



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

Título del Trabajo

Estudio de Fosforo de Indio mediante catodoluminiscencia de capas de Fosforo de Indio crecidas por epitaxia lateral (CELOG)

Autor: David Agudo Arribas

Tutor/es: Óscar Martínez Sacristán



Índice

1. Resumen y palabras clave	2
2. Introducción y Motivación	3
3. Optoelectrónica	4
3.1. Materiales semiconductores	4
3.2. Semiconductores III-V. Fosforo de indio(InP)	8
3.3. Crecimiento epitaxial. Defectos	13
3.4. Crecimiento lateral CELOG	19
3.5. Dispositivos optoelectrónicos	20
4. Caracterización mediante catodoluminiscencia	23
4.1. Luminiscencia	23
4.2. Catodoluminiscencia acoplada al SEM	39
5. Muestras de INP/Si analizadas	48
5.1. Contexto de las muestras	48
5.2. Características de las muestras analizadas	49
5.3. Resultados previos	51
6. Resultados	53
7. Conclusiones	69
8. Bibliografía	79



1. Resumen y palabras clave

Resumen

El estudio de nuevas técnicas de crecimiento de materiales semiconductores para la fabricación de dispositivos electrónicos es de gran importancia para la industria actual. La obtención de obleas de semiconductores distintos al silicio con una calidad apropiada, así como con un coste comprensible es uno de los retos por los que pasa la electrónica. Esto conlleva una necesidad de poder caracterizar las muestras de una manera exhaustiva que permita ver las cualidades de la oblea creada. Es aquí donde la catodoluminiscencia aparece como la mejor técnica para llevar a cabo su estudio. En este Trabajo de Fin de Grado se exponen los resultados obtenidos al estudiar mediante dicha técnica una muestra de Fosforo de Indio crecida mediante una nueva técnica de crecimiento epitaxial (CELOG).

Palabras clave

Catodoluminiscencia, CELOG, InP, semiconductor, silicio, SEM.



2. Introducción y motivación

La realización de este Trabajo de Fin de Grado ha servido como apoyo a un estudio en colaboración con el Laboratory of Semiconductor Materials, Department of Applied Physics, Royal Institute of Technology (KTH). En dicho laboratorio se han fabricado muestras de InP crecidas sobre Si (InP/Si). Normalmente este tipo de muestras se crece por técnicas denominadas heteroepitaxia. Se crece una capa de semiconductor sobre un sustrato de un semiconductor diferente (generalmente Silicio). Esta diferencia entre sustrato y capa crecida provoca numerosos defectos que afectan a las propiedades de forma negativa. En nuestro caso se ha probado una técnica novedosa desarrollada por el laboratorio del KTH. Esta técnica denominada CELOG consiste en un crecimiento lateral heteroepitaxial con el objetivo de evitar la propagación de los defectos que se produce en el crecimiento heteroepitaxial directo.

Con el objetivo de poder medir la calidad de las muestras fabricadas se propone el uso del equipo de catodoluminiscencia acoplada a SEM (CL-SEM) del GdS-Optronlab, Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Valladolid. Con el uso del equipo CL-SEM se puede caracterizar fácilmente muestras de semiconductores, en especial resultando interesante para aquellos con buenas propiedades ópticas gracias a la capacidad de análisis espectral del equipo CL-SEM.

El envío online de imágenes, datos, así como de software de tratamiento de imágenes y datos al laboratorio del KTH permite que puedan trabajar con los datos obtenidos con el equipo CL-SEM de una manera muy fácil y a distancia. Con esos datos se ha realizado un estudio en profundidad de la calidad de las muestras, con lo que se ha ayudado a dicho laboratorio a caracterizar y comprender aspectos fundamentales de los cristales crecidos por CELOG. Esto incluye la calidad general del cristal InP crecido sobre Si por CELOG hasta los defectos que presenta el cristal, así como sus posibles causas. De esta manera gracias al equipo CL-SEM se puede mejorar el crecimiento CELOG y adaptarlo según se va observando la calidad de las muestras producidas.

La motivación de este TFG consistirá en ayudar a caracterizar y mejorar una técnica novedosa en el crecimiento de semiconductores III-V sobre sustrato de Si. Esta técnica presenta una gran esperanza a la hora de mejorar considerablemente la calidad, así como de reducir los costes, de los cristales semiconductores crecidos epitaxialmente.



