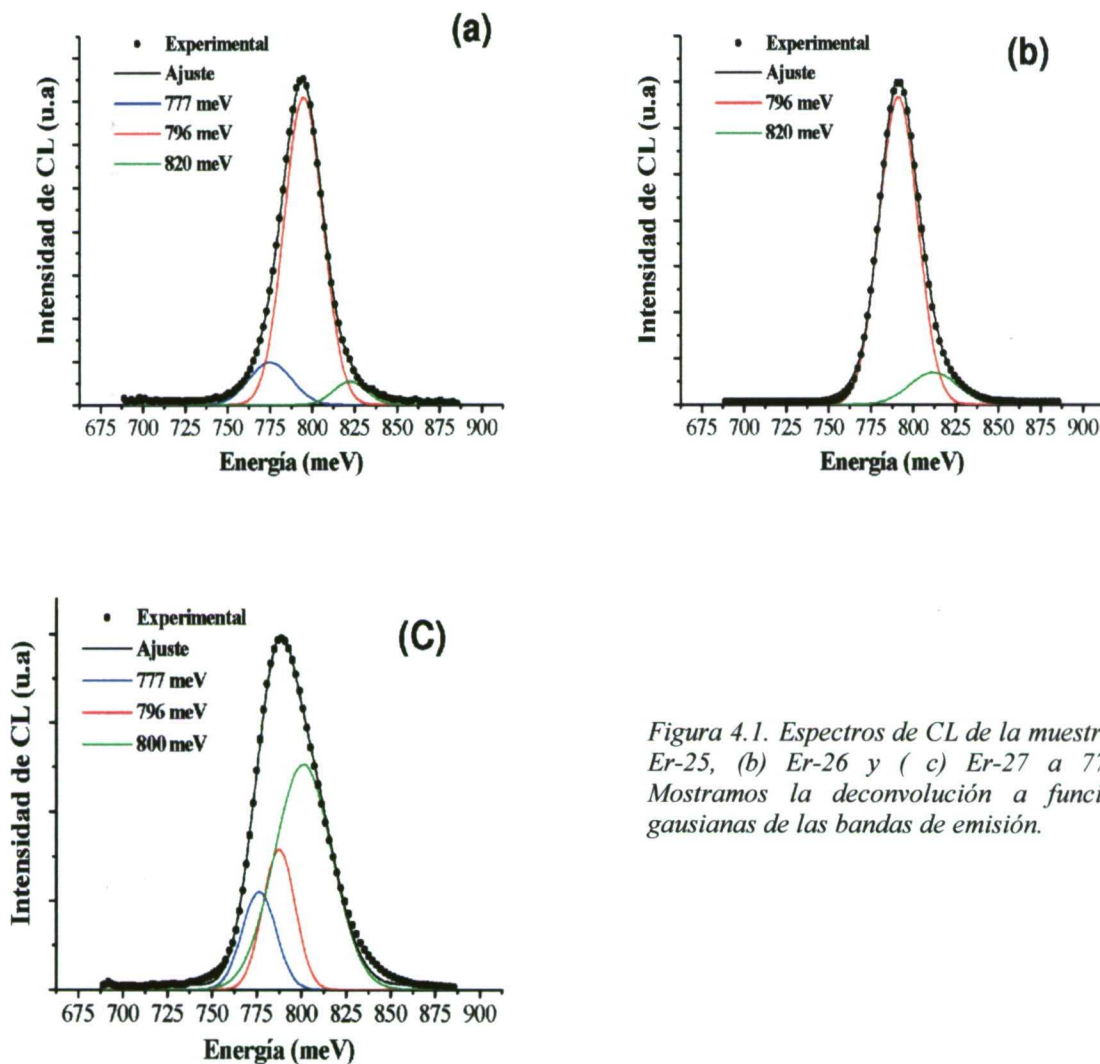


Figura 4.1. Espectros de CL de la muestra (a) Er-25, (b) Er-26 y (c) Er-27 a 77 K. Mostramos la deconvolución a funciones gaussianas de las bandas de emisión.

La muestra Er-25, que corresponde a la dopada con una menor cantidad de Er en la mezcla (sólo una concentración del 0.05 %), presenta tres bandas de emisión centradas en 777 meV, 796 meV y 820 meV (véase la figura 4.1.a). La banda de 777 meV, correspondiente a la denominada banda A, aparece con una intensidad menor que la presentada por las muestras de GaSb sin dopar, confirmando por tanto la reducción de los defectos nativos por efecto del Er en total acuerdo con los resultados de Y. Sun^{70,75}. El origen de la banda de 820 meV ya se ha indicado en el capítulo anterior y atribuida a los "tail-states". En el espectro correspondiente a la muestra con una mayor concentración de Er (0.1%) y a la que llamamos Er-26 (figura 4.1.b), observamos claramente una total reducción de la emisión correspondiente a la banda A. Sin embargo, cuando la concentración de Er aumenta aún más (0.4%) la emisión correspondiente a la banda A vuelve a reaparecer, como se observa en el espectro de la muestra Er-27 (figura 4.1.c). En este caso el espectro de CL es más ancho y muestra tres emisiones: una, centrada en 777 meV, que corresponde a la banda A, otra en 796 meV, correspondiente a transiciones banda-banda, y finalmente una tercera centrada en 800 meV que corresponde a la emisión intraiónica del Er. Esta transición se ha observado en otros compuestos semiconductores III-V dopados con Er^{76,77,78,79,80}.

Las imágenes de CL de las tres muestras, presentan diferencias apreciables en la distribución espacial de la luminiscencia, proporcionando información de la distribución espacial de los centros de recombinación radiativa. Además, las imágenes tanto de secundarios como de CL nos revelan la presencia de procesos de precipitación del dopante en las muestras. Su presencia depende de la concentración de Er en la mezcla de partida.

Como sucedía en la muestra sin dopar, el principal contraste en las imágenes de CL de la muestra Er-25 se debe a la existencia de subfronteras de grano. Una imagen típica de CL de esta muestra se observa en la figura 4.2. No hay nada en las imágenes de secundarios ni en las de CL que nos indique la existencia de precipitados del dopante.

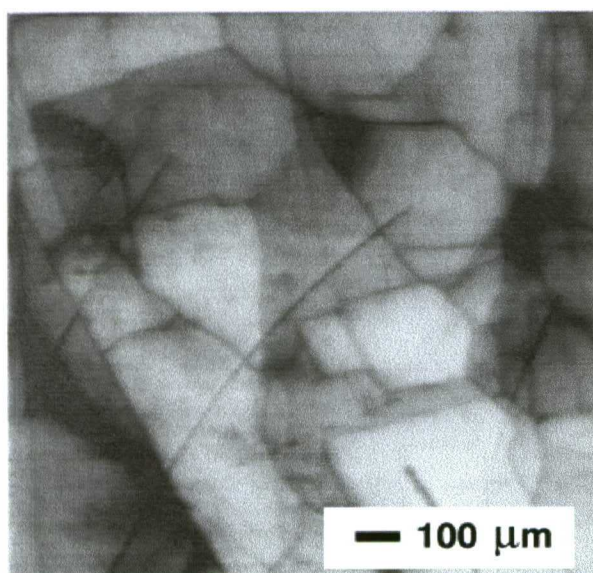


Figura 4.2: Imagen de CL correspondiente a la muestra Er-25.

Las imágenes de CL de las muestras Er-26 y Er-27 se presentan en la figura 4.3 (a) y (b) respectivamente. Muestran un contraste asociado a precipitados de forma triangular observables tanto en las imágenes de secundarios como en las de CL. Además, la estructura de subfronteras de grano no es tan apreciable como la observada en la muestra anterior. En la muestra Er-26 siguen observándose, aunque con menor nitidez, las subfronteras de grano mientras que en las imágenes de la muestra Er-27 ya no se aprecian.

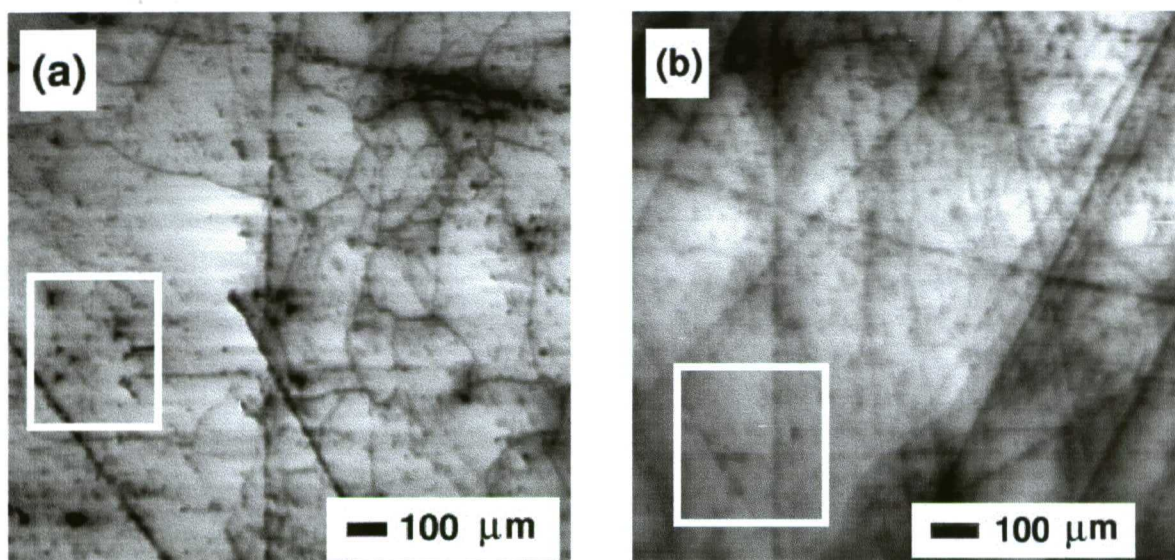


Figura 4.3: Imágenes de CL típicas de la muestra Er-26 (a) y de la muestra Er-27 (b). Los recuadros en ambas imágenes marcan una región donde existen precipitados.

En la muestra Er-27 también se aprecian estos precipitados siendo su concentración mayor que en la muestra Er-26. En la figura 4.4 se presenta un detalle de estos precipitados y el contraste a que da lugar en las imágenes de secundarios y de CL.

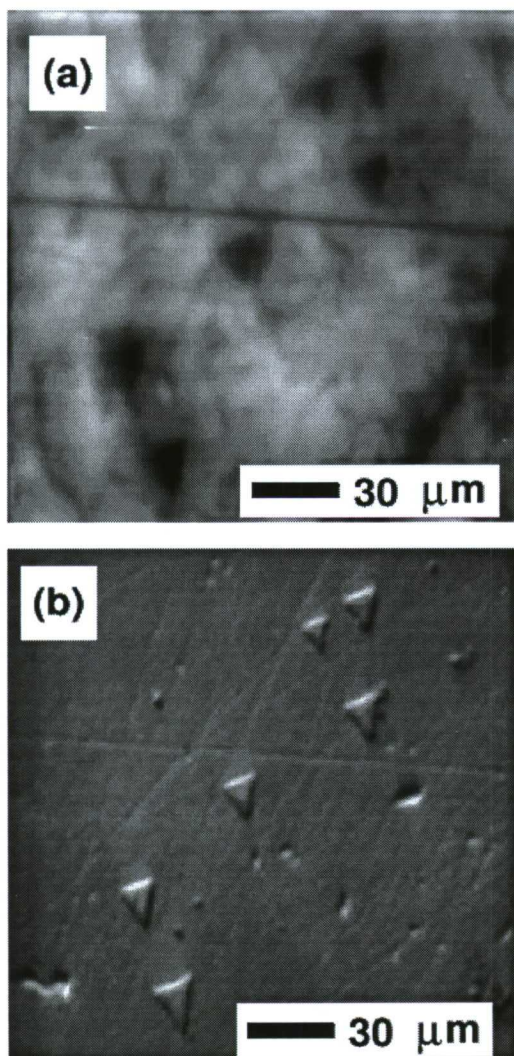


Figura 4.4: Imágenes de CL (a) y de secundarios (b) obtenidas en la muestra Er-27 donde vemos la forma triangular de los precipitados.

De forma complementaria a los análisis de CL, hemos llevado a cabo microanálisis de estos precipitados así como de regiones alejadas de los mismos. Los resultados de estos microanálisis son los mostrados en la figura 4.5, y revelan que la composición de éstos es del

orden del 60 % de Sb y del 40 % de Er. Análisis de diferentes precipitados muestran que las composiciones de ellos varían en torno a estos valores.

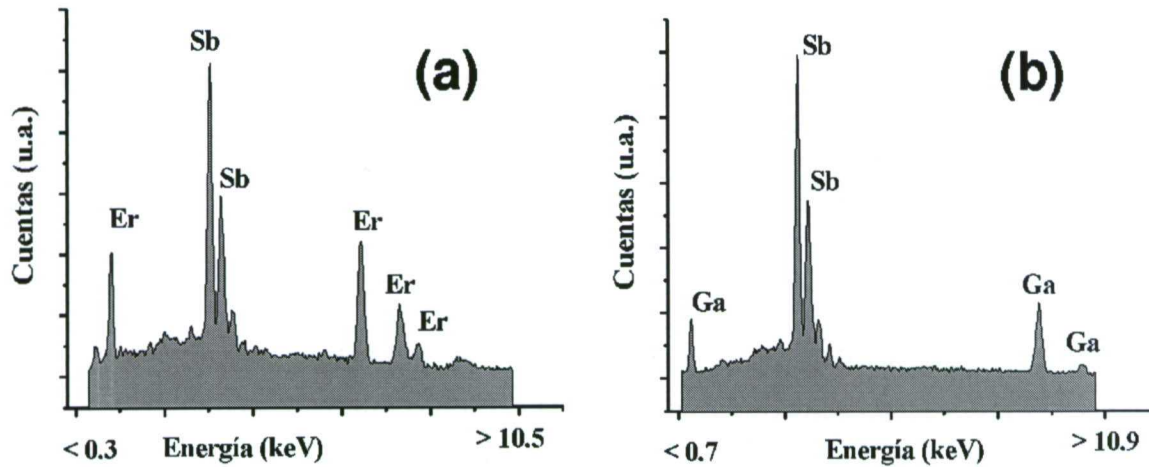


Figura 4.5: Microanálisis EDAX realizado (a) sobre un precipitado en forma triangular y (b) en una zona alejada del mismo, sobre la matriz.

Los resultados de los análisis que se han realizado fuera, en la matriz, en todas las muestras, indican que la composición es de un 52 % en Sb y de un 48 % en Ga, no siendo apreciable el dopante.

4.2 Catodoluminiscencia de muestras dopadas con neodimio (Nd).

Ahora nos planteamos la investigación de los efectos del dopado con Nd sobre el GaSb. Además, las propiedades ópticas de los iones de Nd también resultan de sumo interés ya que de producirse estas emisiones intraiónicas, estarían localizadas en el infrarrojo próximo (en torno a los 900 nm). Hasta ahora no existe en la bibliografía ningún trabajo utilizando la técnica de CL en relación con el dopado del GaSb con Nd. Por el contrario sí que se han realizado varias investigaciones en la inserción de iones Nd^{3+} en otros semiconductores binarios de la familia de los III-V con resultados no siempre coincidentes^{81,82,83} . Todos estos estudios han estado centrados en las propiedades de emisión óptica que pudieran producir los

iones de Nd y en ningún caso han estado centrados en las posibles implicaciones que conllevaría la inserción de este dopante en las propiedades intrínsecas del semiconductor, como pudieran ser sus propiedades de transporte, concentración de portadores, etc.

En este apartado exponemos los resultados de las investigaciones de CL desarrollados en muestras de GaSb dopadas con Nd. Disponemos de tres muestras con diferentes concentraciones de dopante. En el capítulo 2 se expusieron tanto las concentraciones de cada una de ellas como algunas de sus propiedades.

Los resultados de las investigaciones llevadas a cabo, muestran que el dopado con Nd induce, al igual que el dopado con Er un incremento considerable de la emisión de CL, incluso alcanzando niveles que superan con creces a los mostrados por las muestras dopadas con Er. Así podemos observar una emisión muy intensa incluso a temperatura ambiente. Las tres muestras investigadas presentan esta característica. Espectros realizados en todas las muestras desde los 850 nm hasta los 1800 nm únicamente desvelan la existencia de emisión en el rango espectral comprendido entre los 1400 y 1750 nm (885 - 708 meV). Es en este rango donde están comprendidas todas las emisiones presentes en el GaSb. Un espectro típico realizado sobre la muestra Nd-28 es el que mostramos en la figura 4.6.

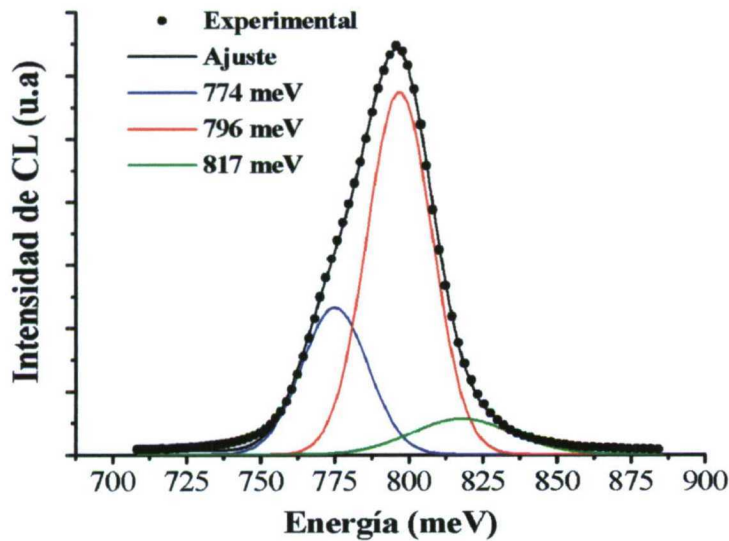


Figura 4.6: Espectro representativo de la muestra Nd-28 tomado a 77 K. Mostramos la deconvolución a funciones gaussianas de las emisiones presentes.

La deconvolución de este espectro muestra la existencia de tres bandas de emisión. Una de ellas es la banda A centrada en 774 meV, otra la emisión provocada por la transición banda-banda y una tercera correspondiente a la emisión procedente de los "tail-states" y centrada en 817 meV. La emisión dominante es la correspondiente a la transición banda-banda centrada en 796 meV a 77K. La emisión correspondiente a los defectos nativos, banda A, es la segunda en importancia con una intensidad que es aproximadamente la mitad de la presentada por la emisión principal. Esta emisión oscila entre los 770 meV y los 777 meV. Se han analizado una serie de espectros adquiridos a diferentes temperaturas y la deconvolución de todos ellos en las emisiones presentes revela que, además de una disminución de la intensidad de emisión, la banda A reduce su importancia a medida que aumenta la temperatura. Este comportamiento también se observa en otras muestras y tal y como indicó Meng-Chyi Wu¹⁸ se puede deber a que el nivel de Fermi, por efecto de la temperatura colapsa estos centros aceptores.

Los espectros realizados en la muestra Nd-29 son similares a los obtenidos en la muestra Nd-28. Las bandas de emisión que podemos observar son las correspondientes a la banda A, la transición banda-banda y la centrada en 817 meV. La relación de intensidad de la banda A con respecto a la de la transición banda-banda, se sigue manteniendo constante aunque se producen diferencias cuando los espectros se obtienen desenfocando el haz. En la figura 4.7 mostramos dos espectros tomados en la muestra Nd-29, uno de ellos con el haz enfocado (a), y el otro desenfocando el haz (b).

Cuando desenfocamos el haz, podemos observar un aumento de la intensidad en la emisión de la banda A. Su intensidad es comparable a la que muestra la emisión correspondiente a la transición banda-banda. Además la emisión de la banda centrada en 817 meV ya no es observada cuando adquirimos el espectro bajo estas condiciones.

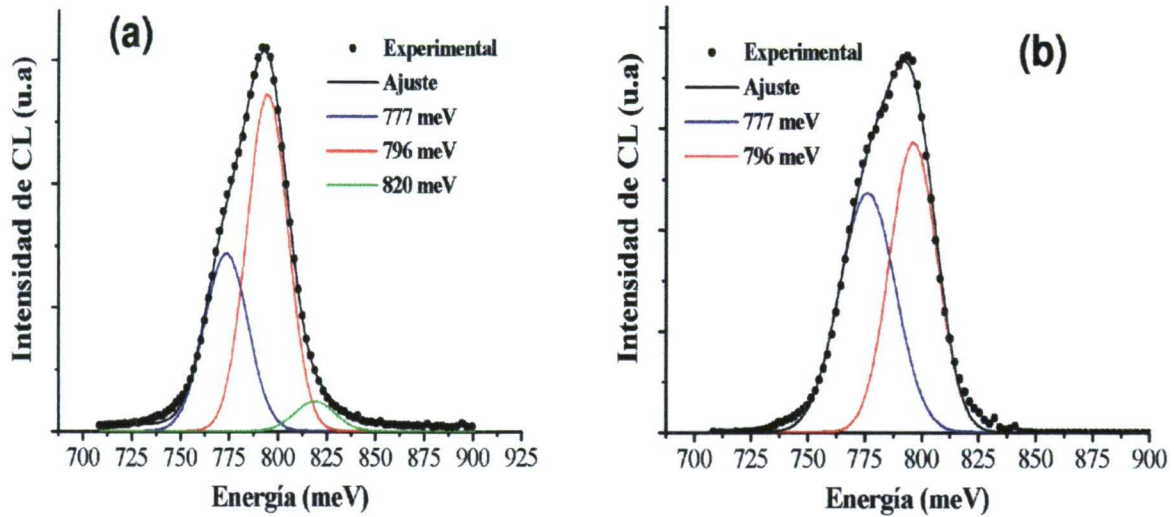


Figura 4.7: (a) Espectro realizado sobre una zona enfocada de la muestra Nd-29 adquirido a 77 K. (b) Espectro de la misma zona pero desenfocando el haz de electrones del microscopio electrónico de barrido. Adquirido también a 77 K.

Por el contrario, en los espectros adquiridos en la muestra Nd-30 la emisión dominante es la correspondiente a la transición banda-banda y la intensidad de la emisión de la banda A es casi inapreciable, como podemos observar en la figura 4.8. Además la emisión correspondiente a los "tail-states" es ahora más intensa en comparación con la observada en las otras muestras.

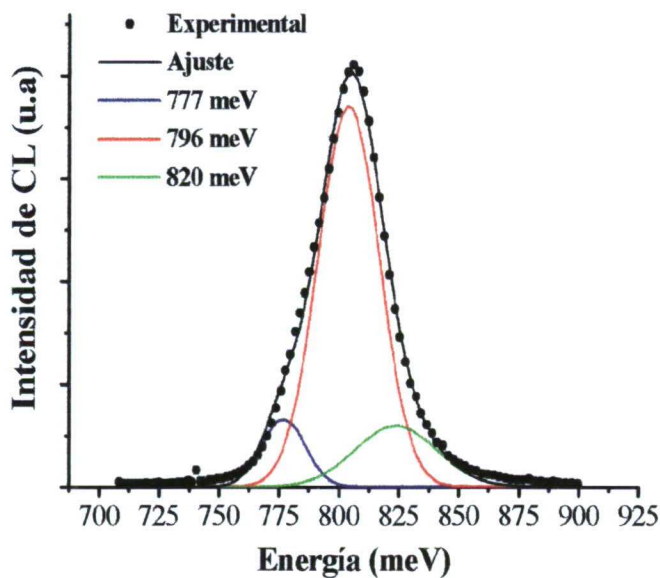


Figura 4.8: Espectro de la muestra Nd-30 adquirido a 77K.

En esta muestra espectros adquiridos tanto enfocados como desenfocados no muestran ninguna variación en la intensidad relativa de las emisiones tan apreciable como sucede en la muestra Nd-29, donde estas variaciones son muy significativas como hemos podido apreciar anteriormente.

No hemos podido observar la emisión de los iones de Nd. En el siguiente espectro (figura 4.9), que aunque ha sido adquirido en la muestra Nd-30 podemos señalarlo como significativo del resto de las muestras, comprobamos como las emisiones intraiónicas de los niveles 4f del Nd no están presentes. Estas emisiones sí que han sido observadas por Müller⁸¹, Donegan⁸², y Takahei⁸³ en estudios realizados utilizando la técnica de PL sobre semiconductores como el GaP y el GaAs dopados con Nd. La posición espectral donde estas emisiones están centradas comprende el rango espectral que abarca desde los 900 nm hasta los 1200 nm.

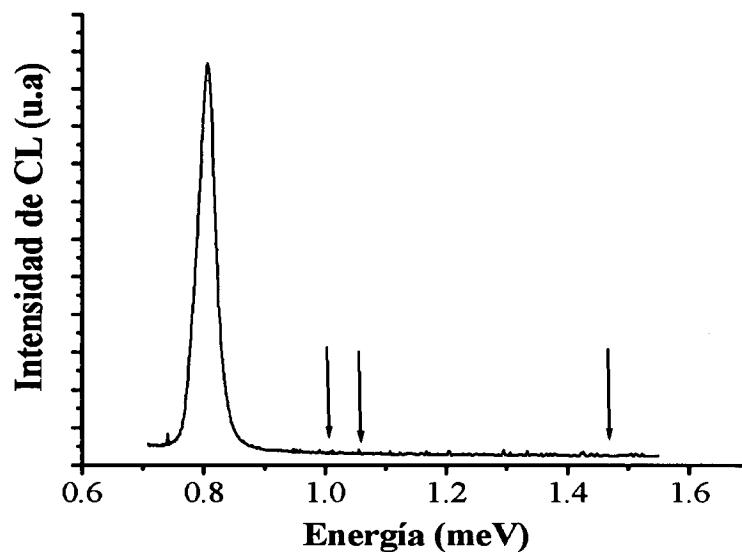


Figura 4.9: Espectro representativo de las muestras de GaSb dopadas con Nd. Hemos marcado la situación de las posibles emisiones de los iones Nd. Como puede observarse éstas no están presentes.

Respecto de las imágenes de CL podemos decir que las obtenidas en las muestras Nd-28 y Nd-29 son muy similares a las que hemos obtenido para las muestras sin dopar con una distribución de subfronteras de grano a lo largo de todo el lingote. El tamaño de los subgranos no es uniforme y depende en cierta manera de la región en la que estemos. Tampoco podemos establecer una relación entre la posición dentro de las dimensiones del disco y el tamaño de los granos ya que su distribución en tamaño es completamente aleatoria. Lo que sí podemos indicar es que sus dimensiones oscilan entre las 100 μm y los casi 1 mm de tamaño. En la figura 4.10 se presentan dos imágenes de CL adquiridas en la muestra Nd-28 y en la muestra Nd-29. Como se puede apreciar, no aparece ninguna característica en las imágenes que nos indique la presencia de procesos de precipitación en estas muestras.

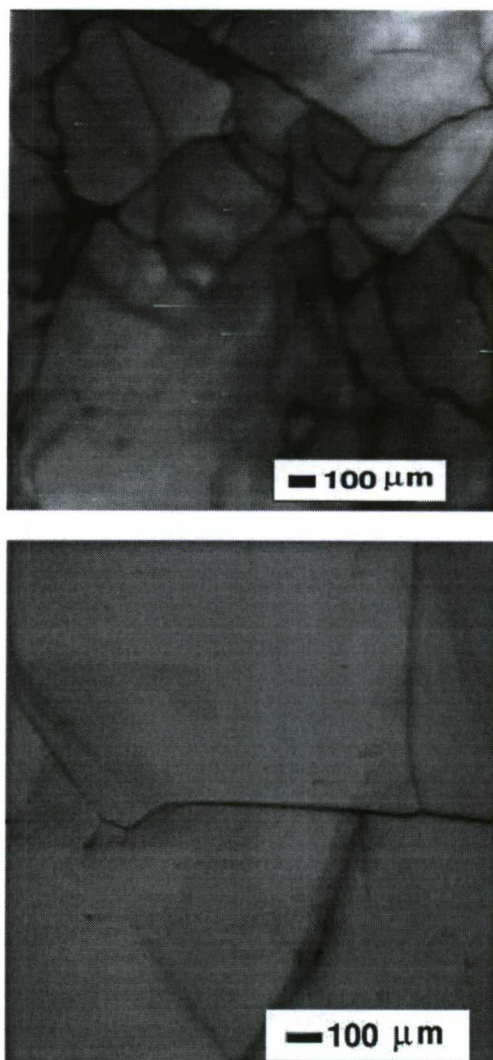


Figura 4.10: Imágenes de CL de dos zonas diferentes de una misma muestra de GaSb dopada con Nd. Corresponden a la muestra etiquetada como Nd-28. La muestra Nd-29 presenta el mismo aspecto.

En las muestras con una mayor concentración de Nd (Nd-30) las imágenes de CL presentan un aspecto diferente como se observa en la figura 4.11.

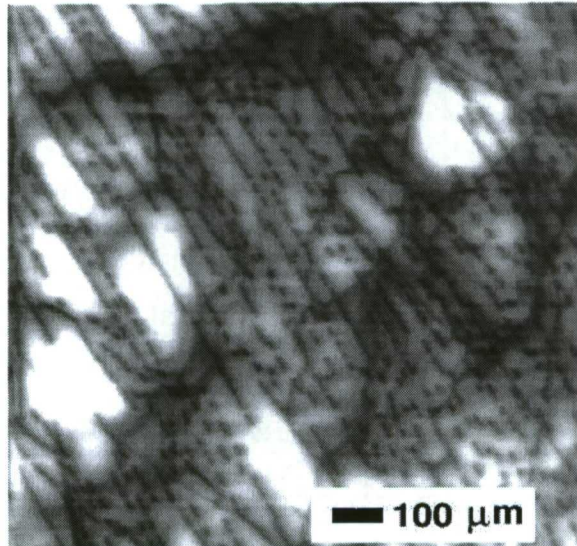


Figura 4.11: Imagen de CL de la muestra Nd-30. Obsérvese la estructura de granos similar a la existente en la muestra sin dopar que aparece debajo de la "capa" de precipitados.

Se observa una estructura de fondo constituida por dominios similar a la muestra sin dopar sobre la que se superponen esos precipitados. La figura 4.12 presenta una imagen a mayor número de aumentos donde observamos con un mayor detalle estos precipitados.

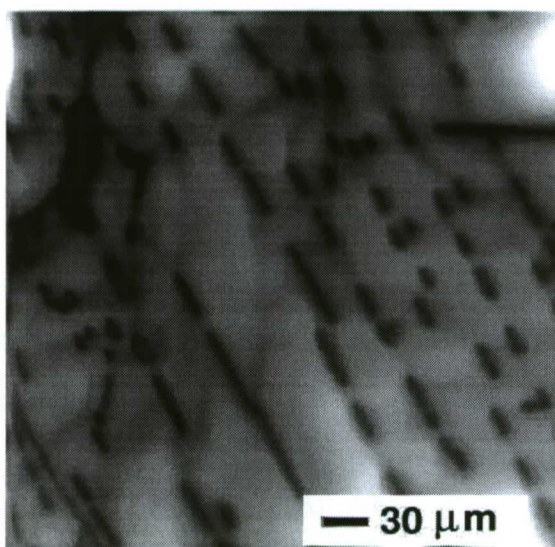


Figura 4.12: Detalle de la imagen anterior donde podemos ver con mayor detalle la distribución de los precipitados en la muestra con mayor concentración de Nd.

4.3 Análisis de los precipitados del Er por espectroscopía túnel de barrido.

Al igual que ya hicimos en el capítulo anterior para el caso de los elementos de transición, presentamos en este apartado los resultados obtenidos en el estudio mediante microscopía y espectroscopía túnel (STM/STS) de barrido de las muestras dopadas con Er y que previamente se han analizado mediante las técnicas de CL y microanálisis de rayos X. Mediante la espectroscopía túnel hemos estudiado las propiedades electrónicas superficiales de las muestras dopadas con Er, ya que son éstas las que se han presentado como más interesantes en los estudios previos de CL al observarse en ellas la emisión procedente de transiciones intraiónicas del ion Er y al presentar el dopante una alta eficiencia en el proceso de reducción de los aceptores nativos.

Del mismo modo que hicimos con las muestras dopadas con elementos de transición, éstas también fueron preparadas adecuadamente antes de ser introducidas en la campana del SEM para su observación mediante el microscopio túnel. Fueron sumergidas en HCl durante 3 minutos para eliminar cualquier capa de óxido de la superficie. Para detener este ataque inicial con ácido, se sumergieron posteriormente en acetona, se secaron en un flujo de nitrógeno seco e inmediatamente se introdujeron en la campana de SEM bajo una presión de 10^{-6} Torr. Así evitamos la formación de una nueva capa de óxido en la superficie.

Como muestra representativa entre todas las dopadas con Er utilizamos la muestra con un mayor contenido en dopante ya que presenta mayor número de procesos de precipitación y además es la única que presenta emisión procedente de los iones Er. La muestra fue examinada en condiciones de alto vacío ($1.5-2 \times 10^{-6}$ Torr), utilizando puntas electroquímicas y cortadas mecánicamente de Pt-Ir. Las medidas de espectroscopía fueron realizadas en diferentes posiciones de ésta y con variaciones en las condiciones túnel, obteniendo resultados totalmente reproducibles.

En las siguientes figuras mostramos cómo con ayuda de la combinación SEM/STM podemos posicionar la punta del microscopio túnel en la región que sea para nosotros más interesante, eliminando por tanto el carácter "ciego" que la microscopía STM por sí sola posee.

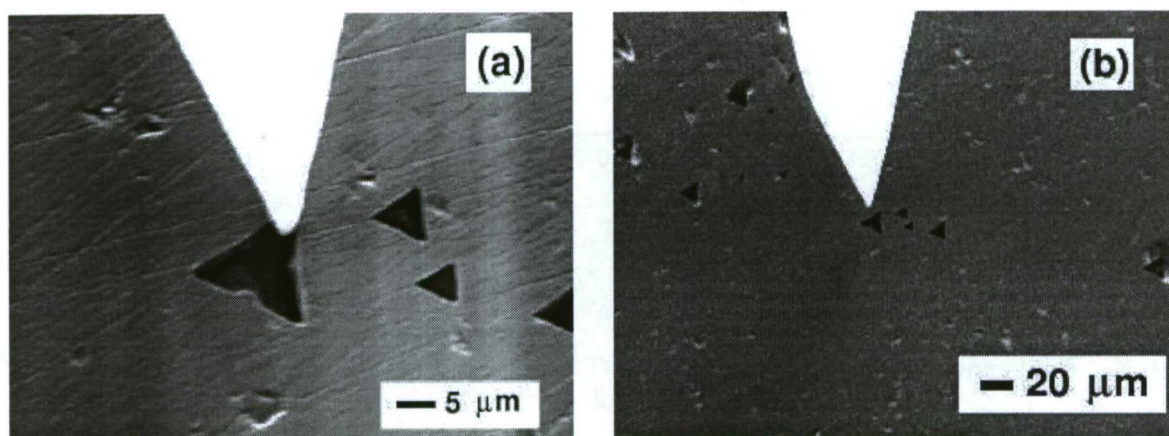


Figura 4.13: Imágenes de electrones secundarios donde podemos observar el posicionamiento de la punta túnel dentro de un precipitado (a) y fuera de éste (b).

Para realizar un buen estudio comparativo, las investigaciones llevadas a cabo no se han limitado a un único precipitado sino que hemos realizado estudios sobre varios de ellos. Los resultados obtenidos en curvas I/V muestran que éstos precipitados presentan un carácter bastante más metálico que la matriz. Así queda demostrado en las curvas de conductancia diferencial normalizada adquiridas sobre todos ellos. Las pequeñísimas variaciones observadas entre unos y otros, pudieran estar debidas únicamente a lo que ya se comentó en su momento a la posibilidad de que estos precipitados no estuvieran libres de pequeños recubrimientos del material de la matriz, introduciendo pequeñas variaciones en los datos adquiridos. Aunque observables en algunas ocasiones, las gráficas de conductancia diferencial normalizada ($(dI/dV)/(I/V)$) en las cuales podemos ver estas variaciones no constituyen la mayoría de las adquiridas siendo las que muestran un comportamiento más metálico las que predominan sobre las demás. En la siguiente gráfica podemos observar una curva típica de conductancia diferencial normalizada adquirida sobre uno de estos precipitados.

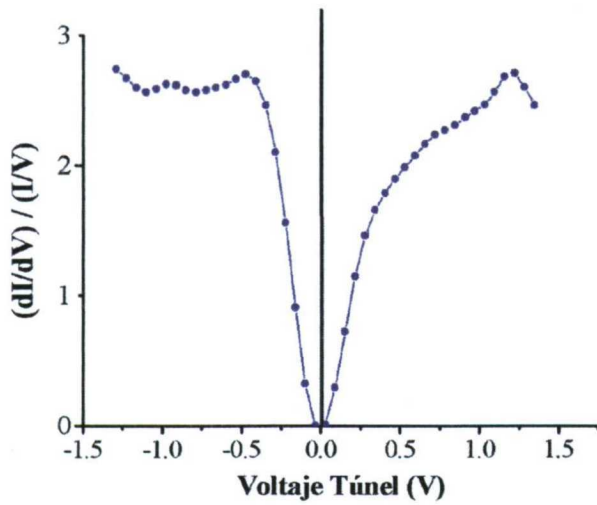


Figura 4.14: Curva de conductancia diferencial normalizada adquirida sobre uno de los precipitados triangulares de Er.

Como puede observarse el valor del intervalo de energía prohibido en superficie es muy estrecho obteniendo, por tanto, un alto carácter metálico. Además esta curva queda centrada entorno al nivel de Fermi en superficie.

Con respecto a las curvas de conductancia adquiridas en el material matriz, hemos de decir que el valor del intervalo de energía prohibido medido es inferior al observado en las muestras sin dopar. Éste toma un valor de 0.5 eV como queda reflejado en las curvas de $(dI/dV)/(I/V)$. Una curva típica de las adquiridas en la matriz se muestra en la figura 4.15.

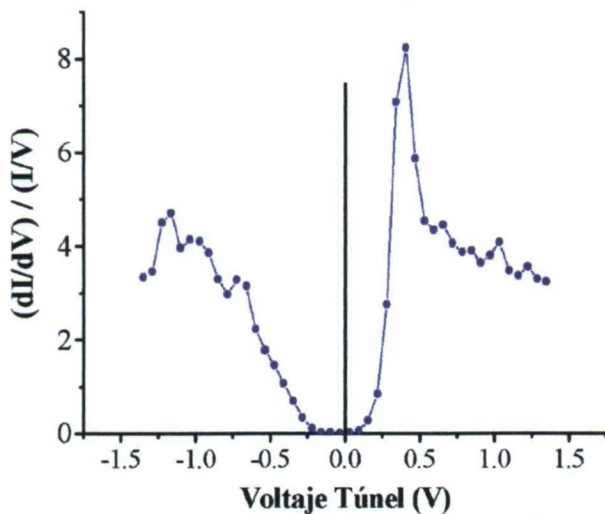


Figura 4.15: Curva de $(dI/dV)/(I/V)$ adquirida en la matriz de las muestras dopadas con Er, lejos de una zona donde existen precipitados.

Estas claras diferencias entre los precipitados y zonas de la matriz nos van a poder permitir la localización de nanoprecipitados del dopante no detectables por otras técnicas.

Efectivamente, los datos de las imágenes de CITS adquiridas en las muestras dopadas con Er muestran que mientras en algunas zonas las imágenes de CITS son completamente uniformes sin variación alguna en el contraste y con valores del intervalo de energía prohibido en superficie como el mostrado en la figura 4.15, en otras sí que se observa contraste en las imágenes de CITS con variaciones en el valor del intervalo de energía prohibido de unas zonas a otras. Por ejemplo, en la figura 4.16 mostramos imágenes de CITS adquiridas en una de estas zonas.

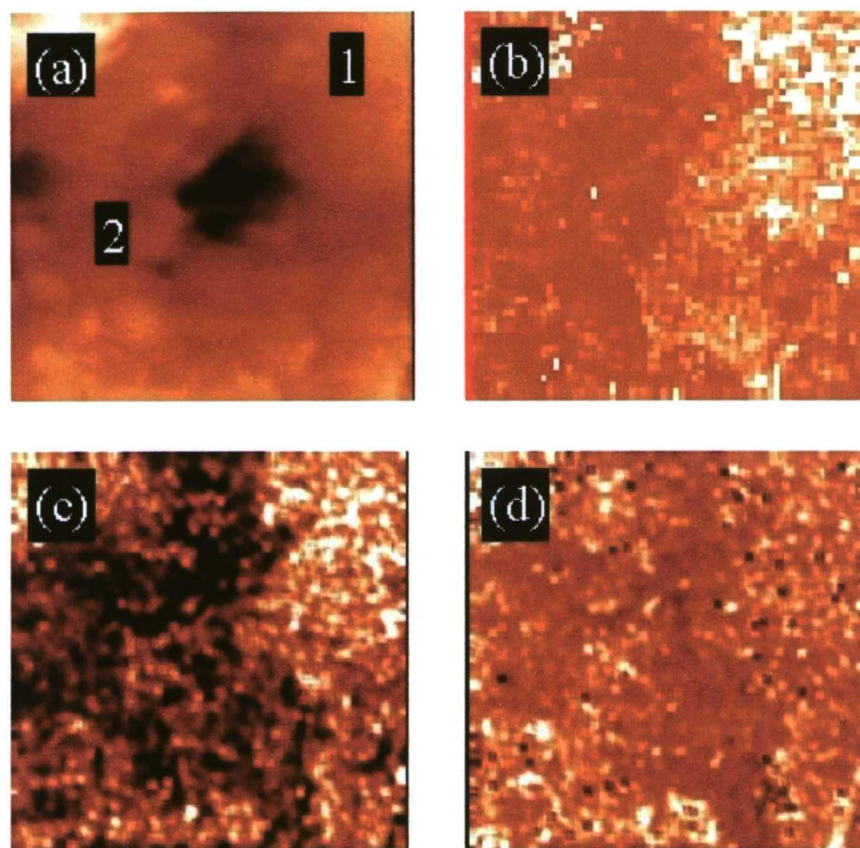


Figura 4.16: Micrografías de STM de la superficie de una muestra de GaSb dopado con Er. (a) Imagen de topografía de una zona alejada de un precipitado, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, $V_t = +0.9 \text{ V}$, $I_t = 0.7 \text{ nA}$. (b-d) Imágenes de CITS obtenidas a -0.35 V (b), -1.35 V (c), y $+1.35 \text{ V}$ (d).

Las curvas de conductancia diferencial normalizada adquiridas en las posiciones marcadas como (1) y (2) muestran variaciones en el valor del intervalo de energía prohibida. Véase en la figura 4.17 como el comportamiento de la conductividad en zona 1 es más metálico que el mostrado por la curva de la zona 2.

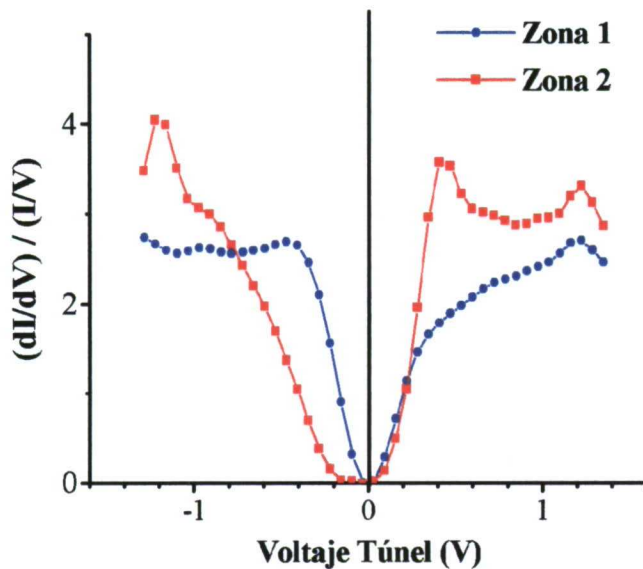


Figura 4.17: Curvas de conductancia diferencial normalizada adquiridas en los puntos (1) y (2) marcados en la imagen 4.16

4.4 Discusión de resultados.

Discusión de los resultados de catodoluminiscencia:

Como se indicó durante la exposición de los resultados experimentales obtenidos, hemos observado un incremento muy apreciable en la emisión de CL en las muestras dopadas con Er. Asimismo hemos podido constatar que la emisión asociada a los defectos nativos se ve reducida considerablemente a medida que aumenta la concentración del dopante en las muestras Er-25 y Er-26. Sin embargo, cuando la concentración se hace muy elevada, como ocurre en la muestra Er-27, de nuevo aparece la banda A con intensidad apreciable. Este hecho se puede explicar a partir de los procesos de precipitación observados en las muestras. El exceso de Er da lugar a la formación de precipitados, por lo que se tiene una menor

concentración de iones Er en la matriz, y esto ocasiona una reducción de la eficiencia del dopado sobre la eliminación de los aceptores nativos. De hecho, se han llevado a cabo estudios de la concentración de portadores en estas muestras por parte de J.L Plaza⁸⁴ en la Universidad Autónoma de Madrid, mediante medidas Hall. Los resultados muestran que existe un aumento en la concentración de huecos desde la muestra Er-26 a la Er-27 pasando de $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ aumentando por tanto en un orden de magnitud. Este aumento en la concentración de huecos está relacionado con un aumento de la banda A, al fin y al cabo, la banda A tiene su origen en un nivel aceptor. Es el dopante, en este caso el Er, el responsable directo de la reducción de defectos en el material. Este efecto de aumento en la concentración de portadores ya ha sido observado anteriormente por Y. Sun⁷⁰ en muestras de GaSb crecidas a partir de soluciones líquidas ricas en Sb por epitaxia en fase líquida en presencia de erbio. En este artículo se dice que la concentración de portadores en las muestras de GaSb puede ser reducida de una forma efectiva por la supresión del complejo aceptor nativo por causa del dopante (Er en este caso). Efectos similares han sido observados por Bagraev⁸⁵ en muestras también crecidas a partir de soluciones líquidas ricas en Sb y dopadas con otros elementos de tierras raras como son el Yb y el Gd.

Los procesos de precipitación son en definitiva los únicos responsables de la reducción de la eficiencia del Er en la muestra Er-27. La formación de complejos Er-Sb ya había sido descrita por Sun⁷⁵ y por F. Hulliger⁸⁶. Estos precipitados pudieran ser bien ErSb con estructura cúbica o bien Er_5Sb_3 con estructura hexagonal. Dada la forma que poseen estos precipitados observada en el SEM y su direccionalidad, así como basándonos en los resultados obtenidos de composición a partir de los microanálisis de rayos X desarrollados sobre ellos, nos inclinamos por la opción de que en este caso se trata de precipitados de Er_5Sb_3 , lo cual indicaría que el Er se ha incorporado en la matriz en su estado de oxidación Er^{3+} , aunque no se descarta que existiese una pequeña cantidad de dopante que se incorporara en la forma de Er^{2+} .

La emisión intraiónica principal del Er centrada en 800 meV se observa únicamente en las muestras con una alta concentración de dopante (muestra Er-27). Yuh-Maoh no ha

encontrado en sus investigaciones ninguna emisión correspondiente a la transición 4f entre los niveles $^4I_{13/2}$ y $^4I_{15/2}$ del ion Er cuya energía es de 800 meV, incluso utilizando concentraciones tan elevadas como el 0.495% en peso. Como se indicó anteriormente, la banda que nosotros detectamos en 800 meV ha sido atribuida por Sun ^{70,75} en sus espectros de PL a transiciones banda-banda en las que intervienen excitones ligados. Los espectros adquiridos por nosotros en el rango de 77 a 120 K muestran que esta transición es estable y no varía con la temperatura. Por tanto es más probable que esté ligada a transiciones intraiónicas que a excitones ligados. Bien es verdad que la intensidad no es excesivamente elevada, como cabría esperar de una transición iónica, probablemente debido a que la formación de precipitados extremadamente estables de los iones trivalentes de Er y la baja electronegatividad de los aniones, reducen la formación de centros de Er ópticamente activos.

Otra posible explicación de por qué la emisión de los iones Er ³⁺ es tan baja está íntimamente relacionada con el aumento considerable de la emisión de CL en todas las muestras. Taguchi⁸⁷ ha desarrollado un modelo para explicar así los resultados obtenidos al investigar muestras de InP dopadas con Yb. El modelo se basa en un mecanismo de transferencia de energía entre el ion de tierra rara y el material matriz, en el que se supone la existencia de procesos multifonónicos no radiativos que asisten a la transferencia de energía entre ambos. Este mecanismo parte del hecho experimental de que muchos de los centros luminiscentes de tierras raras generados en una muestra poseen una eficiencia cuántica muy baja (del orden de 10^{-5}) y que la intensidad de la luminiscencia de estos centros, cae rápidamente con la temperatura. De acuerdo con este modelo un par electrón-hueco generado en la matriz se recombina y la energía de esta recombinación es transferida al ion de Er, resultando la excitación de los niveles internos del ion. El bloqueo térmico de la luminiscencia de los niveles 4f es debida a la transferencia inversa de energía (ver figura 4.18 para más detalle). El desajuste de energías entre ambos exige algún mecanismo de compensación. Este mecanismo de compensación podría ser la participación de fonones de la red en el proceso.

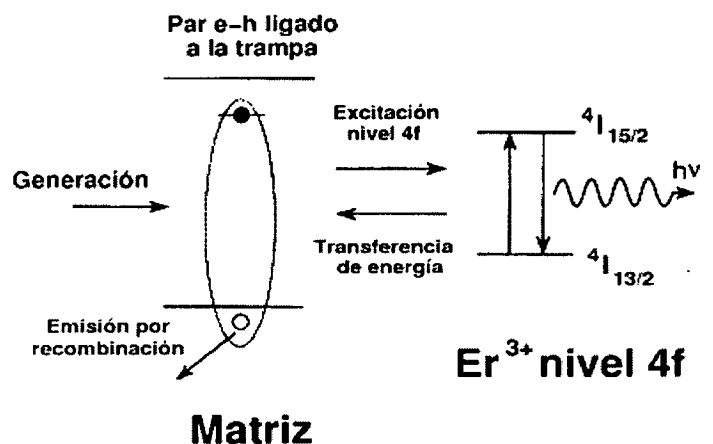


Figura 4.18: Esquema del modelo de transferencia de energía entre matriz e ión de tierra rara.

Como el bloqueo térmico de la emisión de los iones de Er no dependería en un principio de la concentración de electrones, el modelo supone que este mecanismo es un proceso multifonónico.

En nuestro caso este modelo de transferencia de energía se llevaría a cabo entre la transición banda-banda del GaSb y la transición intraiónica del Er. Debido a que la probabilidad de transición pudiera ser mayor en el sentido del ion hacia la matriz, esto ayudaría a un incremento de la emisión de CL por parte de la matriz.

La emisión proveniente de la transición del ion Er^{3+} pudiera venir de los átomos que forman los precipitados y no de los incorporados en la matriz cuya emisión se explica dentro del modelo de transferencia de carga. Al ser los precipitados muy estables y no ópticamente activos, pueden favorecer la emisión del Er sin que la emisión sea reabsorbida por la matriz.

La diferencia en las imágenes de CL de la muestra Er-27 con respecto a la Er-26 y Er-25 se puede explicar atendiendo a los resultados de Yuh-Maoh⁷⁰. Yuh realiza un estudio del desajuste que se introduce en la red cuando aumentamos paulatinamente la concentración de Er en la matriz, llegando a establecer que para concentraciones del 0.5 % en peso, el desajuste

alcanza valores del orden de 0.44%. Para concentraciones de 0.039 % en peso el desajuste es sólo del 0.034 % y para concentraciones de 0.167% en peso sólo es del 0.136%. Por tanto la diferencia en las imágenes de CL entre las muestras Er-25 y Er-26 por un lado y Er-27 por otro, puede ser explicado a partir de este desajuste en la red.

En el caso del GaSb dopado con Nd, los espectros de CL nos indican que la eficiencia del Nd para reducir la banda de defectos nativos es baja y sólo a altas concentraciones de Nd la banda de defectos se ve reducida considerablemente. En la muestra Nd28, donde la concentración de Nd es menor, el espectro de CL es muy similar a una muestra sin dopar, en el que se observan la banda A, la del intervalo prohibido de energía y la correspondiente a los estados de cola o "tail-states". El predominio de la emisión banda-banda sobre la banda A queda de manifiesto en el espectro de CL mostrado en la figura 4.6. Por otra parte, en el espectro de CL de la muestra Nd29, la emisión de la banda A es casi comparable a la emisión de la transición banda-banda. La no neutralización de los defectos nativos por parte del Nd y los efectos del Nd a través del mecanismo de transferencia de carga, recordemos que las transiciones internas del ion de Nd rondan valores cercanos a 1.3 eV, implicarían un aumento considerable de la emisión de esta banda A. Al desenfocar el haz, observamos un aumento de la banda A lo cual es atribuible al favorecimiento de unos determinados mecanismos de emisión frente a otros.

Hemos de decir que en las muestras dopadas con Nd los mecanismos de transferencia de carga expuestos anteriormente para el caso del Er y completamente trasladables aquí, juegan un papel muy importante ya que la emisión de la señal de CL es la más alta observada hasta ahora en todas las muestras investigadas. Es decir, el Nd favorece muchísimo las emisiones de GaSb. Es un muy buen dopante para aumentar 1 ó 2 órdenes de magnitud la emisión de luz de este material.

En las imágenes de CL de la muestra Nd30 observamos una gran cantidad de precipitados. Análisis cuantitativos mediante dispersión de energía de rayos X ⁸⁸, muestran que éstos están formados por Ga, Sb y Nd siendo el Ga el que mantiene una concentración del

52% y el Sb y el Nd los que completan el porcentaje (44.5 % en Sb y 3.5 % en Nd). A la vista de estos resultados de microanálisis podemos decir que los precipitados presentan un mayor carácter metálico ya que tanto el Er como el Ga están en su estado de oxidación 3+. El hecho de que en los precipitados la concentración de Ga sea mayor que la del Sb indica que en la matriz tenemos una mayor concentración de Sb y una menor concentración de Ga. Por tanto la solución de crecimiento queda rica en Sb y en consecuencia se produciría la reducción de la banda de defectos, banda A . Esto origina una mayor efectividad en la reducción de ésta, como queda demostrado en los espectros de la muestra Nd30 (ver figura 4.8).

No hemos observado la emisión intraiónica del Nd centrada entorno a los 950 nm (1.3 eV). En las muestras con menor contenido en Nd no es observable porque el modelo propuesto de transferencia de energía es mucho más eficiente en sentido de transferencia a la matriz ya que en sentido inverso requeriría de la participación de una gran cantidad de fonones para compensar la gran diferencia de energía entre el intervalo de energía prohibida del semiconductor y la transición interna del ion. En la muestra con mayor contenido en Nd las emisiones intraiónicas que pueden provenir de los precipitados de Nd, al igual que las provenientes de los precipitados de Er, serían absorbidas por el propio precipitado debido a su carácter cuasi-metálico.

La incorporación de Nd al GaSb actuaría como responsable de la reducción de los centros de recombinaciones no radiativas existentes en la matriz. Con ello tendríamos un aumento de las emisiones propias del GaSb ya que se bloquearían alguno de los mecanismos de recombinaciones no radiativas existentes en la matriz.

Discusión de los resultados de medidas STM:

El dopado con Er del GaSb reduce el intervalo de energía prohibida superficial a un valor de aproximadamente 0.5 eV, como queda reflejado en la figura 4.15, igual que ocurría en las muestras dopadas con vanadio. La posición del nivel de Fermi en superficie queda ligeramente en el centro del intervalo de energía prohibido ya que la curva de conductancia

diferencial normalizada queda centrada en torno al valor de $V=0$ voltios si bien se detecta una ligera tendencia hacia una conductividad tipo n. Este efecto ya lo habíamos observado antes en las muestras dopadas con elementos de transición. El carácter metálico de los precipitados de Er-Sb queda reflejado en las curvas de $(dI/dV)/(I/V)$ adquiridas sobre ellos. Observando la figura 4.14 podemos comprobar como el carácter metálico de éstas es muy significativo, mostrando un valor del intervalo de energía prohibido prácticamente nulo.

Las imágenes de CITS realizadas sobre zonas libres de precipitados permiten identificar procesos de nanoprecipitación. En algunas zonas de la muestra las imágenes de CITS son completamente uniformes con valor del gap de 0.5 eV y centradas entorno al nivel de Fermi, con un ligero desplazamiento hacia un comportamiento tipo n. En otras zonas observamos variaciones en las imágenes de CITS para distintos voltajes, que una vez analizadas, permiten identificar regiones con un mayor o menor carácter metálico como ha quedado de manifiesto en las imágenes y curvas de conductancia diferencial normalizada mostradas anteriormente. En las figuras 4.16 y 4.17 vemos como en algunas regiones el valor del intervalo de energía prohibido es mayor que en otras, pero siempre inferior a los 0.5 eV.

Hemos de destacar además nuevamente que en superficie, observamos una inversión de la conductividad pasando de ser tipo p en el material masivo a ser tipo n como queda reflejado en la figura 4.15 y 4.17. Esta inversión de la conductividad en superficie es de gran importancia para la realización de contactos en la muestra ya que actualmente los resultados de contactos realizados sobre GaSb tipo p son escasos y no muy estables. Además este comportamiento del nivel de Fermi parece ser muy importante ya que una variación del voltaje túnel no desplaza la posición del nivel de Fermi en superficie y éste queda anclado en su posición independientemente del voltaje aplicado.

Capítulo 5

GaSb dopado con impurezas isoelectrónicas (In, Al).

En el presente capítulo de este trabajo de tesis doctoral vamos a exponer y comentar los resultados obtenidos al investigar el efecto del dopado con impurezas isoelectrónicas sobre las propiedades del GaSb. En un principio el efecto que estamos buscando es la posible reducción de la concentración de defectos en el GaSb. Se tiene conocimiento de que en general las impurezas isoelectrónicas ocasionan una reducción de los defectos en la matriz que los alberga. Existen en la literatura numerosos trabajos donde se estudia precisamente esta reducción de dislocaciones y defectos por el dopado con impurezas isoelectrónicas^{89,90,91}. Un trabajo a destacar es el realizado por D.Holmes et. al.⁹² donde se estudia el fenómeno del dopado crítico del GaAs con impurezas isovalentes. En este trabajo se expone que existe una concentración crítica de dopante (indio en este caso) para la cual la densidad de dislocaciones es mínima. Esta concentración crítica se justifica en términos de los efectos competitivos entre el "endurecimiento" de la red y la reducción de las propiedades térmicas de transporte de la matriz debidas al In. Así por ejemplo, la difusividad térmica del dopante, en este caso In, en

GaAs decrece cuando se incrementa la concentración de éste⁷³. En el trabajo de Sestáková et. al.⁹³, sobre GaSb, se discute que dopando con In se mantiene constante la concentración de portadores libres y la conductividad tipo p. Este elemento se puede utilizar para reducir la concentración de dislocaciones sin reducir la concentración de portadores libres.

El problema en todo esto estriba en que, como se indicó anteriormente, existe una concentración crítica de dopante por encima de la cual los efectos de la impureza no son contrarios a los deseados. En realidad, por encima de esta concentración crítica la impureza (en este caso In y Al) no actúa como tal sino que entra a participar en la formación de un compuesto ternario.

Las aleaciones ternarias III-V de sistemas como el GaSb-InSb o GaSb-AlSb cubren el rango espectral que abarca desde los ~ 1.5 eV hasta los 0.17 eV. Este amplio rango espectral es interesante desde el punto de vista del diseño de dispositivos, en particular estructuras láser aplicadas a las comunicaciones ópticas, fotomultiplicadores y células termofotovoltaicas de alta eficiencia. Hasta ahora la fabricación de compuestos ternarios se viene realizando sobre sustratos de compuestos binarios, con el consiguiente problema del desajuste en el parámetro de red entre ambos compuestos. La posibilidad de disponer de sustratos ternarios simplificaría muy significativamente los ciclos de fabricación. El crecimiento de aleaciones ternarias a partir de cristales masivos, conlleva el problema común de la formación de grietas debido a las inhomogeneidades espaciales en composición inducidas por la segregación⁹⁴.

5.1 Recombinaciones radiativas en GaSb dopado con In.

En este apartado exponemos los resultados obtenidos en las investigaciones llevadas a cabo en una muestra de GaSb dopada con In mediante la técnica de Bridgman vertical. De la muestra crecida en forma de lingote, estudiamos 4 discos cortados a lo largo del eje de crecimiento de este tal y como ya se expuso en el capítulo 2. Cada uno de estos discos han

sido caracterizados mediante la técnica de catodoluminiscencia (CL) la cual nos proporciona información de la naturaleza y distribución espacial de los defectos. Asimismo se han empleado las técnicas de microanálisis en dispersión de energía y la difracción de rayos X para el análisis de las muestras.

Nuestros trabajos previos sobre GaSb sin dopar, como ya expusimos en su momento, muestran una banda de emisión centrada en 777 meV, conocida como banda A y atribuida a los defectos nativos presentes en el GaSb. Los estudios llevados a cabo sobre cada uno de los discos muestran lo siguiente. En la figura 5.1 observamos un espectro de CL típico de la muestra In1, correspondiente al disco 1. Este espectro muestra las bandas usuales presentes en el GaSb sin dopar, es decir la emisión centrada en 796 meV y correspondiente a la transición banda-banda del GaSb, una intensa emisión centrada en 777 meV correspondiente a la transición que involucra a los defectos nativos, banda A, y una débil emisión en 820 meV atribuida a los estados de cola ("tail states") anteriormente citados.

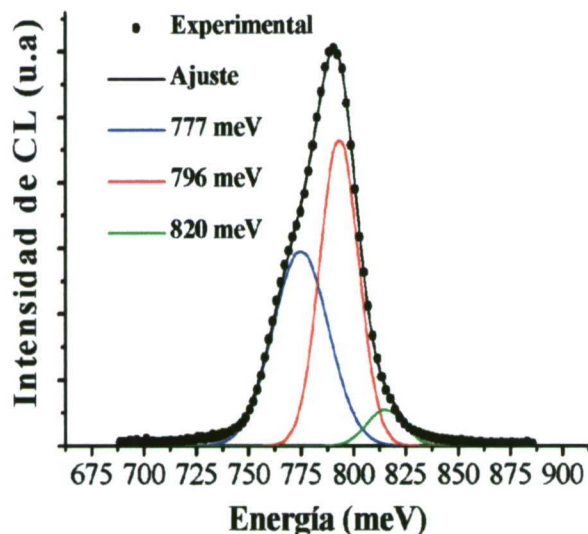


Figura 5.1: Espectro de CL a 77 K de la muestra In1 de GaSb:In.

Los espectros adquiridos en las otras tres muestras, presentan diferencias con respecto al mostrado anteriormente. Se observa un desplazamiento significativo del espectro de CL hacia menores energías a lo largo de la dirección de crecimiento como puede observarse en la figura 5.2.

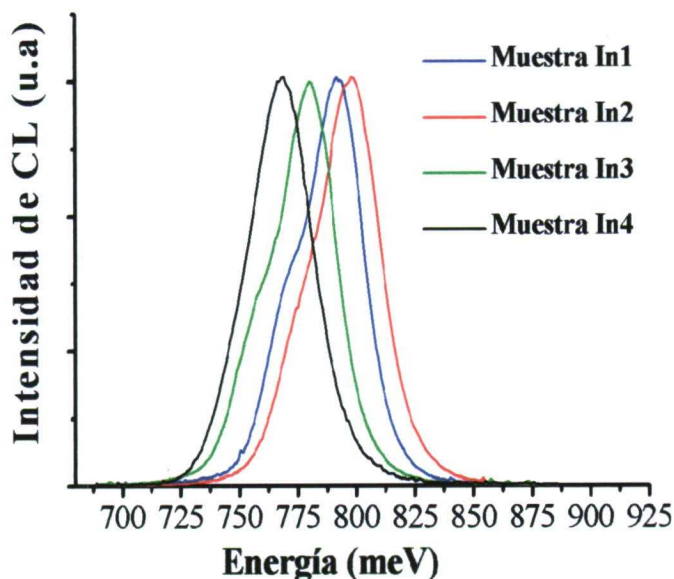


Figura 5.2: Evolución de los espectros de CL en GaSb dopado con In a lo largo de la dirección de crecimiento.

En la figura 5.3 presentamos los espectros correspondientes a las muestras In2, In3 e In4 con un mayor detalle. Todos ellos fueron adquiridos a la temperatura de 77K.

En la figura 5.2, se puede apreciar que no se sigue exactamente la secuencia In1, In2, In3 e In4. La discrepancia respecto de esta secuencia que presentan los espectros de las muestras In1 e In2 corresponde a la diferencia que presentan en la emisión de la banda A. Al ser esta más intensa en la muestra In1 que en la muestra In2 (como queda de manifiesto comparando las figuras 5.1 y 5.3.a) ocasiona un pequeño desplazamiento hacia menores energías.

A la vista de la deconvolución de los espectros observamos que la muestra In4 presenta una emisión intensa de la nueva banda centrada en 763 meV, la cual pasa a dominar sobre todas las demás. La banda de defectos, o banda A, desaparece y sólo aparece una pequeña emisión en 796 meV correspondiente a la transición banda-banda en el GaSb. Para analizar la naturaleza de los cambios que observamos en los espectros de la muestra In4 hemos realizado espectros en ella bajo diferentes condiciones de excitación (enfocando y desenfocando el haz, aumentando y disminuyendo el potencial acelerador, etc.) y temperatura. Bajo todas estas condiciones comprobamos que la nueva banda centrada en 763 meV sigue dominando el

espectro y la banda centrada en 796 meV, correspondiente a las transiciones banda-banda en el GaSb no se ve incrementada en intensidad.

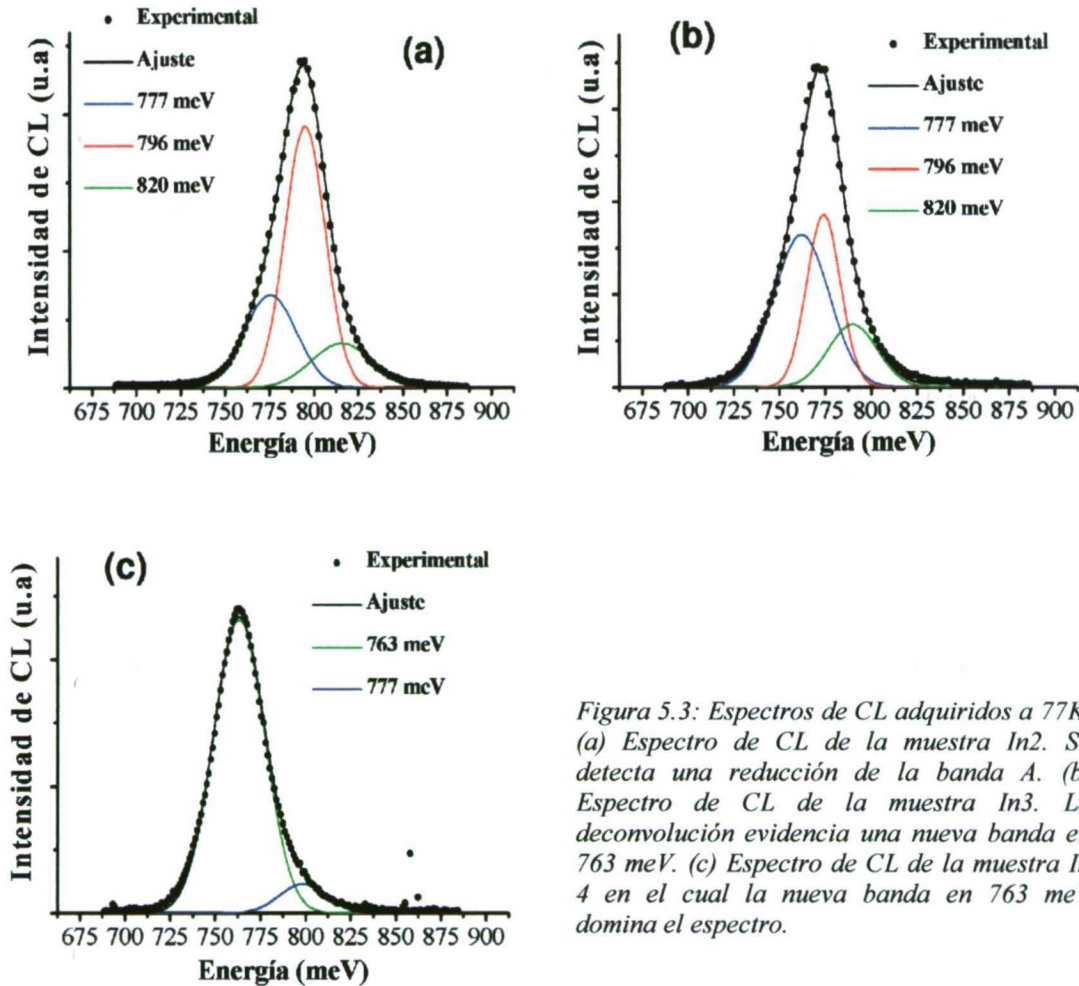


Figura 5.3: Espectros de CL adquiridos a 77K. (a) Espectro de CL de la muestra In2. Se detecta una reducción de la banda A. (b) Espectro de CL de la muestra In3. La deconvolución evidencia una nueva banda en 763 meV. (c) Espectro de CL de la muestra In 4 en el cual la nueva banda en 763 meV domina el espectro.

Respecto de las imágenes de CL de las muestras dopadas con In hemos de decir que presentan un aspecto de uniformidad, similar al mostrado en las imágenes de las muestras sin dopar. La muestra etiquetada como In1 presenta únicamente contraste oscuro debido a las fronteras de grano ya que el interior de éstos presenta una emisión muy uniforme (figura 5.4). Podemos apreciar la similitud con las imágenes de CL de las muestras sin dopar mostradas en el capítulo 3.

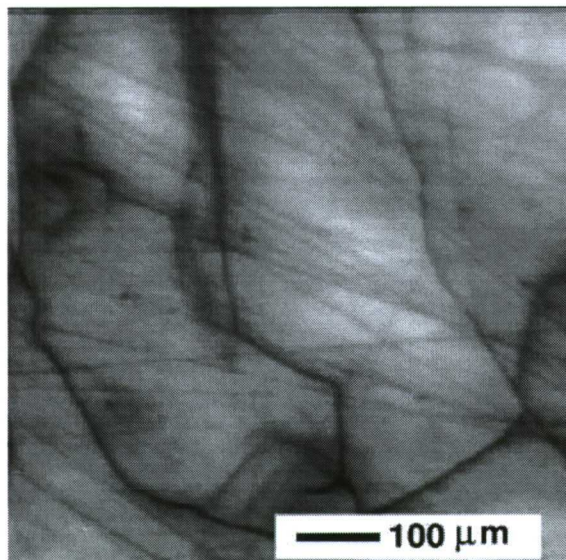


Figura 5.4: Imagen representativa de CL de la muestra In1.

Una visión más general de esta muestra, como la mostrada en la imagen de CL de la figura 5.5, nos permite observar como la estructura de subgranos no es muy uniforme, existiendo zonas con grandes dominios y zonas donde éstos son menores. En estas regiones el contraste es un poco más oscuro, pero espectros realizados en estas zonas no revelan ninguna diferencia con respecto a los tomados en las zonas más brillantes, si acaso una pequeña variación en la intensidad relativa de las emisiones presentes (777 meV y 796 meV).

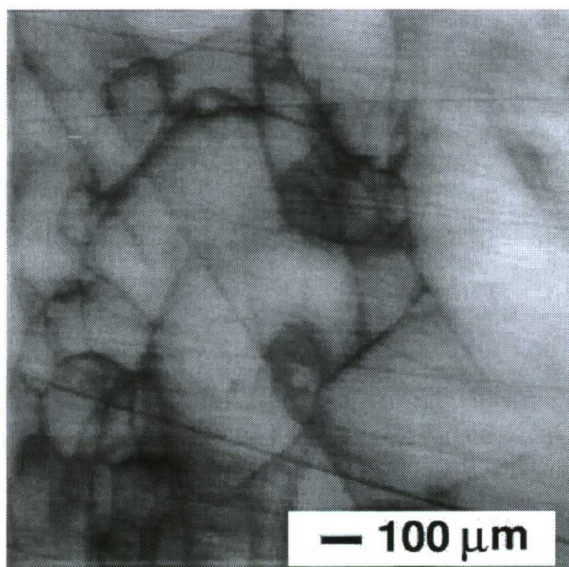


Figura 5.5: Imagen de CL de la muestra In1 a menor número de aumentos que la anterior. Obtenemos una visión más general de la muestra.

En las imágenes de CL de la muestra In2 comenzamos a observar algunas diferencias con respecto a la muestra In1. La muestra In2 presenta diferencias en las imágenes de CL dependiendo si éstas han sido tomadas en el borde de la muestra o en el centro de la misma. Si la imagen ha sido tomada en el borde observamos una estructura de granos de tamaño reducido y con un contraste en el interior completamente uniforme sin nada que destacar, como podemos apreciar en la figura 5.6.

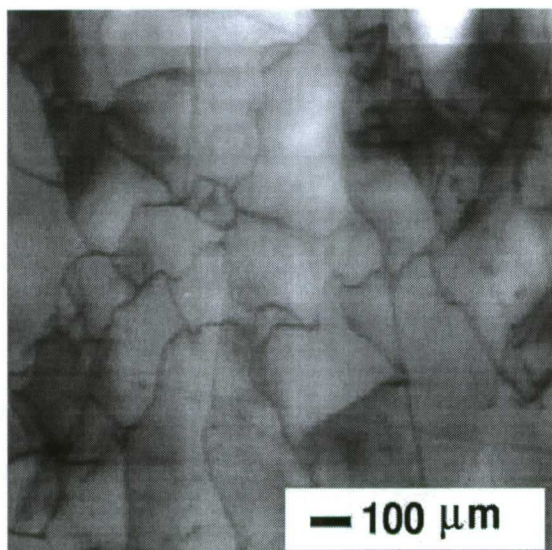


Figura 5.6: Imagen de CL de la muestra In2 cerca del borde de la misma.

Por el contrario si analizamos las zonas centrales a la muestra, y observamos las imágenes de CL que adquirimos, podemos comprobar que los dominios son mayores, alcanzando en algunos casos dimensiones de 500 micras. Además dentro de estos dominios, donde el contraste de fondo es uniforme aparecen ciertas líneas con contraste oscuro que pudieran ser precipitados o simplemente grietas en la matriz. Aunque no se observen en las imágenes de electrones secundarios, las grietas aparecen en la imagen de CL debido a que esta imagen se obtiene a partir de la señal de luminiscencia que procede de un espesor del orden de una micra a partir de la superficie de la muestra. En la figura 5.7 podemos observar el tamaño de los granos así como un detalle de las líneas mencionadas.

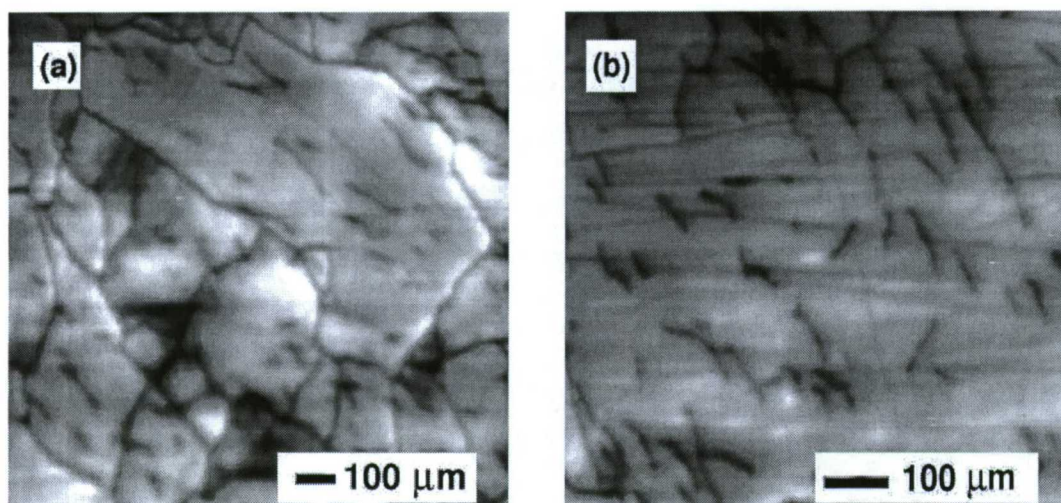


Figura 5.7: Imágenes de CL de la muestra In2. (a) Imagen general cerca de la zona centro del disco de la muestra. Los granos son de mayor tamaño. (b) Imagen de la muestra en una posición más céntrica donde el tamaño de los granos es mucho mayor y donde se aprecian mejor las "grietas" que aparecen dentro de ellos.

La muestra etiquetada como In3 presenta las mismas características que la muestra In2, es decir, el tamaño de los granos es más pequeño en el borde de la muestra, como queda reflejado en la figura 5.8, y más grandes en el centro, como queda reflejado en la figura 5.9.

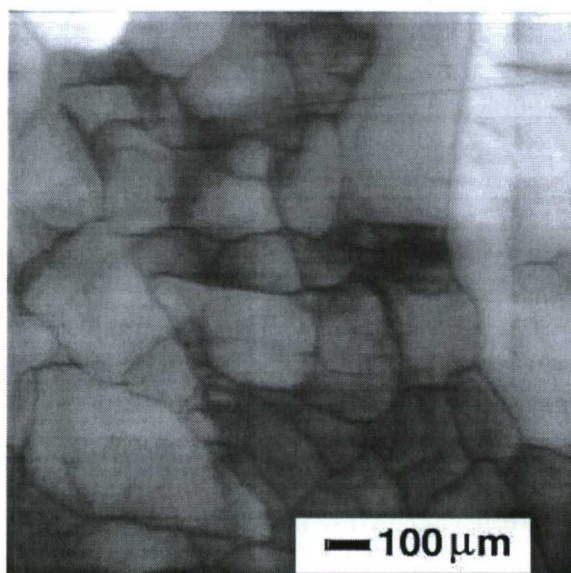


Figura 5.8: Imagen de CL de la muestra In3.

Por el contrario, y como podemos ver en la figura 5.9.b, aunque se detectan grietas dentro de los granos, el número se ve reducido muy significativamente y ya no es tan característico

como en la muestra In2 (ver figura 5.7.b).

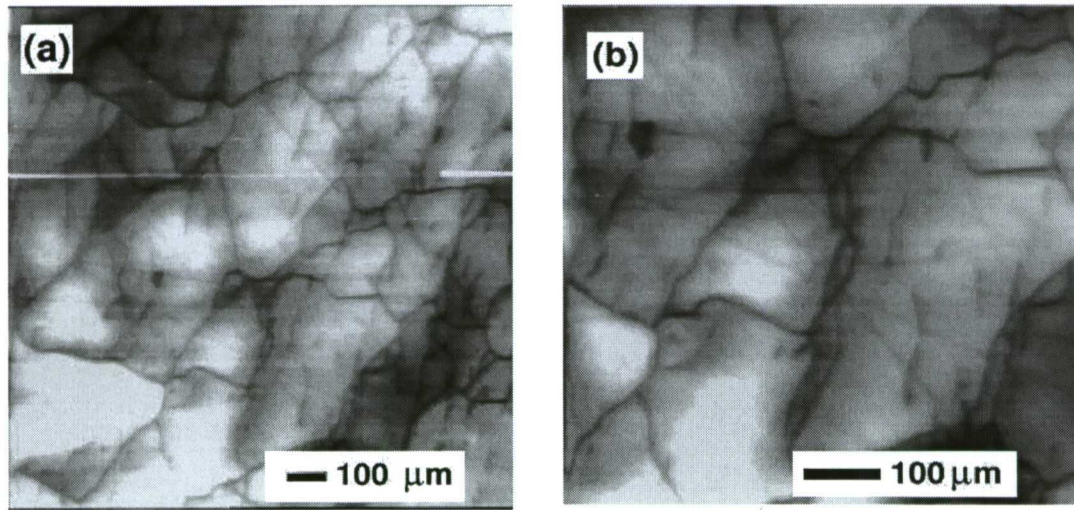


Figura 5.9: Imágenes de CL de la muestra In3. (a) Imagen general de CL de la zona central de la muestra. (b) Imagen de CL con más detalle de la zona central inferior de la anterior. La densidad de grietas es inferior a la que aparece en la muestra In2.

Las imágenes de CL de la muestra In4 son completamente diferentes a las anteriores. Presentan gran uniformidad y nuevamente los granos presentan la misma estructura y tamaño que los que se observan en la muestra In1. Las fronteras de grano no son tan marcadas como las observadas en aquella y apenas podemos encontrar las "grietas" que veíamos en las muestras In2 e In3. En la figura 5.10 podemos observar una imagen típica de esta muestra.

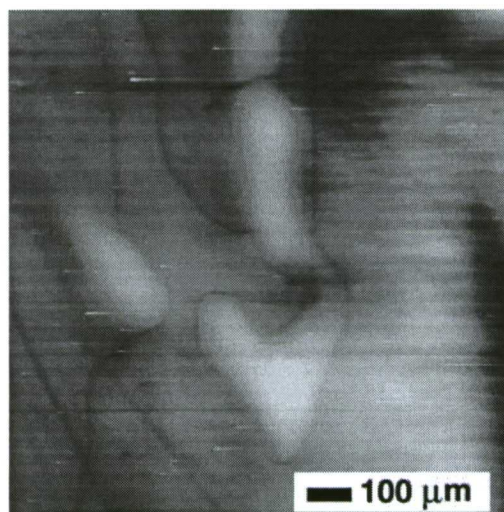


Figura 5.10. Imagen típica de la muestra In4.

Hemos llevado a cabo microanálisis de rayos X en las distintas muestras para determinar la posible segregación del dopante. En la figura 5.11 mostramos algunos de los resultados de los microanálisis realizados. Como puede observarse no existe ningún indicio de la presencia de indio en el espectro mostrado en la figura 5.11.a y que corresponde a uno adquirido en la muestra In2. La concentración de éste está por debajo del límite de detección. Por el contrario, en los microanálisis desarrollados en las muestras In3 e In4 observamos una concentración de indio del 1.4% en la muestra In3 y algo inferior al 2% en la muestra In4, (ver figura 5.11.b). Con la idea de analizar la naturaleza de las grietas encontradas en las muestras In2 e In3, también hemos llevado a cabo microanálisis en las mismas y en la matriz. Los resultados indican que en estas grietas no existe una mayor concentración de In y que efectivamente estas marcas corresponden a grietas en el material. En algunas regiones es posible verlas en la superficie.

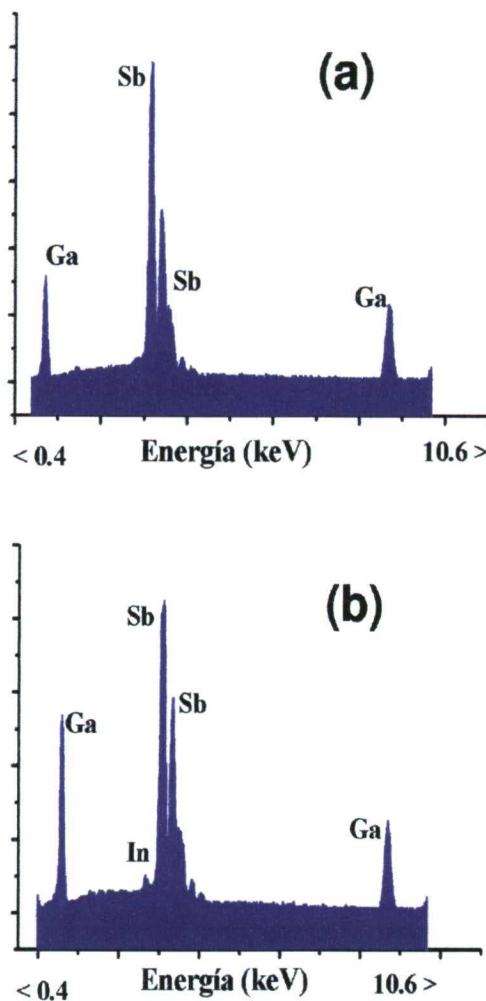


Figura 5.11: Microanálisis desarrollados en las muestras (a) In2 y (b) In4. En esta última se aprecia la aparición del indio

5.2 Análisis mediante difracción de rayos-X de la formación de

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$.

A la vista de los espectros de CL intentamos investigar la posible formación de un compuesto ternario de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$. Para ello hemos llevado a cabo medidas de difracción de rayos-X. Los resultados de las diferentes muestras los presentamos en las siguientes tablas. En ellas hemos expuesto los ángulos correspondientes a los diferentes máximos de difracción.

<i>Muestra</i>		<i>In1</i>		
Ángulo	Ident. máximo	Valor-d (λ_1)	Valor-d (λ_2)	Inten. Rel (%)
32,900		2,72013	2,72688	1,1
41,970	(2,2,0)	2,15088	2,15623	100,0
66,725	(3,3,1)	1,40068	1,40416	1,7
91,290	(4,4,0)	1,07728	1,07996	27,7
102,000		0,99117	0,99363	0,9
Mater. Ánodo :		Cobre	$\lambda_1= 1.54056$	$\lambda_2= 1.54439$
Nº de picos		5		

<i>Muestra</i>		<i>In2</i>		
Ángulo	Ident. máximo	Valor-d (λ_1)	Valor-d (λ_2)	Inten. Rel (%)
66,790	(3,3,1)	1,39947	1,40295	1,6
96,700	(5,3,1)	1,03086	1,03343	100,0
97,020		1,02831	1,03087	44,4
98,565	(6,0,0)	1,01629	1,01881	33,5
98,880		1,01389	1,01641	15,0
Mater. Ánodo :		Cobre	$\lambda_1= 1.54056$	$\lambda_2= 1.54439$
Nº de picos		5		

<i>Muestra</i>		<i>In3</i>		
Ángulo	Ident. máximo	Valor-d (λ_1)	Valor-d (λ_2)	Inten. Rel (%)
10,250		8,62298	8,64440	0,5
41,925	(2,2,0)	2,15309	2,15844	1,3
66,765	(3,3,1)	1,39994	1,40341	100,0
66,985		1,39587	1,39934	40,4
68,775	(4,2,0)	1,36384	1,36723	1,2
Mater. Ánodo :		Cobre	$\lambda_1= 1.54056$	$\lambda_2= 1.54439$
Nº de picos		5		

<i>Muestra</i>		<i>In4</i>		
Ángulo	Ident. máximo	Valor-d (λ_1)	Valor-d (λ_2)	Inten. Rel (%)
24,870	(1,1,1)	3,57718	3,58607	43,0
33,615	(0,0,2)	2,66388	2,67050	7,4
37,315	(2,0,1)	2,40780	2,41379	3,9
41,840	(2,2,0)	2,15726	2,16262	7,8
57,890		1,59159	1,59554	2,8
63,625		1,46124	1,46487	1,3
66,610	(3,3,1)	1,40282	1,06300	5,3
75,995		1,25121	1,25432	100,0
76,260	(4,2,2)	1,24752	1,25062	49,1
81,745	(5,1,1)	1,17712	1,18004	1,0
95,840		1,03782	1,04040	44,6
96,180	(5,3,1)	1,03505	1,03762	34,5
Mater. Ánodo :		Cobre	$\lambda_1= 1.54056$	$\lambda_2= 1.54439$
Nº de picos		13		

En esta tabla, correspondiente a la muestra In4, hemos marcado con rojo dos máximos de difracción que corresponden con dos máximos de la estructura hexagonal del InSb. En la siguiente figura vemos el difractograma de esta última muestra en el que se aprecia la posición de los picos marcados en la anterior tabla en rojo.

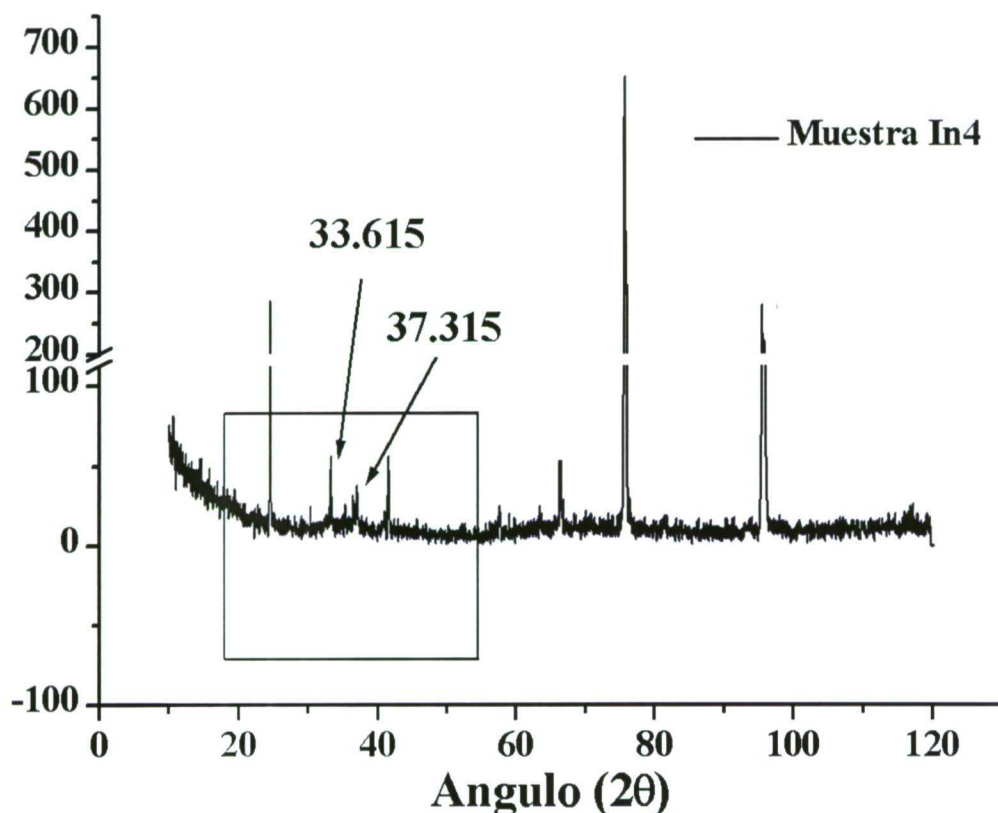


Figura 5.12: Espectro de difracción de rayos-X realizado en la muestra In4.

En la figura 5.13 mostramos una superposición del espectro anterior con la posición de los máximos de difracción para el GaSb⁹⁵ y para el InSb⁹⁶.

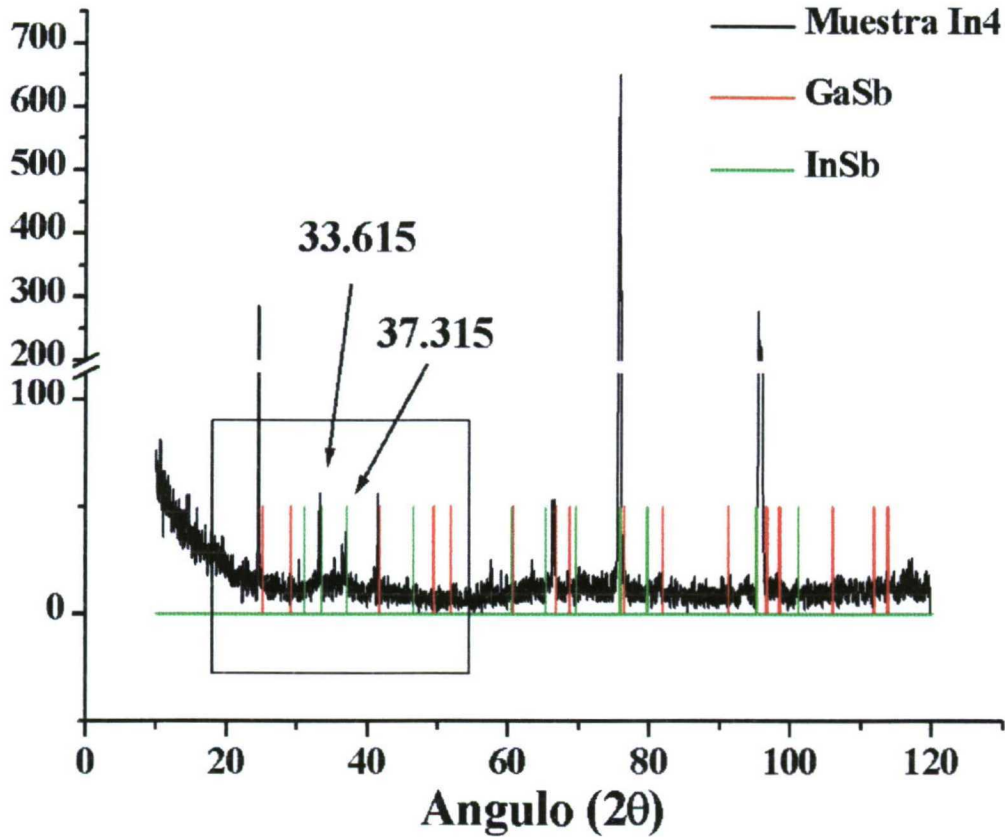


Figura 5.13: Superposición del difractograma de r-X de la muestra In4 con la posición teórica de los máximos de difracción de InSb en fase hexagonal y del GaSb.

Lo más relevante ocurre en el análisis de los difractogramas de rayos-X para las muestras In3 e In4, donde observamos un pequeño desplazamiento en la posición de los máximos de difracción que nos llevan a obtener unos parámetros de red para la muestra In3 de 6.101 Å y de 6.117 Å para la muestra In4. Es decir, a la vista de la posición de los picos de difracción y haciendo uso de la ley de Bragg:

$$2 d \sin(\vartheta) = n \lambda$$

calculamos el parámetro de red del material, tomando la longitud de onda del cobre. Así vemos que el parámetro de red en las muestras In3 e In4 no coincide con el parámetros de red del GaSb que hemos obtenido en las muestras In1 e In2 sino que son un poco mayores.

5.3 Recombinaciones radiativas en GaSb dopado con Al.

Con la intención de continuar con las investigaciones de los efectos de impurezas isoelectrónicas en el GaSb, se creció mediante la técnica de Bridgman vertical un lingote de GaSb dopado con Al con una concentración de 10^{19} at./cm³ como se indicó en el capítulo 2. Del lingote se separaron cuatro discos cortados perpendicularmente al eje de crecimiento y a distintas posiciones a lo largo de éste. Como se indicó en el capítulo 1, los discos fueron nombrados como Al1, correspondiente al inicio del lingote hasta Al4, correspondiente al final del lingote.

Hemos analizado cada uno de los discos mediante CL y hemos observado que la muestra Al4 presenta una emisión muy intensa y superior a la detectada en las muestras restantes (Al1, Al2 y Al3) y bajo las mismas condiciones de observación. Las imágenes de CL correspondientes a la muestra Al4 presentan una gran inhomogeneidad en la distribución de la intensidad, con extensos dominios de diferentes contrastes. Una imagen representativa se presenta en la figura 5.14.

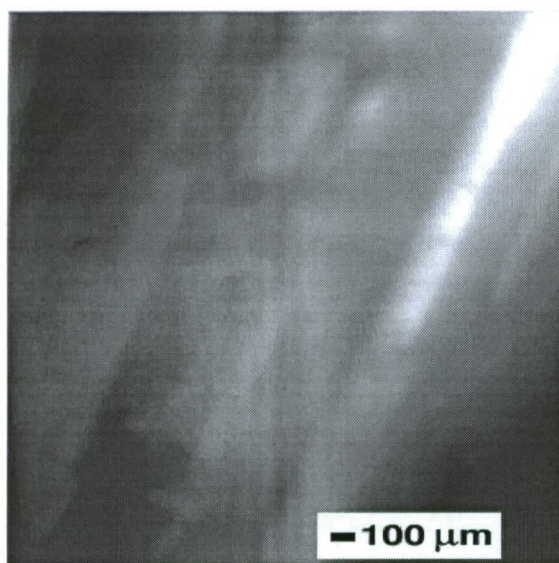


Figura 5.14.: Imagen de CL de la muestra Al4. Podemos ver las grandes variaciones en el contraste debido a efectos del dopante.

Por el contrario, las muestras Al1, Al2 y Al3, presentan una distribución de la señal de CL mucho más uniforme con sólo una pequeña variación en el contraste de fondo y con un contraste un poco más destacado proveniente de las subfronteras de grano. Sin embargo, se aprecian ligeras diferencias de unas a otras. En la figura 5.15 podemos observar una imagen típica de la muestra Al3.

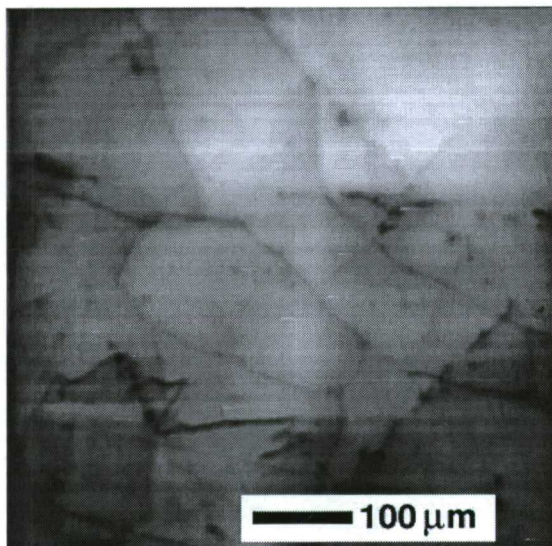


Figura 5.15: Imagen de CL de la muestra Al3. Podemos observar como el contraste de las subfronteras no es muy pronunciado.

En la proximidad de algunas de estas subfronteras aparecen regiones con un contraste más brillante indicando la existencia de efectos de decoración (ver figura 5.16). Este efecto se puede observar también en la muestra Al2 , en regiones cercanas al borde del disco, pero no así en la muestra Al1.

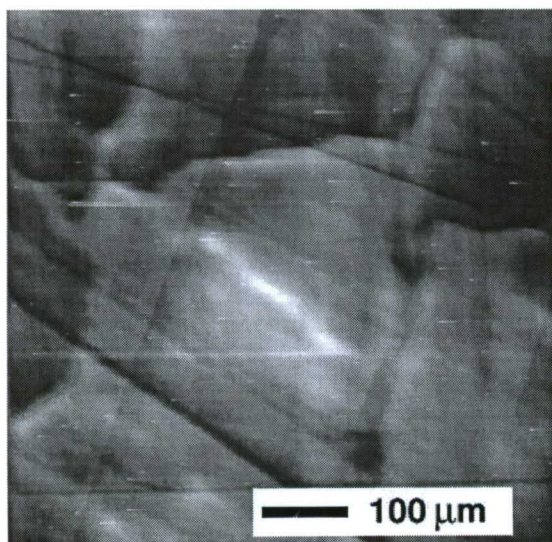


Figura 5.16: Imagen de CL representativa de la decoración de subfronteras de grano en las muestras Al2 y Al3.

En la muestra Al1 no se aprecia este efecto ya que en todo el disco las imágenes de CL presentan gran uniformidad. Incluso las subfronteras de grano no presentan un contraste tan marcado como en las otras muestras. El mismo efecto puede ser observado en la parte central del disco de la muestra Al2. En la figura 5.17 podemos observar esta gran uniformidad.

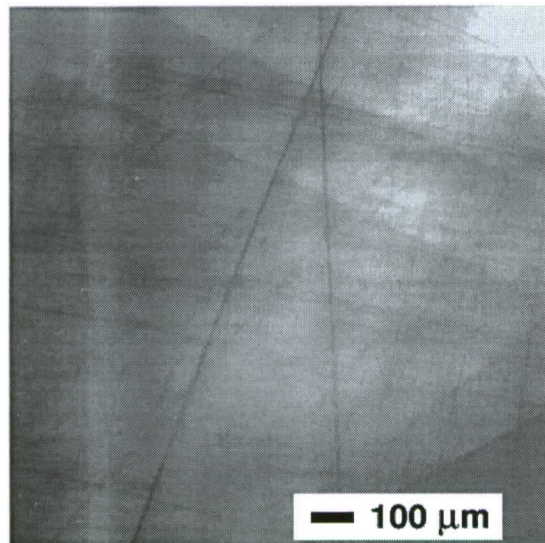


Figura 5.17: Imagen de CL representativa de la muestra Al1 y zona central de la muestra Al2.

Durante las investigaciones llevadas a cabo en el SEM, que se desarrollaron a 77 K, observamos que en la muestra Al4 la temperatura era bastante difícil de estabilizar debido a que se observaba un calentamiento de la muestra debido al haz de electrones.

Como se indicó anteriormente la intensidad de la señal de CL es muy superior en la muestra Al4 que en el resto. En la figura 5.18 presentamos tres espectros de CL representativos de las muestras Al4, Al3 y Al2 respectivamente. En la figura 5.18.a apreciamos que efectivamente la intensidad de la muestra Al4 es muy superior, pero no existe variación alguna con respecto a la forma de los espectros. Si normalizamos estos tres espectros, observamos que coinciden exactamente, como puede apreciarse en la figura 5.18.b.

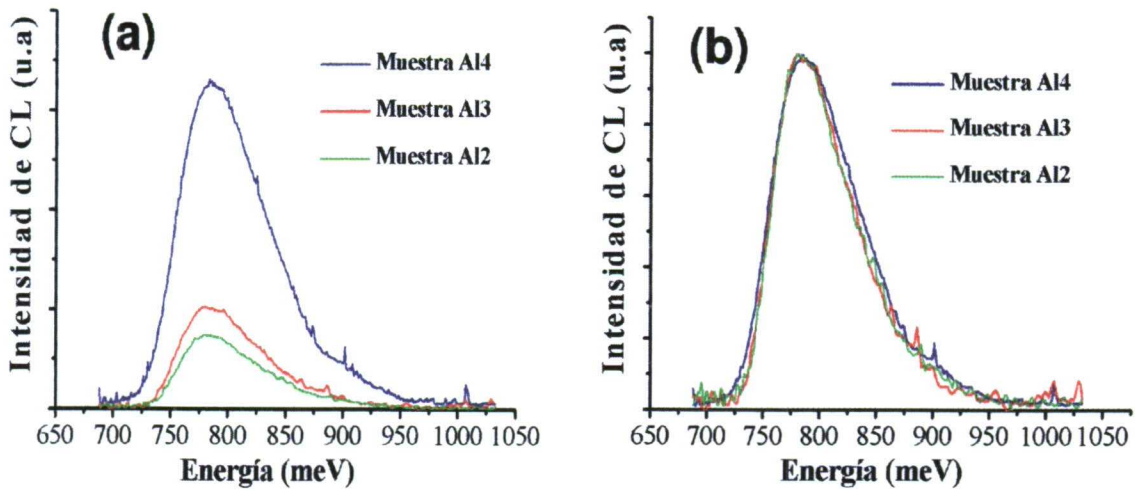


Figura 5.18: Espectros de CL. (a) Comparación de la intensidad de emisión de las muestras Al4, Al3 y Al2. (b) Espectros mostrados en (a) normalizados, podemos ver que las emisiones son las mismas.

En estas figuras no mostramos los espectros de la muestra Al1 porque su emisión es muy pequeña comparada con las anteriores.

Las bandas de emisión de CL se han determinado deconvolucionando estos espectros usando la suma de funciones gaussianas. La figura 5.19 muestra un espectro típico deconvolucionado a tres bandas de emisión.

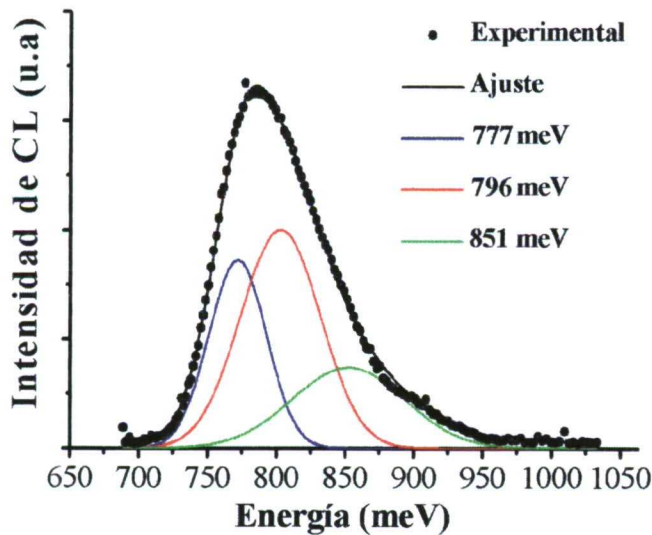


Figura 5.19: Espectro de CL de la muestra Al4 deconvolucionado en tres bandas de emisión.

Una de las bandas de emisión corresponde a la emisión banda-banda del GaSb centrada en 796 meV, otra de ellas está centrada en 777 meV y corresponde a la denominada banda A la cual es atribuida, como ya hemos indicado en capítulos precedentes ^{97,98}, a la presencia de un nivel aceptor debido al complejo $V_{Ga} - Ga_{Sb}$. La tercera emisión está centrada en 851 meV y es la responsable, junto a la emisión de la banda A, del ensanchamiento que se produce en el espectro de emisión comparado con el que obteníamos en las muestras sin dopar (véase la figura 5.20).

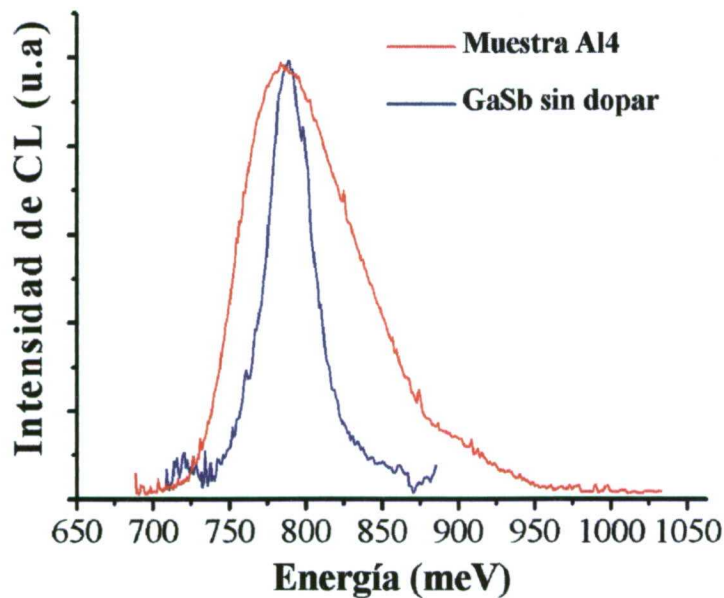


Figura 5.20: Comparación de los espectros de CL entre las muestras de GaSb:Al y GaSb sin dopar.

Se han llevado a cabo microanálisis de las muestras para comprobar si existen procesos de precipitación durante el crecimiento que pudieran ser los responsables de las variaciones observadas en las emisiones de CL. Los resultados de los microanálisis llevados a cabo en las muestras Al1, Al2 y Al3 revelan que la concentración de Al en las muestras es muy uniforme hasta donde nosotros podemos decir, ya que su concentración queda por debajo del límite de detección. Sólo en la parte final del lingote, cerca de la posición donde cortamos el disco correspondiente a la muestra Al4 se observó una concentración superior de Al, que alcanzaba el 1.3 %.

5.4 Discusión de resultados.

5.4.1 Evidencias de la formación del compuesto $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{Sb}$.

El diferente grado de incorporación del In a lo largo de la dirección de crecimiento se pone de manifiesto en las imágenes y espectros de catodoluminiscencia adquiridos en las diferentes muestras y que hemos mostrado en el apartado 5.1.

Las pruebas de la formación del complejo $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{Sb}$ se basan en los siguientes datos experimentales observados:

En primer lugar, la presencia de una nueva y bien definida banda de luminiscencia en las muestras In3 e In4 y la desaparición de la banda de emisión perteneciente a la transición banda-banda en el GaSb, como se aprecia en el espectro mostrado en la figura 5.3.c, así como la buena incorporación del In en la red del GaSb, sin formar precipitados, como puede observarse a través de las imágenes de CL de la figura 5.10., nos sugiere la formación de un compuesto ternario de InGaSb en la parte final del lingote durante el proceso de crecimiento.

En segundo lugar, las medidas realizadas mediante difracción de rayos-X también apuntan a la formación de un nuevo compuesto. Del análisis de estas medidas obtenemos que en las muestras In1 e In2, el valor del parámetro de red del GaSb, calculado a partir de las posiciones de los picos de difracción a través de la ley de Bragg, es de 6.096 \AA . Sin embargo, a partir de los resultados de las medidas realizadas en las muestras In3 e In4 y utilizando los mismos procedimientos anteriores, obtenemos que el parámetro de red obtenido para estas muestras es de 6.101 \AA y 6.117 \AA respectivamente. Este incremento en el parámetro de red puede ser explicado a partir de la formación del compuesto ternario $\text{In}_{1-x} \text{Ga}_x \text{Sb}$. Es bien conocido que una pequeña fracción de In introducida en este compuesto ternario nos conduce a un decrecimiento de la distancia interbanda y por tanto a un decrecimiento de la energía correspondiente a la emisión por transición banda-banda. El desplazamiento hacia menores

energías en la transición banda-banda por la incorporación del In en el GaSb ha sido predicha teóricamente por Camassel⁹⁹ et al. Estos investigadores han establecido que este desplazamiento obedece a una dependencia lineal con la fracción de In. En nuestro caso, la transición centrada en 763 meV y que pasa a ser dominante en los espectros correspondería a una fracción de In de $x=0.02$, que está muy cerca de la concentración de In encontrada en la muestra In4 (1.8%) por medio de los microanálisis de rayos-X.

Hemos visto en los resultados experimentales, y más concretamente en las imágenes de CL que lo que podrían ser precipitados de In, son en realidad grietas que aparecen en las muestras. El posible origen de estas grietas estaría en el desajuste en el parámetro de red que se presenta entre el GaSb y el InGaSb. De hecho existen actualmente líneas de investigación orientadas hacia la forma de reducir estas grietas en cristales de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ crecidos sobre sustratos de GaSb¹⁰⁰. Esta idea estaría además de acuerdo con el hecho de que en la muestra In4 la concentración de estas grietas no es tan elevada ya que la muestra es básicamente un compuesto ternario de InGaSb y no una mezcla de InGaSb y GaSb. La observación de los espectros de CL en la muestra In3 también apoyan esta suposición, aunque la emisión de la banda centrada en 763 meV es detectable, la emisión de la transición interbanda del GaSb todavía es apreciable en intensidad, mientras que en los espectros de la muestra In4 sólo observamos emisión de la banda en 763 meV no detectando en ninguno de los espectros realizados la emisión centrada en 796 meV.

Otro punto interesante es el hecho de que esta impureza isoelectrónica, el In, en una concentración apropiada es capaz de bloquear la emisión de luminiscencia relacionada con los defectos nativos del GaSb (véase el espectro de la muestra In4 representado en la figura 5.3.c). Investigaciones previas concluyen que el indio se difunde mediante el mecanismo de vacantes en la subred de galio¹⁰¹. De acuerdo con estos resultados, la concentración de vacantes de galio y por tanto la concentración de aceptores nativos podría cambiar con la incorporación del In. De hecho en este trabajo hemos encontrado que la intensidad de la banda centrada en 777 meV y que corresponde a la presencia de estos defectos nativos, decrece desde la muestra In1 hasta la muestra In3. En el caso de la muestra In4 la incorporación del In en la subred de

Ga originaría la formación del compuesto ternario mencionado anteriormente.

5.4.2 Nuevos mecanismos de emisión debidos al Al.

El aumento de la intensidad de la señal de CL en la parte final del lingote (muestra A14) es una consecuencia del gradiente de concentración de impurezas de aluminio a lo largo del eje de crecimiento. Todas las observaciones realizadas nos muestran un lingote homogéneo a lo largo de casi todo el eje de crecimiento con la excepción de una acumulación de Al al final del mismo. Este efecto puede ser debido a la segregación del Al, pero también se puede explicar por la baja densidad que presentan todos los contaminantes que se van acumulando en la zona líquida de la disolución durante el crecimiento, entre los que se incluye el óxido de aluminio.

Las medidas de CL muestran que un incremento en la concentración de Al provoca un aumento en la intensidad de la emisión sin ningún cambio espectral. Este resultado sugiere que la presencia del aluminio causa el decrecimiento de la concentración de centros no radiativos. La inhomogeneidad en las imágenes de CL presentada por la muestra A14, mostradas en la figura 5.12, reflejan la fuerte variación local en la distribución del dopante en la parte final del lingote. En el resto de las muestras, la concentración de aluminio es más baja y las inhomogeneidades básicamente están restringidas a un efecto de decoración de las subfronteras. Esta decoración se puede observar en el paso de la muestra A12 a la A13. Además podemos apreciar una distribución no homogénea en la dirección radial de cada uno de los discos, efecto que queda bastante patente en la muestra A12.

El hecho de que el espectro de la muestra A14 sea cualitativamente similar a los adquiridos bajo las mismas condiciones en las otras muestras, prueba que a lo largo de todo el eje de crecimiento están presentes los mismos mecanismos de emisión. Por tanto, las inhomogeneidades en la señal de CL, características de la muestra A14, podrían ser debidas, no solamente a una acumulación de Al sino también a la anteriormente citada acumulación de contaminantes. Las imágenes de CL de la muestra A14 presentan algunas regiones con

emisión en el rango del visible características del óxido de aluminio. Estas regiones, que aparecen más brillantes, podrían estar relacionadas con la presencia de este óxido de aluminio. Su baja intensidad de emisión nos impide realizar un análisis espectral de la misma. Por otra parte, en la muestra Al4 observamos un notable calentamiento de la misma por efecto del haz de electrones. Esto indica una reducida conductividad térmica que puede ser atribuida a la presencia de impurezas de aluminio y a su óxido. Estudios llevados a cabo mediante la técnica de microscopía electroacústica¹⁰² muestran la influencia de la concentración de impurezas sobre la conductividad térmica de los semiconductores del grupo de los III-V.

En los espectros de CL adquiridos en todas las muestras está presente la banda A, asociada a los aceptores intrínsecos. Esto nos indica que contrariamente al caso de los metales de transición¹⁰³ el aluminio no reduce los defectos nativos, pero como indicamos anteriormente origina un incremento general de la emisión de la luminiscencia. Los resultados obtenidos en relación con la no reducción de defectos nativos están de acuerdo con los resultados de Ichimura et al.¹⁰⁴. Estos autores muestran, utilizando cálculos termodinámicos, que la concentración de defectos nativos en AlGaSb permanece inalterada con respecto a la que muestra el GaSb. Esto es debido a que durante su crecimiento se forman antisitios del Al en posiciones del Sb ($V_{Al}-Al_{Sb}$) de la misma manera que en el GaSb se producen los antisitios de Ga sobre posiciones de Sb ($V_{Ga}-Ga_{Sb}$) que originan los defectos nativos. Este efecto explica que la concentración de defectos nativos no se vea alterada en estas muestras. La tercera banda que se observa en la descomposición de los espectros de CL, mostrada en la figura 5.17 y que está centrada en 850 meV, por encima del valor del intervalo de energía prohibida interbanda en el GaSb, está relacionada directamente con la presencia en la muestra del Al. No disponemos de información previa con referencia a esta emisión utilizando la técnica de catodoluminiscencia, pero en observaciones previas mediante la técnica de fotoluminiscencia en muestras del compuesto AlGaSb con bajos contenidos en Al sí que se ha observado una emisión centrada en 850 meV^{105,106,107}. Chen et al.⁸⁶ han atribuido esta banda a impurezas residuales de oxígeno o silicio, mientras que Kitamura et al. atribuyen esta banda a una transición indirecta desde un nivel situado a 160 meV por debajo del segundo mínimo de la banda de conducción y relacionado directamente con el aluminio. Considerando que

nuestro material es diferente al investigado por Kitamura, la analogía nos lleva a proponer que el mecanismo responsable de esta emisión centrada en 850 meV es una transición radiativa desde un nivel relacionado con el Al, como propone Kitamura, a un nivel cercano a la banda de valencia. En particular estaría envuelto en este proceso un nivel situado a 56 meV sobre la banda de valencia y que involucra a la denominada banda B, la cual ha sido investigada con gran detalle por B. Méndez et al. ¹⁰⁸ y que han relacionado con un exceso de galio en la muestra. Una transición indirecta entre estos dos niveles mencionados anteriormente correspondería a una emisión centrada en 850 meV, banda detectada en este trabajo y que correspondería a una distancia entre el máximo de la banda de valencia y el segundo mínimo de la banda de conducción de 1.095 eV, valor que ha sido publicado previamente en varios trabajos como el de P.S. Dutta ¹⁰⁹. Los datos presentados aquí indican la presencia de un nivel relacionado con el dopante, en este caso Al, cuya naturaleza no puede ser determinada a partir de los datos recabados en el presente estudio, pero que podría involucrar a un complejo de vacantes y a otros centros presentes en el GaSb.

Capítulo 6

Caracterización de uniones p-n basadas en GaSb.

El GaSb y los compuestos basados en antimonio han suscitado un gran interés gracias a su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos que operan en el rango de infrarrojo medio. Pero hasta hoy son pocos los trabajos en la literatura llevados a cabo sobre la fabricación y caracterización de uniones p-n en estos compuestos, en particular en la fabricación de homouniones de GaSb. El zinc (Zn) es un dopante típico en semiconductores III-V como impureza tipo p. La difusión de esta impureza sobre un sustrato tipo n de GaSb es el método que más se ha venido utilizando hasta ahora para obtener uniones p-n. Estas uniones sirven de base para el diseño y desarrollo de diodos emisores de luz ¹¹⁰.

La difusión es uno de los procesos utilizados en la industria para la fabricación de dispositivos. Los mecanismos de difusión en semiconductores III-V no son nada sencillos y la falta de datos suficientes en la literatura para entenderlos, hacen que los trabajos llevados a cabo en difusión sean poco reproducibles. En concreto, la difusión de dopantes tan importantes como puede ser el Zn, no se conoce muy bien hasta el momento. La teoría más

extendida indica que el Zn ocupa lugares sustitucionales del elemento del grupo III donde actúa como un aceptor poco profundo. Hay evidencias de que el Zn se difunde en la mayoría de los semiconductores III-V según el mecanismo sustitucional-intersticial propuesto por Leonard et al¹¹¹, en 1963 para la difusión del zinc en GaAs. Según este mecanismo, la mayoría de los átomos de Zn ocupan sitios de los átomos del grupo III donde quedan inmóviles, no contribuyendo por tanto a la difusión. Una pequeña porción de ellos, están presentes en forma intersticial, y pueden moverse más o menos libremente por la matriz. El coeficiente de difusión dependerá, por tanto, de esta pequeña fracción de átomos de Zn en posiciones intersticiales.

El perfil de concentración de dopante cerca de la superficie difundida juega un papel muy importante en las propiedades ópticas y eléctricas de los dispositivos^{112,113,114}. En general, la región cercana a la superficie del perfil de difusión se caracteriza por una alta concentración de dopante. Debido a la alta concentración de dopante cerca de la superficie, la concentración de centros no radiativos también se ve incrementada resultando una reducción de los tiempos de vida de los portadores minoritarios. Las investigaciones de las propiedades de recombinación en las capas difundidas y la dependencia de la conductancia de éstas capas en función de la profundidad, son esenciales para la comprensión de los efectos de los perfiles de difusión en el desarrollo de dispositivos. Para optimizar al máximo las características de los dispositivos que se quieran diseñar, se hace necesaria una correlación de los perfiles de difusión con el comportamiento eléctrico y óptico.

6.1 Catodoluminiscencia de las uniones.

En el presente estudio disponemos de una oblea monocristalina de GaSb dopada con telurio (Te) con una concentración de dopante de 2×10^{17} at./cm³, la cual se ha dividido en cuatro partes y en tres de ellas se ha difundido Zn utilizando diferentes técnicas, la cuarta se ha dejado como muestra de control del sustrato. Mediante esta difusión se forma una unión p-n entre la capa difundida, de tipo p, y la parte no difundida del sustrato que es de tipo n.

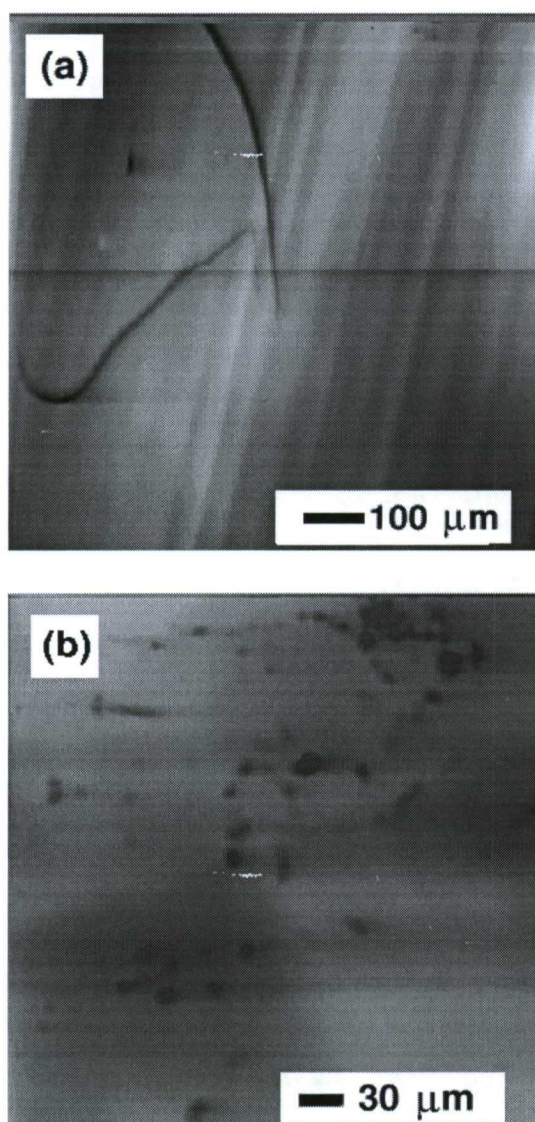


Figura 6.1: Imágenes de CL de la muestra de GaSb:Te utilizada como sustrato.

Estas imágenes son similares a las observadas en otros semiconductores de la familia de los III-V dopadas con la misma impureza, como sucede en el GaAs: Te¹²², en las que para una concentración comparable, se detectan mediante CL estriaciones de dopado y puntos oscuros. En GaSb dopado con Te y crecido bajo la técnica de Czochralski¹²³ también se han observado mediante CL estas variaciones periódicas en la concentración de la impureza. Chin y Bonner¹²² no han detectado, por el contrario, ninguna evidencia de precipitación en el

conductividad de la zona difundida mediante la técnica de espectroscopía túnel (STS), en particular mediante la técnica de CITS. Los resultados obtenidos fueron comparados con los perfiles de difusión medidos mediante la técnica de espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS).

Inicialmente hemos llevado a cabo un estudio de la muestra de GaSb:Te, que es la muestra de control, para distinguir en un segundo paso los efectos de la difusión. Es bien conocido que el dopado con Te del GaSb ocasiona un cambio en el tipo de conductividad, pasando de ser tipo p en el GaSb sin dopar a tipo n en estas muestras dopadas con Te^{115,116}. Este cambio en el tipo de conductividad viene originado por la presencia de un nivel dador cuyo origen es el Te y que se puede explicar satisfactoriamente a partir del modelo de niveles de átomo de hidrógeno¹¹⁷. La energía de enlace calculada según este modelo está de acuerdo con los resultados experimentales y así en los espectros de PL^{118,119,120} y de CL¹²¹ vemos un pico de emisión situado en los 746 meV correspondiente a una transición que involucra a este estado dador poco profundo.

Las pruebas llevadas a cabo sobre la muestra de GaSb:Te mediante la técnica de CL indican que el sustrato presenta ciertas inhomogeneidades en la distribución de centros de recombinación radiativa. Las principales características observadas son estriaciones debidas a una posible fluctuación del dopante y puntos de contraste más oscuro debidos a defectos aislados. En la figura 6.1 vemos una imagen de CL general de esta muestra donde podemos apreciar estas modulaciones (figura 6.1.a) en el contraste y los defectos aislados (figura 6.1.b).

GaSb:Te dentro del límite de resolución de la CL y hasta el límite máximo de la solubilidad del Te en el GaSb.

Los espectros de CL adquiridos en estas muestras presentan tres emisiones principales correspondientes a la emisión banda-banda del antimonio de galio, centrada en 796 meV, la banda A de emisión que involucra los defectos nativos y centrada en 770 meV y una banda centrada en 746 meV y que como hemos indicado anteriormente está relacionada con el nivel dador que introduce el Te como impureza (figura 6.2).

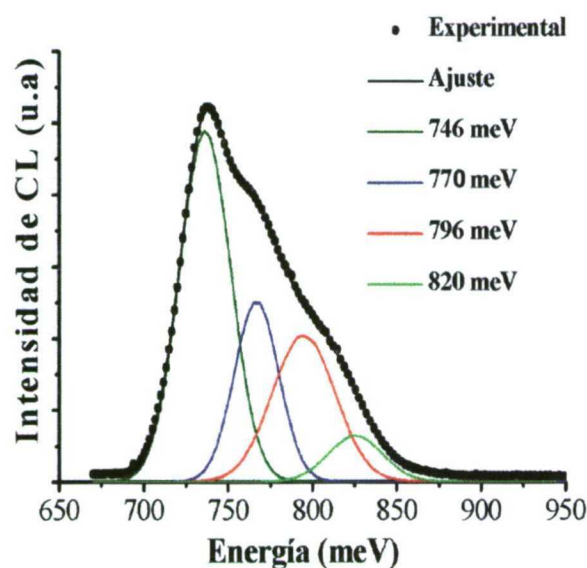


Figura 6.2: Espectro de CL de la muestra de GaSb:Te.

La intensidad de cada banda depende de las condiciones de excitación de la muestra. Así si recogemos el espectro de CL enfocando o desenfocando el haz de electrones del microscopio electrónico, observamos que su forma varía. En la figura 6.3 podemos observar tres espectros adquiridos bajo distintas condiciones de enfoque. Podemos observar una clara diferencia en las intensidades relativas de las bandas a medida que cambiamos las condiciones de excitación.

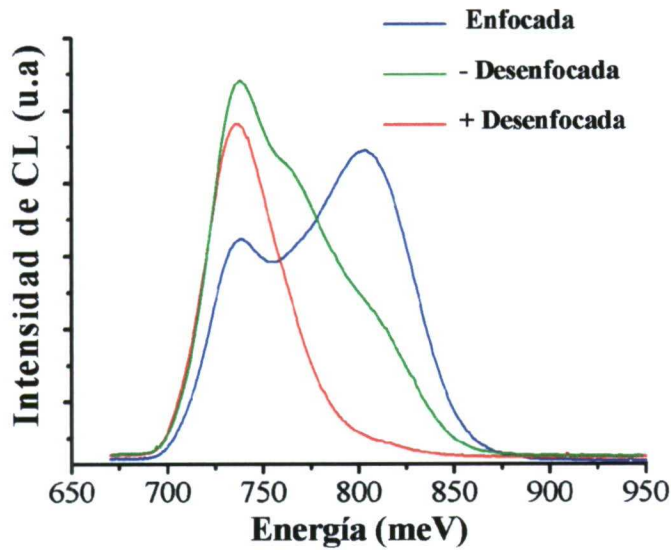


Figura 6.3: Espectros de CL adquiridos en la misma zona bajo diferentes condiciones de excitación. (a) Enfocaco. (b) y (c) Parcialmente desenfocado. En (c) estamos en condición de máximo desenfoco con las lentes del microscopio.

La alta eficiencia en la emisión de CL que presenta esta muestra, nos permite obtener imágenes monocromáticas de la misma. Hemos adquirido imágenes monocromáticas correspondientes con los máximos de las bandas de emisión, 746 meV y 795 meV. Los resultados son los mostrados en la figura 6.4.

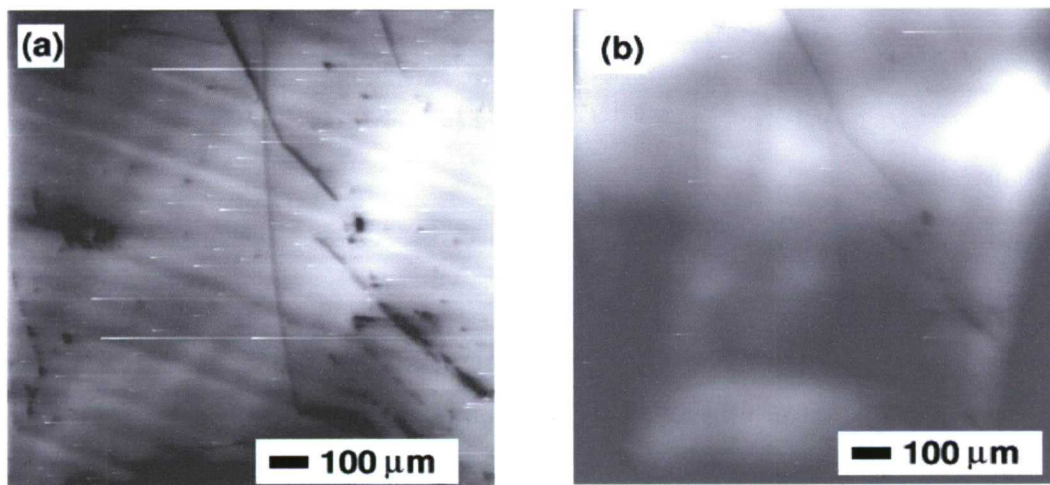


Figura 6.4: (a) Imagen monocromática de CL de 746 meV y (b) de 796 meV.

Mientras que la imagen adquirida con la emisión centrada en 746 meV presenta las mencionadas franjas debidas posiblemente a una modulación del dopante, la emisión de 796 meV (figura 6.4.b) es más uniforme en la muestra con pequeñas variaciones locales en la intensidad de la señal.

Hemos realizado una serie de espectros de CL bajo las mismas condiciones de excitación en una zona fija y extensa de la muestra, pero aumentando progresivamente la temperatura. La CL fue excitada con un potencial acelerador de 20 kV. La figura 6.5 muestra los espectros de CL obtenidos desde 90 K hasta 160 K.

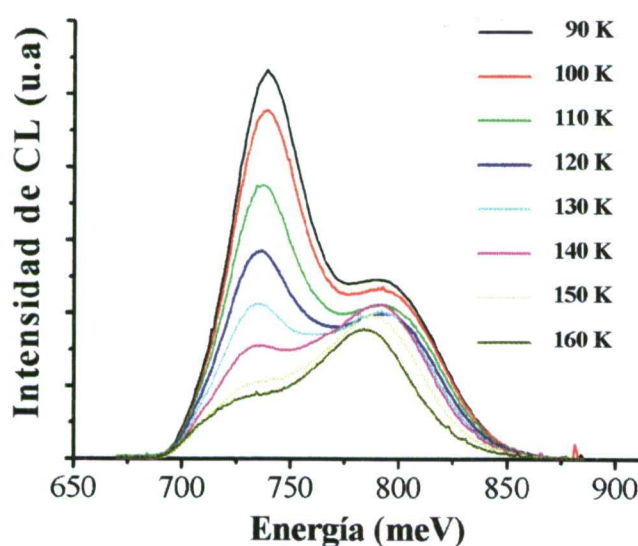


Figura 6.5: Dependencia con la temperatura de los espectros de CL representativos del GaSb:Te.

A 90 K aparece como banda de emisión dominante la banda debida al Te frente a la emisión fundamental del GaSb. Se observa un descenso de la intensidad de CL a medida que aumenta la temperatura siguiendo ambas bandas un comportamiento diferente. En efecto, un incremento de la temperatura favorece la reducción de la banda debida al Te mientras que la disminución de la intensidad de las otras emisiones, no es tan acusado, de manera que llegan a dominar por encima de los 140 K. El comportamiento de estas otras emisiones centradas en el intervalo de energía que comprende desde los 770 meV hasta los 800 meV es el mismo observado en otras muestras, por ejemplo el GaSb sin dopar.

Investigamos ahora las muestras de GaSb:Te sobre las que se ha difundido zinc de tres formas diferentes. Los perfiles de difusión del Zn se han obtenido mediante la técnica SIMS en cada una de las muestras y los datos obtenidos se presentan en la figura 6.6.

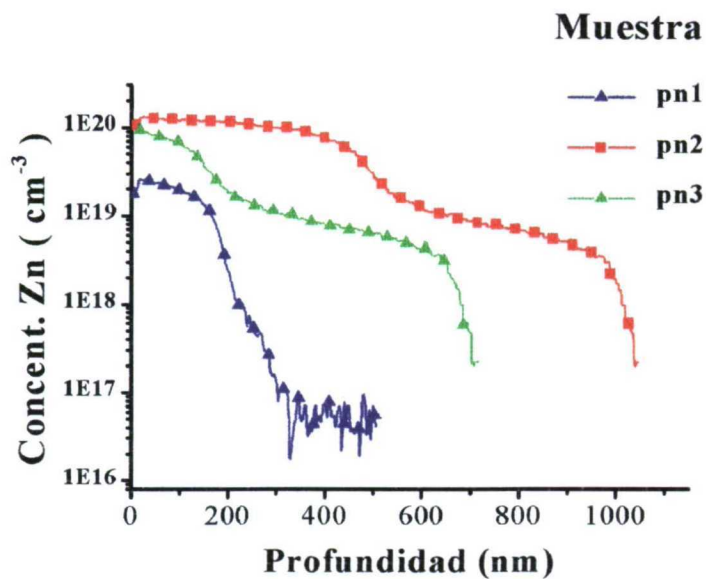


Figura 6.6: Perfiles de difusión del Zn obtenidos mediante SIMS en tres muestras de GaSb:Te.

De estos perfiles de difusión hemos de destacar la diferencia que existe entre el perfil medido en la muestra pn1 y las otras dos muestras, pn2 y pn3. Mientras que la muestra pn1 presenta un único escalón con concentración en superficie del orden de 10^{19} cm^{-3} , los otros dos perfiles de difusión, presentan dos escalones aunque a distinta profundidad de la superficie y con concentración en superficie del orden de 10^{20} cm^{-3} . La posición del segundo escalón en los perfiles pn2 y pn3 no es la misma, como cabría esperar, pues están difundidas de diferente forma. El segundo escalón de la muestra pn2 comienza a una profundidad de 550 nm mientras que el segundo escalón de la muestra pn3 comienza a una profundidad de 200 nm. La concentración de Zn indicada por este segundo escalón es del orden de 10^{19} cm^{-3} para ambos perfiles, tanto para la muestra pn2 como para la pn3.

Para investigar las capas difundidas con Zn utilizando la CL, hemos tenido que ir reduciendo significativamente la energía del haz incidente hasta valores que oscilan entre los 7 kV y los 15 kV a fin de que se genere la señal sólo en la capa difundida sin ninguna contribución del sustrato. Debido a que la energía del haz de electrones es baja, la señal de CL también se vio reducida considerablemente, y aunque nos permite realizar imágenes pancromáticas de la muestra así como espectros, no es lo suficientemente intensa como para realizar imágenes monocromáticas de CL.

Las imágenes de CL obtenidas en las muestras pn2 y pn3 y con una energía del haz incidente de 30 kV, tienen la misma apariencia que las imágenes adquiridas en la muestra sin difundir, es decir presentan las mismas estriaciones y defectos extensos que los mostrados en las figuras 6.4 (a) y (b). Las imágenes de CL adquiridas en la muestra pn1, incluso cuando reducimos el potencial acelerador, son completamente uniformes. Imágenes tomadas utilizando potenciales aceleradores del haz que oscilan entre los 7 kV y los 30 kV no presentan ninguna diferencia salvo algunos defectos estructurales, tales como arañazos en superficie o fronteras de grano. En la siguiente figura (figura 6.7) mostramos dos imágenes de CL de la muestra pn1, una de ellas adquirida a 25 kV y la otra a 10 kV.

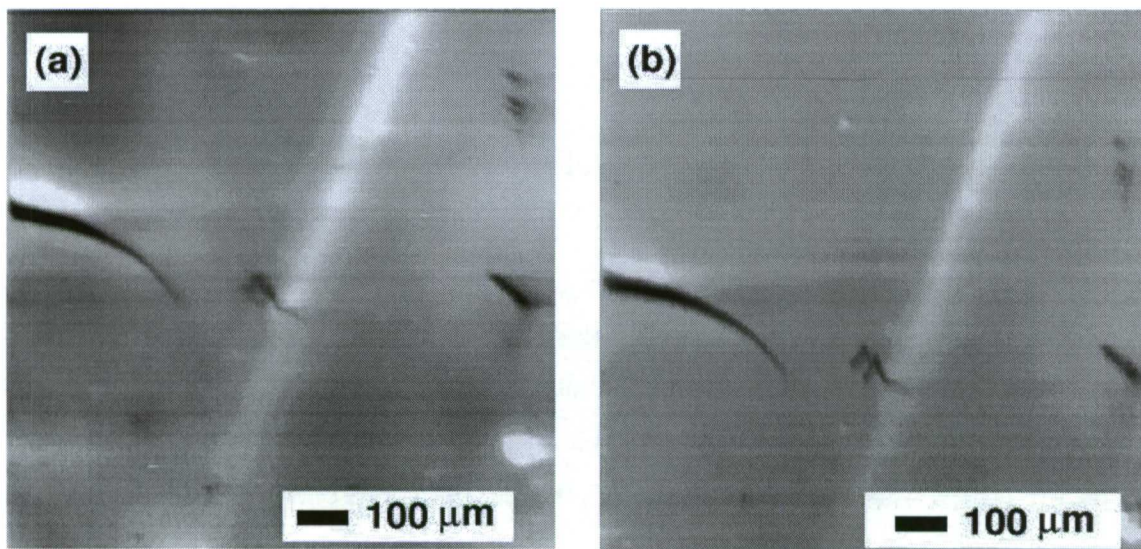


Figura 6.7: Imágenes de CL correspondientes a la muestra pn1, tomadas a diferentes potenciales. (a) Tomada a un potencial de 10 kV y (b) tomada a un potencial de 25 kV.

En la muestra pn2 las cosas son ligeramente diferentes. Cuando reducimos el potencial acelerador del haz de electrones a unos 7 kV observamos que las imágenes de CL correspondientes a la muestra pn2 se hacen muy uniformes y no aparecen las estriaciones antes mencionadas. La interacción del haz de electrones se produce básicamente en la capa donde se ha difundido el Zn. En la figura 6.8 mostramos una imagen de CL de la muestra pn2 adquirida bajo un potencial acelerador de 7 kV.

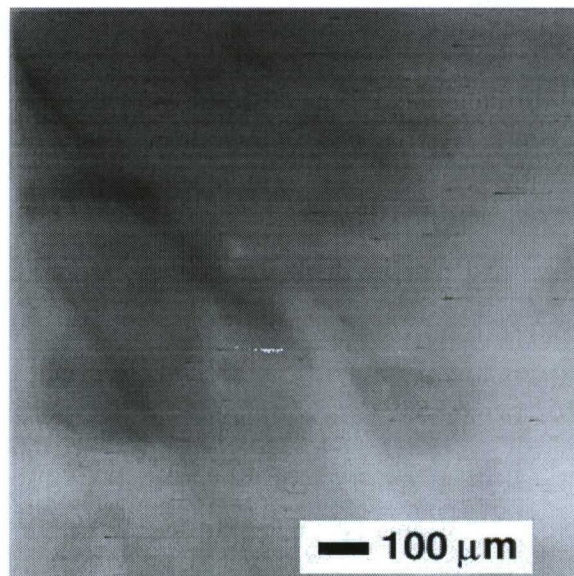


Figura 6.8: Imagen de CL adquirida a 7kV en la zona difundida de la muestra pn2.

Imágenes tomadas a mayor potencial, 15 kV, presentan el mismo aspecto de homogeneidad y en ningún caso muestran el sistema de líneas paralelas que presentaba el sustrato.

Por el contrario, las imágenes adquiridas en la unión pn3 sí que presentan diferencias dependiendo del potencial que estemos utilizando. En la figura 6.9 presentamos dos imágenes de CL adquiridas en la misma zona de la muestra pn3 pero a 7 kV la figura 6.9.(a) y a 15 kV la figura 6.9.(b). Como puede observarse, la figura 6.9.(a) presenta un contraste similar a la que mostraba la muestra pn2, uniformidad en las imágenes de CL. Por otro lado, cuando el potencial acelerador es suficientemente elevado (figura 6.9.(b)), las imágenes son similares a las que presentaba el sustrato (figura 6.1.a).

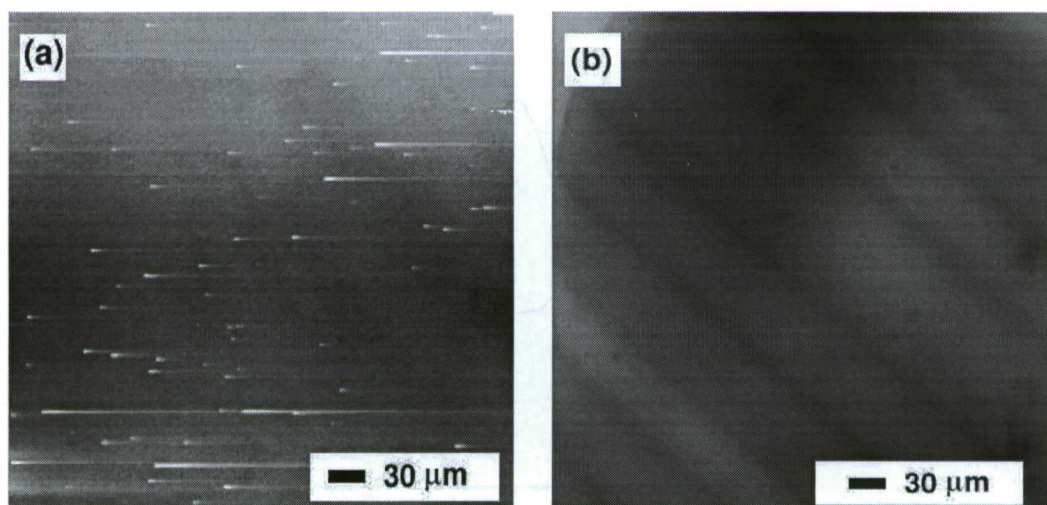


Figura 6.9: Imágenes de CL de la muestra pn3 a diferentes potenciales, (a) a 7 kV y (b) a 15 kV.

Hemos realizado espectros de CL en las tres muestras difundidas con Zn. El Zn es una impureza que crea un nivel aceptor en el GaSb muy próximo en energía al nivel que origina los defectos nativos del GaSb. La diferencia entre ambas transiciones es tan sólo de 7 meV a 4.2 K, ya que la transición desde la banda de conducción al nivel introducido por el Zn es de 770 meV¹⁶ y la transición desde la banda de conducción al nivel introducido por los defectos nativos es de 777 meV a una temperatura de 4.2 K. La cercanía de los niveles no nos permite discriminar entre ambas transiciones a la temperatura de 77 K, temperatura mínima que nos permite alcanzar nuestro sistema experimental.

Los espectros que hemos adquirido en las muestras difundidas presentan las mismas bandas de emisión que la muestra sustrato. Un rasgo que diferencia a las emisiones de una muestra respecto de las emisiones de otra es la intensidad relativa entre las transiciones detectadas. Dependiendo de la muestra investigada, se observa un dominio de una banda u otra. En la figura 6.10 mostramos tres espectros adquiridos todos ellos bajo las mismas condiciones de temperatura y de potencial sobre cada una de las muestras difundidas.

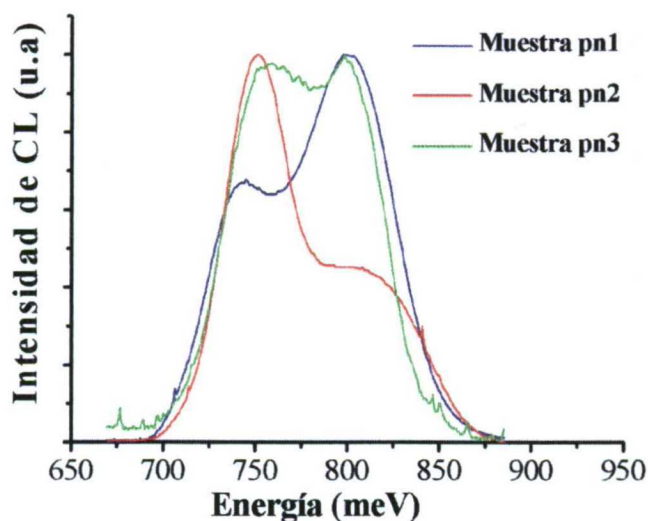


Figura 6.10: Espectros de CL adquiridos en cada una de las muestras difundidas a 10 kV y 100 K de temperatura.

Como se indicó en su momento, las condiciones de enfoque en la adquisición de espectros eran bastante críticas ya que podíamos favorecer una emisión frente a otras. Por eso uno de los factores que hemos tenido en cuenta para la adquisición de los espectros es la condición de enfoque del haz de electrones. Los espectros los hemos realizado con el haz enfocado.

Podemos observar que el espectro de la muestra pn2 presenta la emisión más intensa en 746 meV. En la muestra pn1 la emisión más intensa está centrada en 796 meV y corresponde a la transición banda-banda del GaSb. En la muestra pn3 las intensidades de ambas bandas son comparables. En todos los casos, si desenfocamos el haz de electrones y adquirimos espectros en cada una de las muestras, la banda dominante corresponde a la emisión centrada en 746 meV como ocurría en la muestra sustrato. En la figura 6.11 mostramos como ejemplo dos espectros adquiridos en la muestra pn2 uno de ellos enfocado y el otro desenfocando el haz.

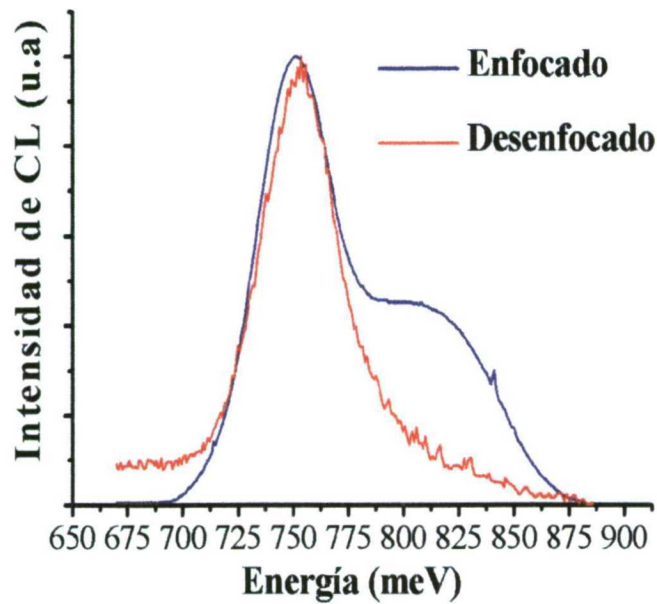


Figura 6.11: Espectros de CL tomados de la muestra pn2 bajo potencial de 10 kV y a temperatura de 100 K. Obsérvese el cambio del espectro al desenfocar el haz de electrones.

6.2 Caracterización de las uniones mediante microscopía y espectroscopía túnel.

Hemos estudiado mediante microscopía y espectroscopía túnel de barrido tanto la muestra de GaSb:Te como las difundidas con Zn. El estudio no sólo se limitó a analizar el sustrato y la zona difundida sino que también se analizó la sección transversal de las diferentes muestras difundidas. Es decir, se analizó la zona de difusión para complementar los datos de las medidas SIMS y poder determinar con resolución espacial el perfil del frente de difusión, cosa que no es alcanzable por la técnica SIMS. En la figura 6.12 mostramos con flechas las tres zonas de interés que hemos analizado.

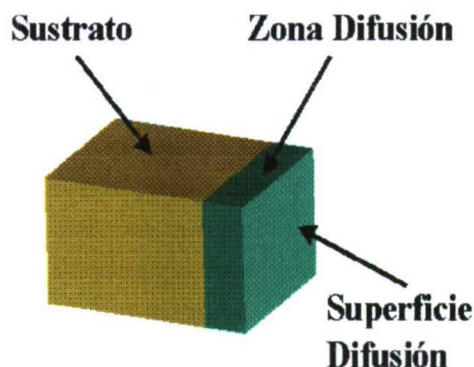


Figura 6.12: Zonas de interés en las muestras pn1, pn2 y pn3 que hemos analizado mediante la microscopía túnel de barrido.

Todas las muestras fueron examinadas en condiciones de alto vacío, $(2-4) \times 10^{-6}$ Torr, utilizando puntas de Pt-Ir cortadas o afiladas electroquímicamente. Antes de la observación mediante el STM, se limpiaron las muestras tal y como se indicó en apartados anteriores (véase por ejemplo el capítulo 3). El voltaje túnel está referido siempre a la muestra.

Las medidas de espectroscopía túnel (STS) se efectuaron en las mismas condiciones de alto vacío que las observaciones de topografía. Dichas medidas fueron realizadas con distintas puntas, cortadas o afiladas electroquímicamente, en diferentes posiciones de las muestras y variando las condiciones túnel. La reproducibilidad de los resultados obtenidos indica que los datos son representativos de cada una de las muestras.

La técnica de espectroscopía utilizada, CITS, proporciona imágenes de corriente de las muestras a distintos voltajes túnel. A partir de las imágenes de CITS pueden representarse las gráficas de conductancia diferencial normalizada, $(dI/dV)/(I/V)$, frente a voltaje túnel. Como se explicó en el capítulo dedicado a la descripción de las técnicas experimentales empleadas en este trabajo, dicho cociente es proporcional a la densidad de estados de la superficie de la muestra. Las curvas de conductancia diferencial normalizada extraídas de los ficheros CITS mostrados en esta sección representan el promedio de entre 15 y 25 curvas individuales. Los resultados obtenidos en las medidas de CITS fueron corroborados por los obtenidos en las curvas $I(V)$ estáticas realizadas como comprobación.

Como paso inicial, hemos realizado una caracterización de la muestra de control. Se trata únicamente del sustrato de GaSb dopado con Te sobre el que posteriormente se realizó las difusiones. Las imágenes de espectroscopía CITS realizadas presentan una gran uniformidad no observándose ningún contraste en ellas. Tampoco se pudieron apreciar variaciones en las imágenes al cambiar la zona de medida. Todas las imágenes resultaron ser uniformes con curvas de conductancia diferencial normalizada muy similares. En la figura 6.13.a mostramos una imagen de corriente túnel, donde podemos observar la superficie de la muestra. La rugosidad que presenta la imagen no es muy acentuada. Si tomamos un perfil de altura comprobamos que la rugosidad máxima es de unos 8 nm. La figura 6.13.b muestra una de las 44 imágenes de una CITS, en la que se observa la uniformidad que indicábamos anteriormente.

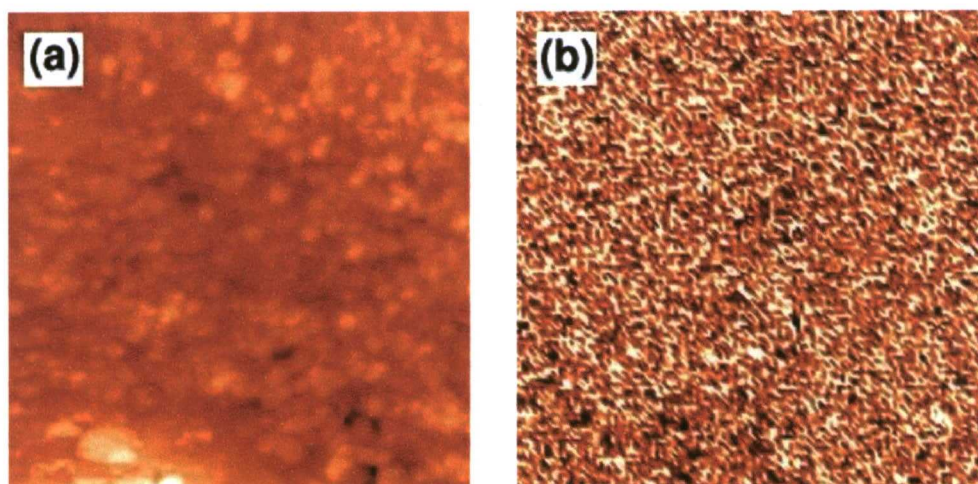


Figura 6.13: Imágenes de STM de la superficie de GaSb dopado con Te. (a) Imagen de topografía de un área de $500 \times 500 \text{ nm}^2$, $V_t = 0.75 \text{ V}$, $I_t = 0.5 \text{ nA}$. (b) Imagen de CITS obtenida a 1 V .

Las curvas de conductancia diferencial normalizada adquiridas tanto partiendo de las imágenes de CITS como de curvas I/V estáticas son similares, muestran un valor del intervalo prohibido de energía en superficie de 0.5 eV. Este valor en superficie es inferior al que posee el material masivo, que como indicamos en las medidas de catodoluminiscencia, era de 0.8 eV aproximadamente. En la figura 6.14 se muestra una curva representativa de conductancia diferencial normalizada ($dI/dV)/(I/V)$).

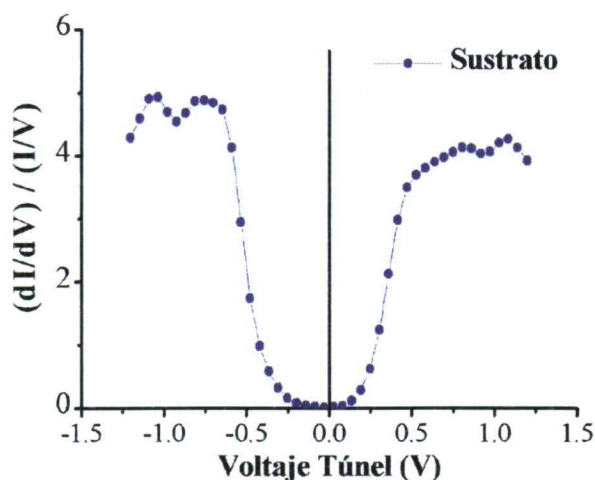


Figura 6.14: Curva de conductancia diferencial normalizada en función del voltaje túnel obtenida en la muestra de GaSb:Te. Cada curva representa el promedio de aproximadamente 20 curvas individuales.

La asimetría de la curva con respecto a la línea de voltaje cero, correspondiente a la posición del nivel de Fermi, nos indica el tipo de conductividad que presenta. En este caso se presenta un desplazamiento de la curva hacia voltajes negativos quedando la parte de la curva correspondiente a voltajes positivos más cerca del nivel cero. Esto nos indica que la conducción es de tipo n. En las muestras de GaSb sin dopar la asimetría observable era contraria indicando una conducción tipo p como se indicó en su momento. Este resultado nos indica que el tipo de conductividad del material masivo se mantiene en la superficie. Son varios los trabajos^{124,125,126} en los que se indica que el Te actúa como un dador en el GaSb induciendo un cambio de tipo de conductividad hacia tipo n. En todos ellos observamos como un progresivo dopado con Te de las muestras de GaSb producen un cambio de conductividad pasando de tipo p a tipo n. Las medidas de concentración de portadores y de tipo de conductividad se han llevado a cabo en todos los casos mediante medidas Hall. Algunas de estas medidas, como las tomadas por V. Sestáková et al.^{124, 125} se utilizan como comprobación de los cálculos teóricos.

Pasamos ahora al análisis de las muestras difundidas. Si observamos los perfiles de difusión de las tres muestras, medidos mediante la técnica SIMS (ver figura 6.6), podremos

advertir que no todas las muestras presentan la misma concentración de zinc en la superficie difundida. Mientras que la muestras pn2 y pn3 sí que la presentan, la muestra a la que llamamos pn1 presenta una concentración de átomos de Zn en superficie inferior en un orden de magnitud. Además, esta concentración coincide con la concentración de los segundos escalones de difusión que observamos en las muestras pn2 y pn3. Vamos a analizar los efectos de los átomos de Zn en función de la concentración. Para ello partimos de la muestra pn1.

Hemos realizado sobre la muestra pn1 estudios de espectroscopía CITS así como curvas I/V estáticas sobre la superficie difundida. Las imágenes de topografía nos muestran que existen una pequeñas cavidades en la superficie. En la figura 6.15 mostramos una imagen de STM topográfica de una zona con estas cavidades. En ella hemos obtenido un perfil para determinar la profundidad de estas cavidades.

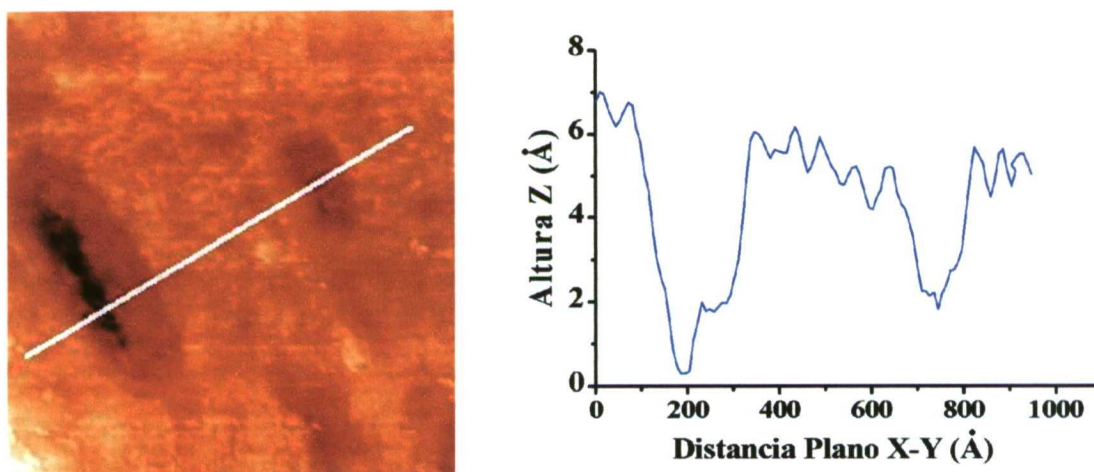


Figura 6.15: Imagen de STM mostrando la topografía de la superficie difundida de la muestra pn1, junto con el perfil de topografía obtenido a lo largo de la línea indicada en la micrografía. Las condiciones túnel son $I_t = 0.5 \text{ nA}$ y $V_t = 0.9 \text{ V}$.

Los resultados obtenidos de CITS en estas zonas no revelan un comportamiento diferente de estas cavidades con respecto al resto del material. Las imágenes de CITS son completamente uniformes como puede comprobarse en las siguientes imágenes. En la figura 6.16 presentamos algunas imágenes de CITS correspondientes al estudio llevado a cabo en la zona anterior.

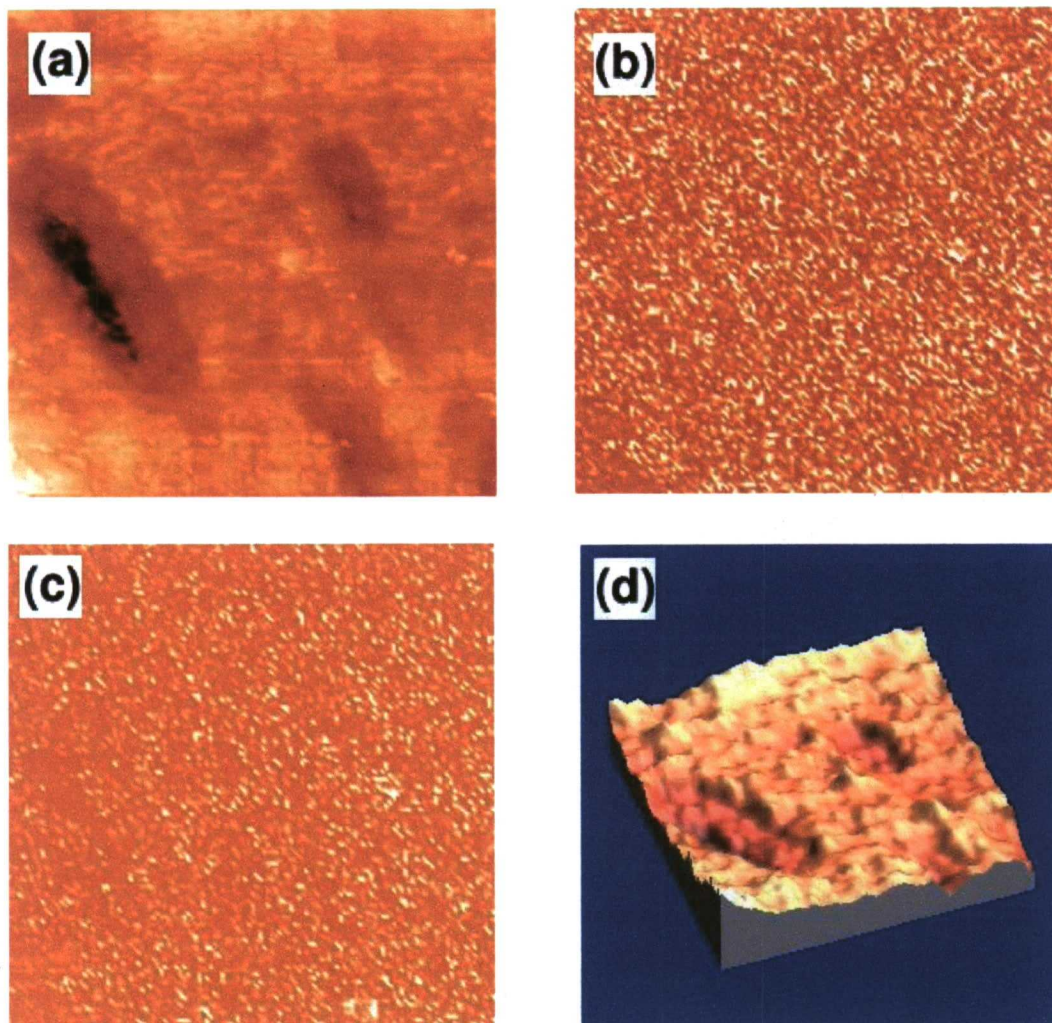


Figura 6.16: Micrografías de STM de la superficie difundida de la muestra pn1. (a) Imagen de topografía de una zona donde se aprecian las cavidades $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$, $V_t = 0.9 \text{ V}$, $I_t = 0.5 \text{ nA}$. (b-c) Imágenes de CITS obtenidas a $+1 \text{ V}$ (b) y -0.63 V (c). (d) Imagen en 3-D de la topografía de la figura (a) para observar con mayor detalle la rugosidad superficial ($1000 \times 1000 \text{ nm}^2$).

Las curvas de conductancia diferencial normalizada adquiridas a partir de las CITS y corroboradas con curvas estáticas, indican que el valor del intervalo de energía prohibido en la superficie difundida se ha reducido a valores de $0.2 - 0.3 \text{ eV}$. Además podemos observar como el tipo de conductividad tipo n ya no es tan claro. El nivel de Fermi se ha movido al centro del intervalo de energía prohibido, quedando la curva de $((dI/dV)/(I/V))$ simétrica respecto de valor de voltaje cero. En la figura 6.17 mostramos una curva de conductancia diferencial normalizada típica adquirida a partir de los estudios de CITS.

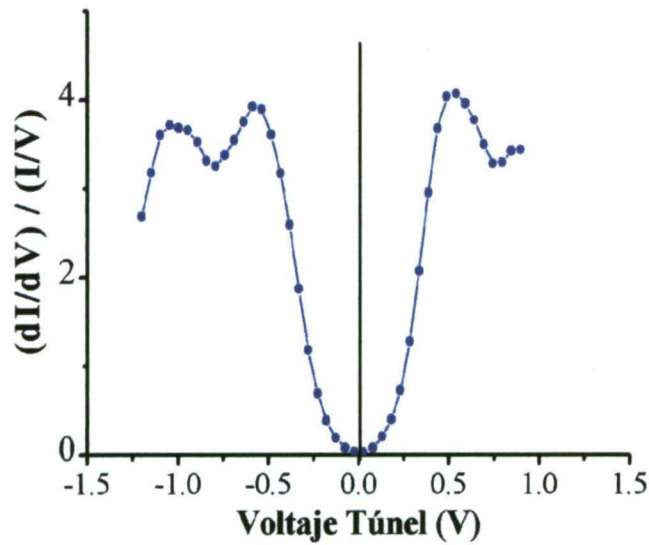


Figura 6.17: Curva de conductancia diferencial normalizada adquirida en la superficie difundida de la muestra pn1. Esta curva representa el promedio de aproximadamente 30 curvas individuales.

Si analizamos la zona no difundida de la muestra, los resultados son análogos a los obtenidos en la muestra de control. Las curvas de conductancia diferencial normalizada, presentan un intervalo de energía prohibida de 0.5 - 0.6 eV, similar al que presenta la muestra de control, aunque ligeramente superior (ver figura 6.18).

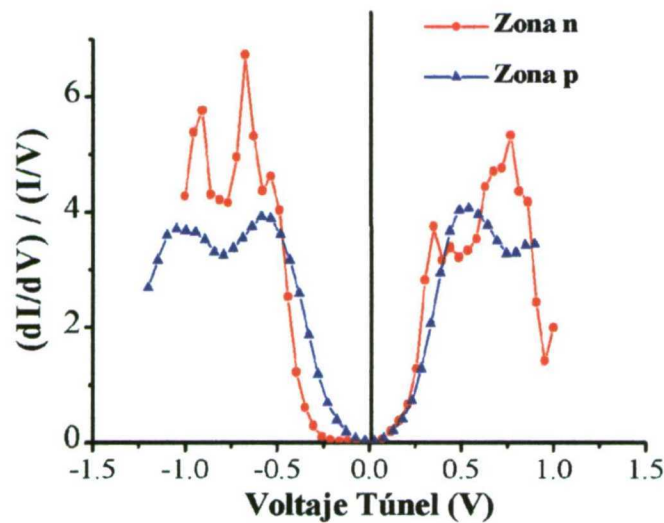


Figura 6.18: Curvas de conductancia diferencial normalizada adquiridas en la zona difundida (zona p) y no difundida (zona n) de la muestra pn1.

La muestra pn2 es la que presenta un perfil de difusión más profundo. Al igual que hicimos con la muestra pn1 hemos analizado tanto la superficie difundida como la superficie del sustrato para observar si se ha producido alguna modificación importante en éste y para determinar las propiedades superficiales de aquélla. En la figura 6.19 mostramos una imagen STM de topografía típica de la superficie difundida. La rugosidad de la superficie aunque muy abundante no es muy pronunciada ya que la altura media está en los 10 nm aproximadamente.

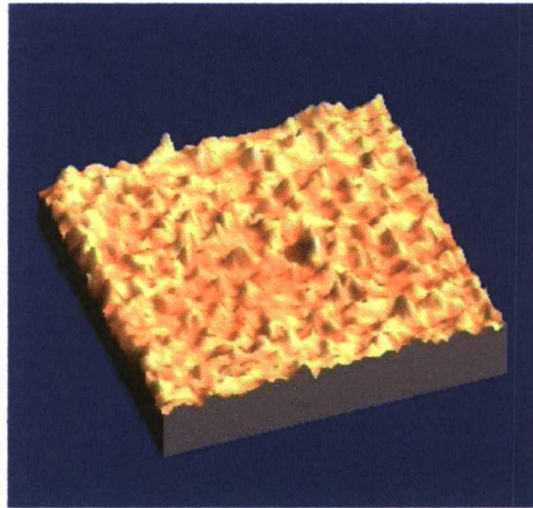


Figura 6.19: Imagen topográfica de STM en representación 3D de la superficie difundida de la muestra pn2, $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$, $I_t = 0.8 \text{ nA}$, $V_t = 0.75 \text{ V}$.

En ninguna de las imágenes adquiridas hemos podido observar las cavidades que observamos en la muestra pn1.

Las imágenes de CITS presentan un aspecto completamente uniforme sin ninguna variación en el contraste. Todas las imágenes adquiridas presentan el mismo aspecto. En la figura 6.20 mostramos unas micrografías obtenidas de una CITS donde podemos observar esta uniformidad para todos los voltajes.

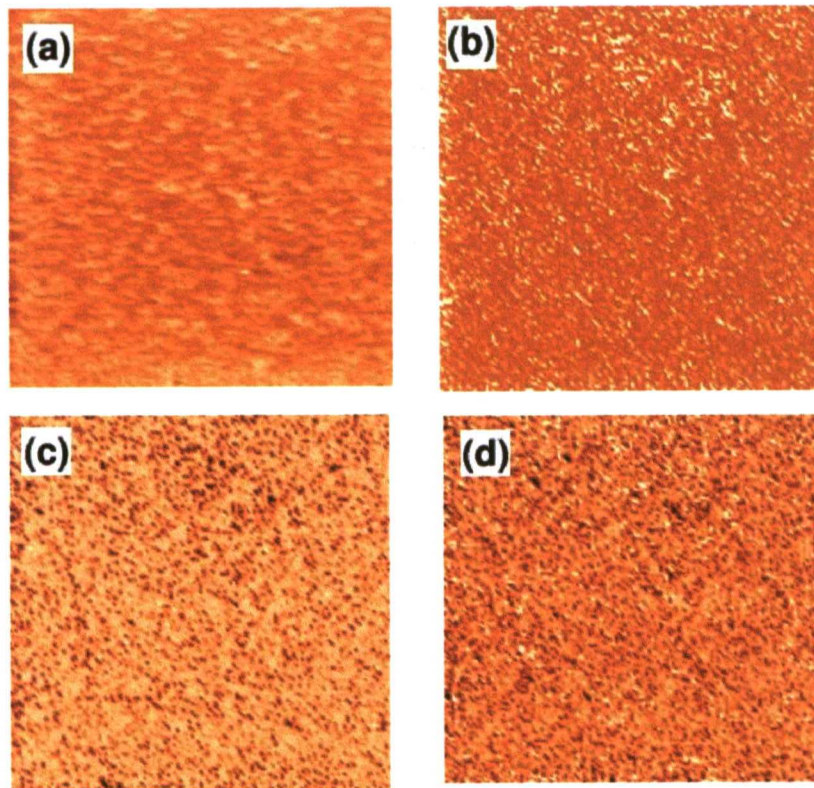


Figura 6.20: Imágenes de STM de la superficie difundida de la muestra pn2. (a) Imagen de topografía de un área de $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$, $V_t = 0.75 \text{ V}$, $I_t = 0.8 \text{ nA}$. (b-d) Imágenes de CITS obtenidas a $+0.34 \text{ V}$ (b) -0.5 V (c), y (d) -0.8 V .

En la figura 6.21 mostramos una curva de conductancia diferencial normalizada adquirida en la superficie difundida de la muestra pn2. Esta curva es representativa de todas las que podemos observar. Ha sido adquirida a partir de las imágenes de CITS y corroborada con curvas I/V estáticas. Como puede observarse, presenta un marcado carácter metálico ya que el valor del intervalo de energía prohibido es muy pequeño, y además presenta asimismo una marcada conductividad tipo p ya que la parte correspondiente a voltajes negativos está más cerca del nivel de Fermi, representado por la línea de voltaje cero.

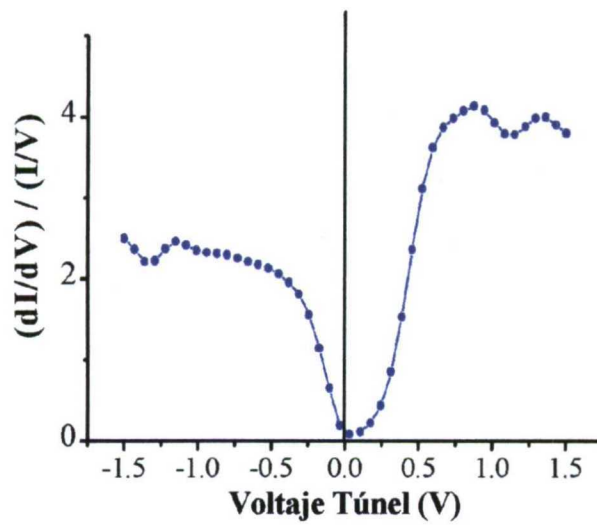


Figura 6.21: Curva de conductancia diferencial normalizada adquirida en la superficie difundida de la muestra pn2. Esta curva representa el promedio de aproximadamente 25 curvas individuales.

Por el contrario, las curvas de $((dI/dV)/(I/V))$ adquiridas en la superficie contraria a la difusión y correspondiente al sustrato, presentan la misma forma que las que se obtuvieron en las investigaciones llevadas a cabo en la muestra sustrato de referencia. En la figura 6.22 mostramos una curva representativa de conductancia diferencial normalizada adquirida sobre el sustrato de la muestra pn2.

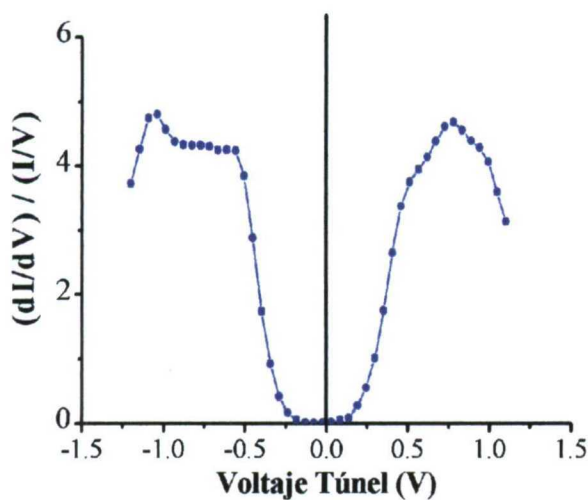


Figura 6.22: Curva de conductancia diferencial normalizada adquirida en la zona no difundida de la muestra pn2. Esta curva representa el promedio de aproximadamente 25 curvas individuales.

Asimismo, hemos investigado mediante espectroscopía túnel las superficies difundida y no difundida de la muestra pn3. Los resultados son los que mostramos a continuación. En primer lugar destacamos que la rugosidad de la superficie no es como la de las otras muestras. Aunque en algunas zonas la superficie presenta la corrugación observada en las muestras pn1 y pn2 (ver figura 6.23.b), en otras zonas esta corrugación es sustituida por una serie de surcos como los que podemos ver en la figura 6.23.a.

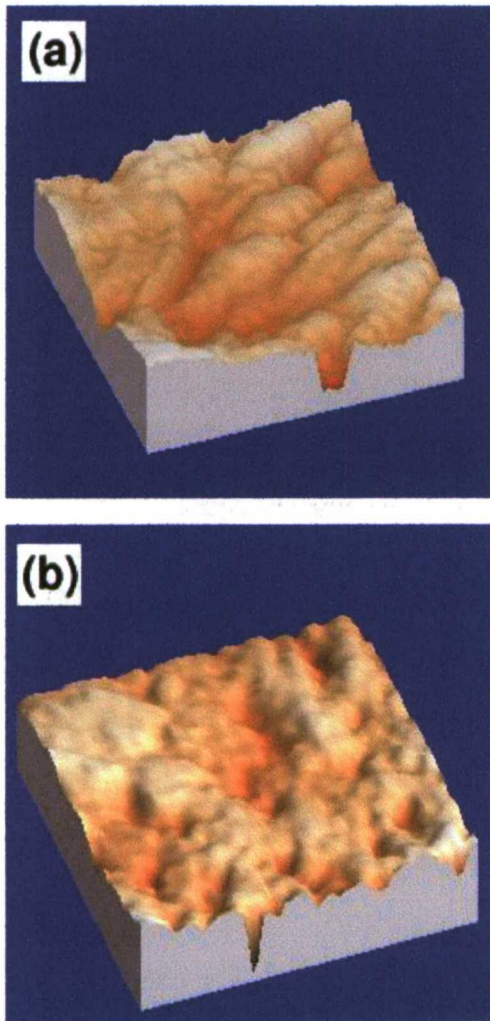


Figura 6.23: Imágenes de STM de la superficie de la muestra pn3. (a) Imagen $500 \times 500 \text{ nm}^2$, $I_t = 0.8 \text{ nA}$, $V_t = -0.9 \text{ V}$, $\Delta z = 10 \text{ nm}$. (b) Imagen $500 \times 500 \text{ nm}^2$, $I_t = 0.8 \text{ nA}$, $V_t = -0.9 \text{ V}$, $\Delta z = 13.3 \text{ nm}$.

La altura media de estas imágenes es del orden de unos 10 nm. Este valor es algo superior a la altura media de las otras muestras.

En este caso las imágenes de CITS sí que presentan variaciones en el contraste aunque depende de la zona que estemos observando. En la figura 6.24 mostramos el resultado de una CITS donde se observan variaciones en el contraste.

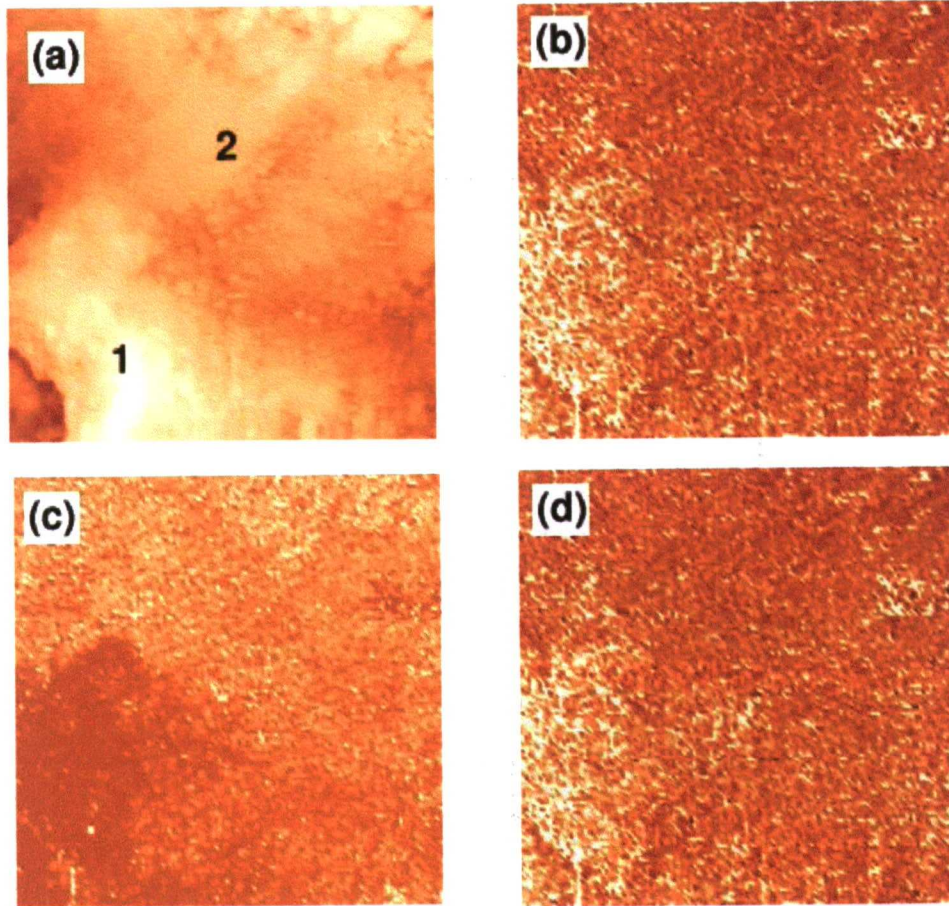


Figura 6.24: Imágenes de STM de la superficie difundida de la muestra pn3. (a) Imagen de la topografía. $500 \times 500 \text{ nm}^2$, $I_t = 0.8 \text{ nA}$, $V_t = 0.9 \text{ V}$. (b-d) Imágenes de CITS obtenidas a $+1.29 \text{ V}$ (b), -0.24 V (c) y -1.29 V (d).

Las curvas de conductancia diferencial normalizada adquiridas en las zonas marcadas en la imagen de topografía 6.24.a como regiones 1 y 2, son diferentes, poniendo de relieve la diferencia entre estas dos zonas. En la figura 6.25 representamos las curvas adquiridas en cada una de estas zonas y que corresponden al promedio de 30 curvas individuales.

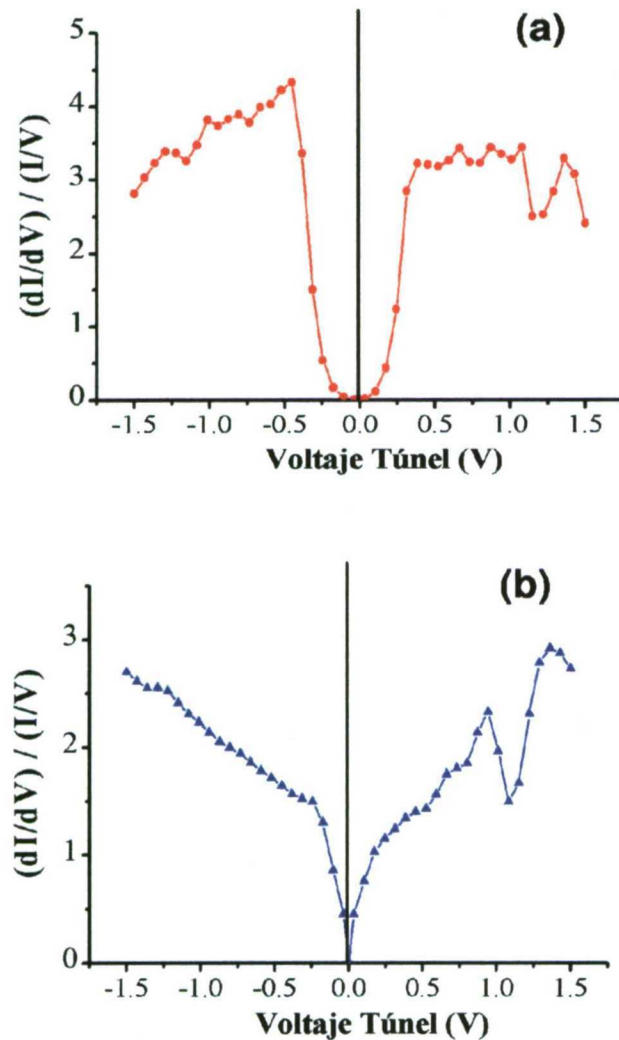


Figura 6.25: Curvas de conductancia diferencial normalizada adquiridas en las posiciones 1 (a) y 2 (b) marcadas en la imagen de topografía de la figura 6.24.

A la vista de estas dos gráficas diremos que la posición 2 presenta un marcado carácter metálico frente a la posición 1 que presenta un carácter más semiconductor, con un valor del intervalo de energía prohibido del orden de 0.2 - 0.3 eV.

La espectroscopía túnel realizada sobre la superficie sin difundir es completamente análoga a la mostrada por los sustratos de las otras muestras. Así las imágenes de CITS no proporcionan información de las variaciones locales de conductividad ya que son completamente uniformes. Las curvas de $((dI/dV)/(I/V))$ presentan el mismo aspecto que el

resto de curvas tomadas en los otros sustratos, es decir un valor del intervalo prohibido de energía del orden de 0.5 eV. En la figura 6.26 mostramos una curva adquirida sobre este sustrato que consideramos representativa y que corresponde con un promedio de unas 25 curvas individuales. Obsérvese como el tipo de conductividad tipo n mostrada por el sustrato no ha cambiado.

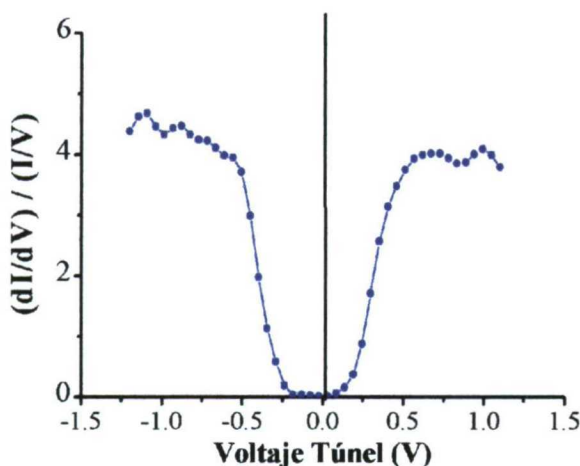


Figura 6.26: Curva de conductancia diferencial normalizada adquirida en la superficie no difundida de la muestra pn3.

La técnica SIMS es una técnica altamente sensible para detectar elementos, pero su límite de resolución lateral es del orden de las 100 μm típicamente, aunque pueden alcanzarse resoluciones laterales del orden de la micra bajo condiciones muy favorables. La baja resolución lateral así como su carácter destructivo no la hacen viable para determinadas aplicaciones en el caso de estar trabajando con heteroestructuras. En este contexto, hemos intentado utilizar la técnica STM, como complementaria a la técnica SIMS y no como sustitutiva, para determinar con resolución nanométrica, la forma del frente de difusión. Existen numerosos trabajos ^{127, 128, 129}, en los que se utiliza la microscopía túnel para visualizar los perfiles de uniones p-n.

Con el objeto de estudiar mediante STM y STS es frente de difusión, hemos obtenido una sección transversal de la muestra pn2, de manera que podemos barrer con la punta tanto la zona p como la zona n. Con ayuda del SEM hemos posicionado la punta de STM

aproximadamente en la frontera entre la zona p y la zona n, situada a unos 1000 nm de la superficie de acuerdo con los datos del análisis SIMS. En las siguientes imágenes (figura 6.27) mostramos micrografías de CITS realizadas en una región de la unión p-n, que incluye el frente de difusión y la zona n.

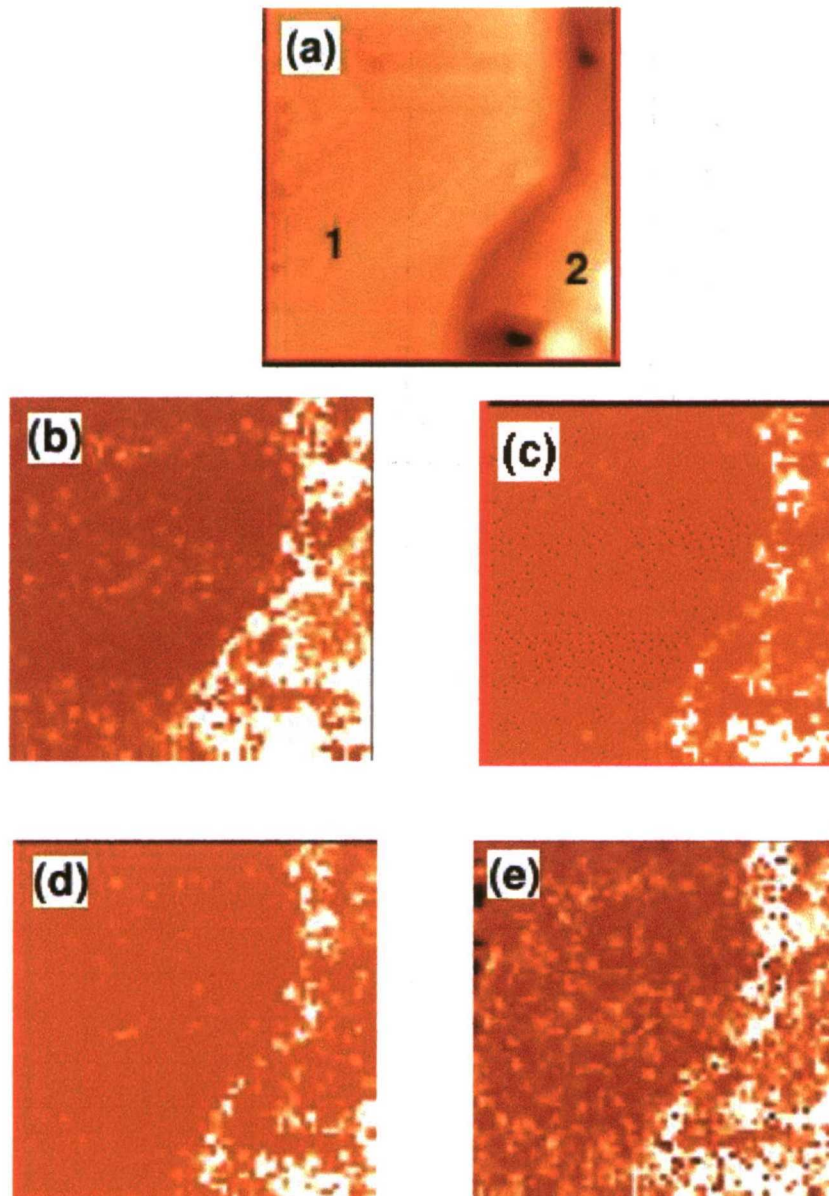


Figura 6.27: Micrografías STM de la región de la unión pn. (a) Imagen de topografía $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$, $I_t = 0.5 \text{ nA}$, $V_t = +0.75 \text{ V}$. (b-e) Imágenes de CITS obtenidas a -0.7 V (b), -0.31 V (c), $+0.24 \text{ V}$ (d) y $+0.7 \text{ V}$ (e).

Las imágenes de CITS nos proporcionan información adicional sobre las propiedades electrónicas locales y sobre la distribución espacial del borde de la unión con resolución a nivel submicrométrico. Las imágenes de la unión investigada (figura 6.27) muestran un frente de difusión curvado, mientras que a mayores aumentos, la frontera se observa más lineal. Las curvas de conductancia diferencial normalizada adquiridas en la zona más brillante de las imágenes anteriores, situada a la derecha y marcada como zona 2, y en la zona de la izquierda, marcada como zona 1, presentan un comportamiento diferente. En la figura 6.28 mostramos una curva característica de cada una de las zonas.

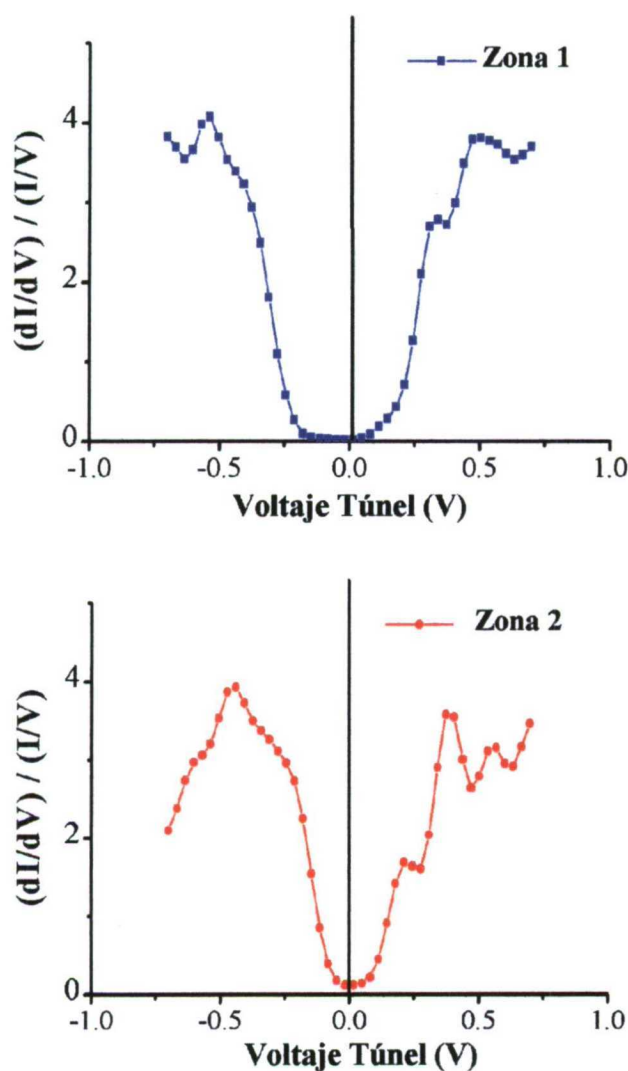


Figura 6.28: Curvas de conductancia diferencial normalizada en función del voltaje de túnel obtenidas en las posiciones indicadas en la figura 6.27 (a).

Como puede comprobarse en las figuras anteriores, la posición marcada como 1 en la figura 6.27.a, presenta una conductividad de tipo n y un valor del intervalo de energía prohibido del orden de 0.4 - 0.5 eV, mientras que la posición 2 presenta un comportamiento en la conductividad de tipo p, con un valor del intervalo de energía prohibido del orden de 0.1 - 0.2 eV.

6.3 Discusión de resultados.

En este capítulo hemos analizado la difusión del zinc en un sustrato de GaSb:Te tipo n con la idea de formar uniones p-n. Las investigaciones de CL llevadas a cabo en el sustrato nos indican que existen fluctuaciones en la distribución espacial del dopante, detectadas mediante las imágenes pancromáticas de CL. Estas fluctuaciones del dopante, observadas por otros investigadores ¹²² como se indicó anteriormente, aparecen en las imágenes de CL como bandas de contraste oscuro que recorren toda la imagen (véase figura 6.4). El Te como dopante introduce en el GaSb un nivel dador relativamente poco profundo con una energía de ionización del orden de 50 meV de acuerdo con el modelo de átomo hidrogenoide. La energía de ionización es del orden de 50 meV. Las transiciones radiativas electrónicas que involucran a este nivel son transiciones dador-banda de valencia con energías de 746 meV, observable en los espectros de CL que hemos presentado aquí. Por ejemplo véase la figura 6.2. La alta eficiencia de CL de estas muestras nos ha permitido obtener imágenes monocromáticas con las emisiones de 746 meV, 770 meV y 796 meV. En las imágenes obtenidas a partir de la emisión de 746 meV ha sido posible observar las fluctuaciones en la intensidad de CL correspondientes a las estriaciones citadas anteriormente. Ésto confirma la idea de que dicho contraste se debe a fluctuaciones del dopante ya que como hemos indicado anteriormente la emisión centrada en 746 meV tiene su origen en el Te. Los puntos de contraste oscuro observados en las imágenes también tienen su origen en el Te y son debidos a la posible precipitación de éste en algún tipo de complejo que bien pudiera involucrar al Ga o al Sb o una posible decoración de dislocaciones.

El tiempo de vida medio en cada nivel, junto con el valor de la sección eficaz de captura, son responsables de que la intensidad relativa de las bandas de emisión se vean afectadas con las condiciones de excitación de la muestra. Así cuando desenfocamos el haz de electrones la densidad de excitación se ve reducida considerablemente ya que el volumen de generación es mayor. Los niveles donadores no se saturan y por tanto las recombinaciones se llevan a cabo a través de estos niveles. Cuando estamos en condiciones de haz enfocado, la densidad de excitación es mayor ya que el volumen de generación es más pequeño. Los niveles donadores se llenan por completo por lo que los portadores situados en la la banda de conducción se recombinan directamente con los huecos de la banda de valencia favoreciéndose por tanto las transiciones banda de conducción-banda de valencia y como consecuencia esta emisión es más intensa. La recombinación asociada al Te y que hemos relacionado con un nivel dador, es bastante dependiente de la temperatura. Las series de espectros realizadas con la temperatura así lo indican. Se observa, por ejemplo, a partir de la figura 6.5, que el bloqueo térmico de la transición asociada al Te es más rápido e intenso que el bloqueo de la transición banda-banda y de la transición asociada a los defectos nativos. La intensidad de la banda de 746 meV decrece monótonamente a medida que aumentamos la temperatura y de una manera más rápida que el resto de transiciones.

La concentración máxima de Zn en la superficie del GaSb en nuestras muestras, determinada a partir de la técnica SIMS es del orden de $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Este valor es próximo a la solubilidad del GaSb:Zn a 500 °C ($1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) publicado por DaCunha et al.¹³⁰. El hecho de que la superficie pueda ser saturada es muy importante para la reproducibilidad de los procesos de formación de la capa p. En general, el espesor de la capa p depende de la concentración en superficie, de la temperatura y del tiempo de difusión.

El perfil de SIMS de la muestra pn1 presenta una capa difundida de un espesor de unos 250 nm con una concentración relativamente baja de Zn (entre $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) seguido por un frente de difusión bastante pronunciado. Esta forma de perfil de difusión se puede explicar a partir del mecanismo intersticial-sustitucional, mecanismo usualmente admitido para la difusión del Zn en materiales III-V¹³¹. Este modelo parte de la idea de que el Zn colocado en posición intersticial reacciona con una vacante del elemento del grupo III

formando un aceptor sustitucional de Zn. Los perfiles de difusión generados por este mecanismo pueden ajustarse a partir de la ley de Fick, pero en algunos compuestos III-V como puede ser el GaSb se obtiene un perfil anómalo no ajustable por esta ley. Una posible explicación para este perfil anómalo tiene su origen en la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración inicial de Zn que se difunde en la muestra ¹³². La forma anómala que presentan los perfiles de difusión en las muestras pn2 y pn3 ya han sido observados anteriormente en uniones fabricadas por difusión para la construcción de células solares basadas en GaSb ¹³³. Estos perfiles de difusión consisten generalmente de 4 partes: (i) una parte consistente en un primer plateau con una concentración de Zn similar a la que existe en la superficie, (ii) un escalón, (iii) un segundo plateau con una concentración en el dopante significativamente inferior al primero y (iv) un segundo escalón que constituye el frente de difusión. Estos perfiles no se pueden explicar por el mecanismo de difusión intersticial-sustitucional, que se suele utilizar para la difusión de Zn en materiales III-V. Se han planteado dos modificaciones diferentes al mecanismo intersticial-sustitucional que parecen explicar bastante bien la aparición de este escalón en los perfiles de difusión. Aunque estas modificaciones se han planteado para el caso de la difusión de Zn en GaAs ^{134,135}, parece razonable suponer que los mecanismos de difusión del Zn en GaAs son similares a los que tienen lugar en la difusión de Zn en el GaSb. Reynolds et al. ¹³³ en su modelo modificado proponen que el doble perfil es debido a la existencia de dos especies diferentes de Zn que se difunden, las cuales dominan la una sobre la otra en diferentes localizaciones dentro de la zona difundida dependiendo de la posición del nivel de Fermi.

En el modelo intersticial-sustitucional, los átomos de Zn ocupan la subred de Ga como un aceptor poco profundo (Zn_S^{-1}), mientras que los átomos de Zn intersticiales se consideran como dadores simples o doblemente ionizados (Zn_i^{+1} o Zn_i^{+2}). Reynolds supone que el Zn_i^{+2} produce un nivel dador profundo. Los intersticiales Zn_i^{+2} también serían un nivel dador profundo pero más cerca del centro del intervalo prohibido de energía. El Zn_i^{+2} se forma en la superficie y domina los procesos de difusión en la región superficial altamente dopada, presentando el coeficiente de difusión una dependencia cuadrática con la concentración. En las regiones menos dopadas, cerca del frente de difusión, el nivel de Fermi

se movería hacia el centro del gap y favorecería la mayor movilidad de los átomos Zn_i^{+1} llevándonos a una dependencia del coeficiente de difusión proporcional a la concentración.

Todas las imágenes de CL adquiridas salvo las de la muestra pn1, presentan las estriaciones típicas de fluctuación del dopante. La muestra pn1 presenta en las imágenes de CL una mayor uniformidad llegando incluso a la desaparición de este contraste en las micrografías. La posible explicación en la desaparición de estas fluctuaciones hay que buscarla en el proceso de difusión. La difusión llevada a cabo en la muestra pn1 fue realizada a una temperatura de unos 650 °C, temperatura suficientemente elevada como para que se produzca un pequeño recocido que haga la muestra más homogénea. Los espectros de CL adquiridos en la muestra pn1 parecen que así lo confirman ya que la banda asociada al Te y centrada en 746 meV se ve reducida en la muestra pn1. Dutta et al., han estudiado muestras de GaSb en las que se había difundido Te a 500 °C y durante diferentes tiempos. En las muestras difundidas durante 24 horas no se detectaba la emisión de 746 meV. Una posible explicación aportada es la formación de precipitados de tipo Ga_2Te_3 que neutralice eléctricamente al telurio. Estos mismos precipitados pueden ser los que nosotros vemos en las imágenes como puntos oscuros, ya que son similares a los que presenta Dutta et al.

Los resultados obtenidos mediante STM y STS nos permiten estudiar el comportamiento electrónico superficial de las uniones de GaSb y además nos permiten justificar experimentalmente el modelo de difusión de Zn en GaSb expuesto por Reynolds. Las curvas de conductancia diferencial normalizada han sido adquiridas sobre las superficies difundidas de cada una de las muestras y sobre la superficie del sustrato. Respecto a los resultados alcanzados al analizar los sustratos, diremos que los procesos de difusión no afectan para nada a su estructura electrónica. Esta se mantiene inalterable mostrando el mismo tipo de conductividad en superficie (tipo n) y el mismo valor del intervalo de energía prohibida en superficie (del orden de 0.5 eV). En la superficie donde se ha llevado a cabo la difusión de Zn se observan diferencias de unas muestras a otras. La muestra pn1 presenta, según los resultados de SIMS, una concentración de Zn en superficie de 10^{19} cm^{-3} . El tipo de conductividad observado a partir de los resultados de STM es ligeramente tipo p y el valor del intervalo prohibido de energía en superficie es considerablemente inferior al del sustrato

(entre 0.2 y 0.3 eV). En la muestra pn2 y pn3 donde la concentración superficial es del orden de 1.5×10^{20} at./cm³ , el tipo de conductividad pasa a ser claramente tipo p y el intervalo de energía prohibido pasa a tener un valor comprendido entre los 0.1 eV y los 0.2 eV. La alta concentración de átomos de Zn en superficie constituye una capa cuasi-metálica, como queda de manifiesto en la pequeña anchura de la curva de conductancia diferencial normalizada en torno al valor de voltaje 0V.

Las muestras pn1 y pn2 presentan una alta homogeneidad en las propiedades electrónicas de la capa difundida, de ahí que las imágenes de CITS aparezcan sin ningún tipo de contraste. La muestra pn3 sí que presenta en ciertas regiones un ligero contraste. Éste puede estar debido a una falta de homogeneidad en la difusión o bien pudiera estar relacionado con un daño superficial producido por algún tipo de tratamiento posterior a la difusión y que haya eliminado el primer plateau observado en el perfil de difusión. Téngase en cuenta que éste tenía un espesor de alrededor de unos 300 nm. En estas regiones donde observamos contraste en las imágenes de CITS (véase zona 1 de la figura 6.24.a) las curvas de conductancia diferencial normalizada presentan el mismo aspecto que las mostradas por la superficie difundida de la muestra pn1. Recuérdese que la concentración de Zn en superficie de la muestra pn1 es idéntica a la concentración mostrada por el segundo plateau del perfil de difusión de las muestras pn2 y pn3. Todas las demás micrografías de CITS adquiridas en las muestras pn1 y pn2 así como las adquiridas en determinadas regiones de la muestra pn3 no presentan contraste lo que indica la gran uniformidad de la difusión. Los análisis de SIMS no pueden detectar la uniformidad para áreas más pequeñas de 1 μ m en el mejor de los casos y es aquí donde la espectroscopía túnel (CITS) se revela como una herramienta muy útil para establecer mapas con resolución lateral del orden de los 10 nm (en nuestro caso).

En este trabajo hemos obtenido la imagen de STM de una sección transversal donde se encuentra la unión p-n con una resolución lateral del orden de los 10 nanometros. La imagen de CITS muestra que el perfil de difusión tiene la profundidad determinada por SIMS. Además hemos podido detectar los dos plateaux de los perfiles de difusión a partir de las curvas de conductancia diferencial normalizada adquiridas en las diferentes regiones de la imagen de CITS y comparando éstas con las curvas adquiridas en todas las muestras.

La posición del nivel de Fermi en cada uno de los plateaux, medida en las curvas de conductancia diferencial normalizada, permite confirmar experimentalmente el modelo de difusión intersticial-sustitucional modificado de Zn en GaSb. El perfil de la unión investigada presenta una frontera bastante abrupta en las imágenes adquiridas a altos aumentos mientras que se observa una frontera del perfil más curvada cuando miramos a una mayor escala.

Capítulo 7

Conclusiones.

Se exponen a continuación las principales conclusiones que pueden extraerse de este trabajo de investigación.

Se ha llevado a cabo un estudio detallado de la catodoluminiscencia (CL) en el microscopio electrónico de barrido (SEM) del semiconductor binario GaSb dopado con elementos de la tabla periódica representativos de elementos de transición (Cr, Ru, V), elementos de transición interna o tierras raras (Er, Nd) e impurezas isoelectrónicas (In, Al). Además hemos investigado la difusión de un dopante como es el Zn en GaSb tipo n con vistas a la fabricación de uniones p-n basadas en GaSb. Los resultados de CL fueron completados con microanálisis de rayos X (EDX y WDX). Por otra parte, haciendo uso de un SEM combinado con un microscopio efecto túnel (STM), se ha llevado a cabo un estudio de la topografía y propiedades electrónicas de la superficie de alguna de las muestras anteriormente citadas mediante microscopía y espectroscopía túnel en el modo CITS. A partir de estos estudios se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Respecto de las muestras de GaSb dopadas con elementos de transición se ha investigado el grado de incorporación en la red de las impurezas por medio de las imágenes y espectros de CL. Para los tres elementos citados se ha encontrado un coeficiente de segregación mayor que la unidad lo cual indica que existe un gradiente de concentración de dopante a lo largo del eje de crecimiento, quedando una concentración mayor del dopante en la parte final del lingote que en la inicial.

El dopado con Cr y V causan la reducción de la concentración de defectos nativos, los cuales son los responsables de la emisión radiativa centrada en 777 meV y que es conocida como banda A. Este efecto se ha explicado a partir de la formación de un complejo que involucra al dopante. La técnica de CL apoyada por el microanálisis de rayos-X revela una distribución de precipitados principalmente asociados a las subfronteras de grano, aunque no de manera única, cuyo tamaño y número depende de la posición en la que hallamos tomado la muestra a lo largo del eje de crecimiento.

En las muestras de GaSb dopadas con una concentración no muy elevada de Ru, observamos una completa desaparición de la banda A y la aparición de una nueva banda de emisión centrada en los 767 meV. El origen de esta banda está asociado a la interacción entre los átomos de Ru y los defectos nativos en el GaSb. Los procesos de precipitación observados en las muestras han sido investigados mediante la técnica de microanálisis de rayos X. Hemos podido determinar cualitativamente la composición de los precipitados observando que todos ellos, tienen su origen a un exceso de Ru en la mezcla de partida.

- Se han investigado muestras de GaSb dopadas con Er y con Nd en tres concentraciones diferentes de cada dopante. Las investigaciones de CL desarrolladas en las muestras dopadas con Er indican que este elemento causa un incremento de la emisión total de CL así como algunos cambios espectrales en la emisión dependiendo de la concentración de Er. A dosis moderadas de dopante la concentración de defectos nativos en el GaSb, relacionada con la intensidad de la banda de emisión de la banda A, decrece. Cuando la dosis de dopante se incrementa, es decir a altas dosis de dopado, el Er no

parece ser efectivo en la reducción de estos defectos nativos. Esto es debido a la formación de precipitados de Er-Sb distinguibles en la topografía de la muestra por su forma triangular y que hemos detectado en el SEM. Las posibles emisiones debidas a transiciones intraiónicas en los átomos de Er son observables en los espectros de CL, pero únicamente cuando la concentración de dopante es muy alta. En este caso, las muestras de GaSb dopadas con Er parecen ser de enorme interés para su posible aplicación en la fabricación de dispositivos emisores de luz en los cuales el elemento de la tierra rara, en este caso el Er, jugaría un papel activo como centro de emisión.

Los estudios que hemos llevado a cabo en monocristales de GaSb dopados con Er mediante espectroscopía túnel de barrido (STS) indican que el intervalo de energía prohibido en las muestras dopadas es de 0.5 eV mientras que este valor asciende a 0.8 eV en muestras sin dopar, mismo valor que presenta el intervalo prohibido de energía en el material masivo. Por medio de la espectroscopía túnel CITS hemos encontrado inhomogeneidades en las propiedades electrónicas locales y mediante la microscopía correlativa combinación SEM-STM hemos podido asociar estas inhomogeneidades en la estructura electrónica con procesos de nanoprecipitación del dopante, en este caso Er.

Las investigaciones de CL desarrolladas en las muestras de GaSb dopadas con Nd presentan resultados diferentes dependiendo de la concentración de Nd en las muestras, aunque en todas ellas la intensidad de la señal de CL es muy alta. A partir de los estudios de CL realizados en GaSb:Nd podemos concluir que existe una concentración crítica de dopante (entre el 0.1% y el 0.4%) por debajo de la cual, el Nd es un elemento efectivo en cuanto a la capacidad de homogeneizar la distribución de centros no radiativos y reducir la concentración de defectos nativos en el GaSb. Sin embargo, este comportamiento se rompe por encima de una concentración crítica (entre el 0.1% y el 0.4 %) debido a la formación de precipitados de Nd.

- En cuanto al GaSb dopado con impurezas isoelectrónicas, podemos concluir que el In induce una cierta disminución de la concentración de aceptores nativos en contraste con

lo que ocurre con otros dopantes isoelectrónicos como el Al. Por otra parte, dada la buena incorporación del In en la red del GaSb, cuando la concentración de In es suficientemente elevada, se puede llegar a la formación del compuesto ternario $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$. En particular, en la muestra In4, teniendo en cuenta el proceso de segregación a lo largo del lingote, hemos encontrado fuertes evidencias de la presencia de un compuesto ternario con una fracción de In del orden del 0.02. En particular, el desplazamiento de los picos de emisión en los espectros de CL así como la posición de los picos y la aparición de nuevos en los espectros de difracción de rayos-X realizados en la muestra In4 son efectos que atribuimos a la presencia de este compuesto ternario de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$.

En el caso del GaSb dopado con Al, la distribución de esta impureza es bastante homogénea durante el proceso de crecimiento, aunque en la parte final del lingote hemos detectado una alta concentración de Al. Por otra parte, hemos demostrado que el Al no es muy efectivo para conseguir una reducción efectiva de defectos nativos en el GaSb. Hemos observado que debido al dopado con Al, aparece una nueva banda de emisión centrada en 850 meV que atribuimos la presencia del Al, que crea un nivel dentro del intervalo prohibido de energía y provoca transiciones indirectas desde el segundo mínimo de la banda de conducción hacia la banda de valencia con la asistencia de fonones de la red.

Nosotros sugerimos que una buena alternativa al dopado con Al sería el co-dopado con otras impurezas isoelectrónicas como el In, con lo que podríamos resolver el problema de la pasivación de defectos extensos y la compensación de los aceptores nativos en el GaSb.

- Hemos analizado uniones p-n de GaSb formadas a partir de la difusión de Zn en sustratos monocristalinos de GaSb tipo n dopados con Te. Hemos caracterizado tres uniones así como un sustrato sin difundir. Mediante espectrometría de masas de iones

secundarios (SIMS) se obtuvieron los diferentes perfiles de difusión. Todas las muestras han sido caracterizadas mediante CL en la superficie difundida permitiéndonos estudiar la homogeneidad de los distintos procesos de difusión. Las capas difundidas mostraron una gran homogeneidad, lo cual resulta importante con vistas a la fabricación de dispositivos.

Finalmente hemos estudiado estas uniones a través de la microscopía túnel de barrido (STM) para observar cómo es la topografía de la superficie tras la difusión. Asimismo hemos caracterizado mediante espectroscopía túnel de barrido (STS) la superficie difundida y la no difundida así como una sección transversal de la unión. Los datos obtenidos nos han permitido interpretar las imágenes de espectroscopía tomadas en el mismo borde de la unión, que se observa claramente en las imágenes de CITS y complementar así los datos SIMS con una imagen del borde de la unión. Los resultados obtenidos a partir de las curvas de conductancia diferencial normalizada, nos han permitido comprobar experimentalmente que el modelo modificado de difusión intersticial-sustitucional propuesto por Leonard et al.¹¹¹ es adecuado para la explicación de la forma de los perfiles de Zn en GaSb.

REFERENCIAS

- [1]. W. Koster, B. Thoma, Z. Metallkd. **46**, 291, (1955).
- [2]. V. Swaminathan, A. T. Macrander, *Materials aspects of GaAs and InP based structures* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991), Cap. 1.
- [3]. P. S. Dutta, H. L. Bhat, Vikram Kumar, J. Appl. Phys. **81** (9), 1 Mayo 1997, 5821-5870.
- [4]. J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen, Phys. Rev. B **14**, 556 (1976).
- [5]. T.C. McGill y D. A. Collins, Semicond. Sci. Technol. **8** (1993) S1-S5.
- [6]. D. A. Hill y C. F. Schwerdtfeger, J. Phys. Chem. Solids **35**, 1533 (1974).
- [7]. H. J. Lee y J. C. Woolley, Can. J. Phys. **59**, 1844 (1981).
- [8]. F. Moravec, J. Cryst. Growth **128**, 457 (1993).
- [9]. J. Doerschel , U. Geissler, J. Cryst. Growth **121**, 781 (1992).
- [10]. J. A. Van Vechten, J. Electrochem. Soc. **122**, 423 (1975).
- [11]. W. Jakowetz et al. Phys. Stat. Sol. (a), **12**, 169 (1972).
- [12]. F. J. Reid, R. D. Baxter, S. E. Miller, J. Electrochem. Soc. **133**, 713 (1966).
- [13]. G. Edelin, D. Mathiot, Philosophical Magazine B, **42**, n° 1, 95-110 (1980).

- [14]. M. Ichimura, K. Higuchi, Y. Hattori, T. Wada, N. Kitamura, *J. Appl. Phys.* **68**, 6153 (1990)
- [15]. S. M. Chen, Y. K. Su, *J. Appl. Phys.* **74**, (4), 2892, (1993).
- [16]. P. S. Dutta, K. S. R. Koteswara Rao, H. L. Bhat, V. Kumar, *Appl. Phys. A*, **61**, 149-152 (1995).
- [17]. D. J. Nicholas, M. Lee, B. Hamilton, K. E. Singer, *J. Cryst. Growth*, **81**, 298-303 (1987).
- [18]. Meng-Chyi Wu, Chi-Ching Chen, *J. Appl. Phys.* **72**, (9), 1 Noviembre 1992, 4275-4280.
- [19]. W. Ruhle, D. Binberg, *Phys. Rev. B*, **12**, 2382 (1975).
- [20]. B. Méndez, P. S. Dutta, J. Piqueras, E. Diéguez, *Appl. Phys. Lett.* **67**, (18), pp 2648-2650, (1995).
- [21]. Meng-Chyi Wu, Chyuan-Wei Chen, Chi-Ching Chen, *J. Appl. Phys.* **72** (3), 1 Agosto 1992, pp. 1101-1103.
- [22]. P. S. Dutta, H.L. Bhat, Vikram Kumar, *J. Cryst. Growth*, **154**, 213-222 (1995).
- [23]. B. Méndez, P.S. Dutta, J. Piqueras, E. Diéguez, *Mater. Sci. Eng.* **B42** , 38 (1996).
- [24]. J.L. Plaza, P. Hidalgo, B. Méndez, J. Piqueras, J.L. Castaño, E. Diéguez, *J. Cryst. Growth*, **198/199**, 379-383 (1999).
- [25]. P.L. Plaza, E. Diéguez, P. Hidalgo, B. Méndez, J. Piqueras, *J. Cryst. Growth*, *en prensa* (2000).
- [26]. K. Kanaya, S. Okayama, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **5**, 1727 (1972).
- [27]. B.G. Yacobi, D.B. Holt, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solid*, Plenum Press, New York, (1990).
- [28]. S.M. Davidson, *Journal of Microscopy*, *Vol 110*, **3**, 177-204 (1977).
- [29]. V.I. Petrov, *Phys. Stat. Sol. (a)* **133**, 189-230 (1992).
- [30]. Ivar Giaever, *Physical Review Letters*, vol. **5**, nº 10, pp 464-466 (1960).
- [31]. G. Binning, H. Rohrer, *Helvetica Physica Acta*, Vol **55**, 726-735 (1982).

- [32]. G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, nº 1, 57-61 (1982).
- [33]. J. G. Simmons, J. Appl. Phys. **34**, 2581 (1963).
- [34]. J. Tersoff, D.R. Hamann, Phys. Rev. B, **31**, 805 (1985).
- [35]. J. M. Gómez Rodríguez, *Tesis doctoral*. Univ. Autónoma de Madrid (1992).
- [36]. H.J. Mamin, E. Ganz, D.W. Abraham, R.E. Thomson, J. Clarke, Phys. Rev. B **34**, 9015 (1986).
- [37]. J.M. Gómez, J. Gómez A.M. Baró, Surf. Sci. **220**, 152 (1989).
- [38]. R.M. Feenstra, W.A. Thompson, A.P. Fein, Phys. Rev. Lett. **56**, 608 (1986).
- [39]. J.A. Stroscio, R.M. Feenstra, A.P. Fein, Phys. Rev. Lett. **57**, 2579 (1986).
- [40]. N.D. Lang, Phys. Rev. B **34**, 5947 (1986).
- [41]. E.T. Yu, Mater. Sci. Eng. R17 **4-5**, 147-206 (1996).
- [42]. A. Asenjo, A. Buendía, J.M. Gómez-Rodríguez, A.M. Baró, J.Vac. Sci. Technol. B **12** (3) 1658 (1994).
- [43]. C. Díaz-Guerra, *Tesis doctoral*. Univ. Complutense de Madrid. (1999).
- [44]. A. Asenjo, *Tesis doctoral*. Univ. Autónoma de Madrid. (1997).
- [45]. W. Jakowetz et al, Phys. Stat. Sol (a), **12**, 169 (1972).
- [46]. Meng-Chyi Wu, Chi-Ching Chen, J. Appl. Phys. Lett. **72**, 4275 (1992).
- [47]. E.I. Georgitsé, L.M. Gutsulyak, V.Y. Ivanov-Omsky, V.A. Smirnov, Sh.U. Yuldashev, Sov. Phys. Semicond. **25**, 1180 (1991).
- [48]. E.I. Georgitsé, L.M. Gutsulyak, V.Y. Ivanov-Omsky, V.A. Smirnov, Sh.U. Yuldashev, Sov. Phys. Semicond. **26**, 50 (1992).
- [49]. B. Méndez, J. Piqueras, P.S.Dutta, E. Diéguez, Appl. Phys. Lett. **67**, 2648 (1995).
- [50]. B. Méndez, J. Piqueras, P.S.Dutta, E. Diéguez, Mater. Sci. Eng. **B42**, 38 (1996).
- [51]. G.N. Panin, P.S.Dutta, J.Piqueras, E. Diéguez, Appl. Phys. Lett. **67**, 3584 (1995).
- [52]. P.S. Dutta, V. Prasad, H.L. Bhat, J. Appl. Phys. **80**, 2847 (1996).

- [53]. B. Clerjaud, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 3615-3661 (1985).
- [54]. H.J. Schulz, *Materials Chemistry and Physics*, **15**, 373-384 (1987).
- [55]. G Kühn, M. Hein, S Wartewig, *Phys. Status. Solidi (a)* **41**, K13-5 (1977).
- [56]. R. J. Hamers, R.M. Tromp y J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1972 (1986).
- [57]. P.W. Chye, T. Sukegawa, I.A. Babalola, H. Sunami, P. Gregory, W.E. Spicer, *Phys. Rev. B.* vol **15**, n° 4, 2118 (1977).
- [58]. W. E. Spicer, P.W. Chye, P.E. Gregory, T. Sukegawa, I.A. Babalola, *J.Vac. Sci, Technol.* Vol **13** n° 1, 233 (1976).
- [59]. S.Basu, P. Barman, *J.Vac. Sci. Technol. B.* **10** (3) May/Jun , 1078-80 (1992).
- [60]. P.S. Dutta, K.S.R. Koteswara Rao, H.L. Bhat, *J. Appl. Phys.* **77** (9), 4825 (1995).
- [61]. M. Hamera, W. Walukiewicz, D.D. Nolte, E. E. Haller, *Phys. Rev. B* **39**, n° 14, 10114-10119, (1989).
- [62]. Berinder Brar, Devin Leonard, *Appl. Phys. Lett.* **66**, (4) 463 (1995).
- [63]. U. Resch-Esser, N. Esser, B. Brar, H. Kroemer, *Phys. Rev. B* **55**, n° 23, 15401 (1997).
- [64]. S.J. Brown, M.P. Grimshaw, D.A. Ritchie, G.A.C. Jones, *Appl. Phys. Lett.* **69**, (10), 1468 (1996).
- [65]. R.M. Feenstra, *Physical Review B*, vol **50**, n° 7, 4561-4570 (1994).
- [66]. W.E. Spicer, I. Linday, P.E. Gregory, C.M. Garner, P. Pianetta, P.W. Chye, *J. Va. Sci. Technol.*, vol **13**, n° 4, 780 (1976).
- [67]. M. Weimer, J. Kramar, J.D. Baldeschwieler, *Phys. Rev. B*, vol **39** , n°8, 5572 (1989).
- [68]. H.J. Lee, J.C. Woolley, *Can. J. Phys.* **59**, 1844 (1981).
- [69]. P.W. Chye, I.A. Babalolo, R. Sukegawa, W.E. Spicer, *Phys. Rev. Lett.* **35M** n° 23, 1602 (1975).
- [70]. Yung-Maoh Sun, Meng-Chyi Wu, Yuan-Tzu Ting, *Journal of Crystal Growth* **85**, 449-454, (1996).

- [71]. N.T. Bagraev, A. N. Baranov, T.I. Voronina, Yu.N. Tolparov, Yu.P. Yakovlev, Sov. Tech. Phys. Lett. **11**, 47 (1985).
- [72]. A. J. Neuhalfen, B.X. Wessels, Appl. Phys. Lett, **59** (18), 2371 (1991).
- [73]. S. Kim, S. J. Rhee, D.A. Turnbull, X. Li, J.J. Coleman, S.G. Bishop, Appl. Phys. Lett. **71** (18), 2662 (1997).
- [74]. Akihito Taguchi, Takahisa Ohno, Physical Review B **56**, (12), 9477 (1997).
- [75]. Y. Sun, M. Wu, J. Appl. Phys. **78**, 6691 (1995).
- [76]. X. Zhao, K. Hirakaws, T. Ikoma, Appl. Phys. Lett. **54**, 712 (1989).
- [77]. H. Isshiki, H. Kobayashi, S. Yugo, T.Kimura, Appl. Phys. Lett. **58**, 484 (1991).
- [78]. A.J. Neuhalfen B.W. Wessels, Appl. Phys. Lett. **59**, 2317 (1991).
- [79]. M. Thaik, U. Hömmerich, R. N. Schawrtz, R.G. Wilson, J.M. Zavada, Appl. Phys. Lett. **71**, 2641 (1997).
- [80]. S. Kim, S.J. Rhee, D.A. Turnbull, X.Li, J.J. Coleman,S.G. Bishop, P.B Klein, Appl. Phys. Lett. **71**, 2662 (1997).
- [81]. H.D. Müller, H. Enner, J.Schneider, A. Axmann, J. Appl. Phys. **59** (6), 2210 (1986).
- [82]. J. F. Donegan, Phys. Rev. B, vol. **41**, n° 14, 10254 (1990).
- [83]. Kenichiro Takahei, Hiroshi Nakagome , J. Appl. Phys. **72** (8), 3674 (1992).
- [84]. J.L. Plaza, P.Hidalgo, B. Méndez, J. Piqueras, J.L. Castaño, E. Diéguez, J. Cryst. Growth **198/199** 379-383 (1999).
- [85]. N.T. Bagraev, A. N. Garanov, T.I. Voronina, Yu.N. Tolparov, Yu.P. Yakovlev, Sov. Tech. Phys. Lett. **11**, p-47 (1985).
- [86]. F. Hulliger : Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. **4**. North-Holland, Amsterdam, 1979, pp 153-236.
- [87]. Akihito Taguchi, Kenichiro Takahei, Yoshiji Horikoshi, J. Appl. Phys. **76** (11), pp 7288-7295,(1994).
- [88]. J.L. Plaza, P.Hidalgo, B. Méndez, J. Piqueras, E. Diéguez, Mater. Sci. Eng. B **71**, 282-287 (2000).

-
- [89]. Y. Seki, J. Matsui, H. Watanabe, *J. Appl. Phys.* **47**, 3374 (1976).
- [90]. Y. Seki, H. Watanabe, J. Matsui, *J. Appl. Phys.* **49**, 822 (1978).
- [91]. G. Jacob, M. Duseaux, J.P. Farges, M.M. B. van den Boom, P.J. Roksnoer, *J. Crystal Growth* **61**, 417 ,(1983).
- [92]. D.E. Holmes, H. Kuwamoto, C.J. Sandberg, S.L. Johnston, *J. Cryst. Growth* **91**, 557-566 (1988).
- [93]. V. Sestáková, B. Stepánek, F. Laudát, *Materials Chemistry and Physics*, **36**, 142-145 (1993).
- [94]. K.J. Bachmann, F.A. Thiel, H.Schrieber Jr., *Progr. Crystal Growth Characterization* **2**, 171 (1979).
- [95]. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Cir. **539.6.30** (1956).
- [96]. B. Lavine, *J. Appl. Phys.* **40**, 409 (1969).
- [97]. W. Jakowetz, W. Rühle, K. Breuninger, M. Pilkuhn, *Phys. Status Solidi (a)*, **12**, 169 (1972).
- [98]. M.C. Wu, C.C. Chen, *J. Appl. Phys.* **72**, 4275 (1992).
- [99]. J. Camassel, D. Auvergne, *Phys. Rev. B* **12**, 325 (1975).
- [100]. P.S. Dutta, A.G. Ostrogorsky, *J. Cryst. Growth* **194** ,1 (1998).
- [101]. D. Mathiot, G. Edelin, *Phil. Mag. A*, **41** 447 (1980).
- [102]. J.F. Bresse, A.C. Papadopoulo, *J. Appl. Phys.* **64**, 98 (1988).
- [103]. P. Hidalgo, B. Méndez, P.S. Dutta, J. Piqueras, E. Diéguez, *Phys. Rev. B* **57**, 6479 (1998).
- [104]. M. Hichimura, K. Higuchi, Y. Hattori, T. Wada, N. Kitamura, *J. Appl. Phys.* **68**, 6153 (1990).
- [105]. S.C. Chen, K. Su, F.S. Juang, *J. Crystal Growth*, **92** 118 (1988).
- [106]. N. Kitamura, H.Yamamoto, Y. Maeda, A. Usami, T. Wada, *Semicond. Sci. Technol.*, **2**, 318 (1987).

- [107]. N. Kitamura, K. Higuchi, H. Uekita, M. Ichimura, A. Usami, T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys* 1, Regul. Pap. Short Notes (Japan), **29**, n° 8 , P 1403-7 (1990)
- [108]. B. Méndez, P.S. Dutta, J. Piqueras, E. Diéguez, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2648 (1995).
- [109]. P.S. Dutta, H.L. Bhat, V. Kumar, *J. Appl. Phys.* **81**, 5821 (1997).
- [110]. A. Krier, M.K. Parry, D.S. Lanchester, *Semicond. Sci. Technol.* **6** , 1066 (1991).
- [111]. L. R. Weisberg, J. Blanc, *Phys. Rev.* Vol **131**, n° 4, 1548 (1963).
- [112]. P. E. Gruenbaum, V. T. Dinh, V.S. Sundaram, *Solar Materials and Solar Cells* **32**, 61 (1994).
- [113]. O. Sulima, R. Beckert, A. Bett, J. Cox, M. Mauk, Third International Conference on MidInfrared Optoelectronics, Aachen , Germany (1999).
- [114]. O. Sulima, A. Bett, Eleventh International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Sapporo, Japan (1999).
- [115]. Meng-Chyi Wu, Chi-Ching Chen, *J. Appl. Phys.* **73**, (12), 8495 (1993).
- [116]. P. Hubík, J.J. Mares, J. Kristofik, V. Sestáková, B. Stepánek, *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 989-995 (1996).
- [117]. A. Ya Vul', G.L. Bir, Y.V. Golubev, T.A. Polyanskaya, Yu. V. Shamartsev, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **3**, 786 (1969).
- [118]. A. Bignazzi, A. Bosacchi, R. Magnanini, *J. Appl. Phys.* **81** (11), 7540 (1997).
- [119]. S. Iyer, L. Small, S. M. Hedge, K.K. Bajaj, A. Abul-Fadl, *J. Appl. Phys.* **77** (11), 5902 (1995).
- [120]. P. Gladkov, E. Monova, J. Weber, *Semicond. Sci. Technol.* **12**, 1409-1415 (1997).
- [121]. P.S. Dutta, B. Méndez, J. Piqueras, E. Diéguez, H.L. Bhat, *J. Appl. Phys.* **80** (2), 1112 (1996).
- [122]. B. Méndez, J. Piqueras, F. Domínguez-Adame, N. Diego, *J. Appl. Phys.* **64** 4466 (1988).

- [124]. P.S. Dutta, K.S.R. Koteswara Rao, K.S. Sangunni, H.L. Bhat, *Appl. Phys. Lett.* **65** (11), 1412 (1994).
- [125]. V. Sestáková, B. Stepánek, *Thermochimica Acta*, **198** 213-215, (1992).
- [126]. V. Sestáková, B. Stepánek, J. Sesták, P. Hubík, V. Smíd, *Materials Science and Engineering*, **B21**, 14-18, (1993).
- [127]. M.L. Hildner, R.J. Phaneuf, E.D. Williams, *Applied Physics Letters*, **72** (25), 3314-3316 (1998).
- [128]. K.J. Chao, A.R. Smith, A.J. McDonald, D.L. Kwong, B.G. Streetman, C.K. Shih, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **16** (1), 453-456, (1998).
- [129]. H. Fucutome, K. Takano, S. Hasegawa, H. Nakashima, T. Aoyama, H. Arimoto, *Solid State Electronics*, **42** (7-8), 1075-1078, (1998).
- [130]. S.F. DaCunha, J. Bougnot, *Phys. Status Solidi* **22**, 205 (1974).
- [131]. L. Weisberg, J. Blanch, *Phys. Rev.* **131**, 1548 (1963).
- [132]. A. S. Kyuregyan, V.M. Stuchebnikov, *Soviet Physics- Semiconductors* Vol. **4** , no. 8, 1365 (1971).
- [133]. V.S. Sundaram, P.E. Gruenbaum, *J. Appl. Phys.* **73**, 3787 (1993).
- [134]. S. Reynolds, D.W. Vook, J.F. Gibbons, *J. Appl. Phys.* **63**, 1052 (1988).
- [135]. K.B. Kahen, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2117 (1989).