3. Optoelectrónica

La optoelectrónica se puede definir como la parte de la fotónica relacionada con el estudio y la aplicación de dispositivos electrónicos que interactúan con la luz, sistemas por tanto en los que los electrones y los fotones coexisten. La optoelectrónica es pues el nexo de unión entre los sistemas ópticos y los sistemas electrónicos.

La optoelectrónica está basada en los materiales semiconductores y en sus propiedades específicas. En particular, las propiedades de los semiconductores III-V los convierte en materiales muy adecuados para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Como veremos, por lo general un dispositivo de esta naturaleza es una heteroestructura más o menos compleja, con varias capas, de espesores específicos, algunas de ellas dopadas, por lo que su fabricación es un proceso no exento de introducir defectos tanto estructurales como de composición y por tanto una merma en las propiedades potenciales o teóricas.

Por ello, siempre es necesario contar con técnicas de caracterización adecuadas y específicas que nos permitan analizar la calidad de los materiales y los dispositivos. En este sentido, la técnica de la catodoluminiscencia (CL) acoplada a un microscopio electrónico de barrido (SEM) es una poderosa herramienta que nos permitirá obtener información local de la calidad de los materiales/dispositivos. En este trabajo veremos su aplicación para el estudio de la calidad de capas de InP crecidas sobre Si por una técnica de crecimiento epitaxial lateral denominada CELOG.

3.1. Materiales semiconductores

Los materiales semiconductores basan sus propiedades en su estructura cristalina y en los niveles energéticos derivados de la misma. No todos los electrones de los átomos de la estructura cristalina están sometidos a la misma fuerza electrostática. Desde una perspectiva semiclásica, los electrones más externos (denominados electrones de valencia), se encuentran orbitando alrededor del *core* central del átomo (formado por el núcleo y los electrones internos). La mecánica cuántica nos muestra que estos electrones de valencia sólo pueden tener unos valores determinados de energía,



denominados niveles energéticos. En el caso de un sólido, los átomos se unen entre sí, compartiendo los electrones de las últimas capas formando enlaces entre ellos.

El número de átomos en un sólido es tan elevado que los niveles de energía pasan a formar bandas continuas de energía, Fig. 1. Estas bandas definen las propiedades electrónicas de un cristal.

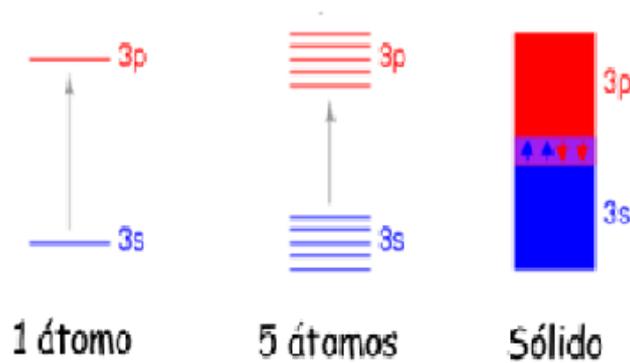


Fig. 1.- Bandas de energía de un átomo y una agrupación de átomos

La banda de mayor energía completamente ocupada a 0 K se denomina banda de valencia (BV), y la siguiente banda, vacía a 0 K, se conoce como banda de conducción (BC). Ambas bandas pueden aparecer solapadas o separadas entre sí por un intervalo que representa la cantidad de energía necesaria para que un electrón de valencia pueda romper el enlace que lo liga al átomo. Este salto energético se llama *banda prohibida* y su energía *gap de energía* (E_g); el valor (anchura de la banda) determina el tipo de material (conductor, semiconductor o aislante), Fig. 2.

El modelo de bandas de energía explica la conductividad eléctrica de los materiales. Para el caso de los aislantes, y para los semiconductores puros (también denominados intrínsecos) a 0 K, la totalidad de sus electrones de valencia se encuentra en la BV, por lo cual se comportarán como materiales aislantes; sin embargo, en el caso de los semiconductores, al incrementar la temperatura o al dopar el material, aumenta la presencia de electrones en la BC.

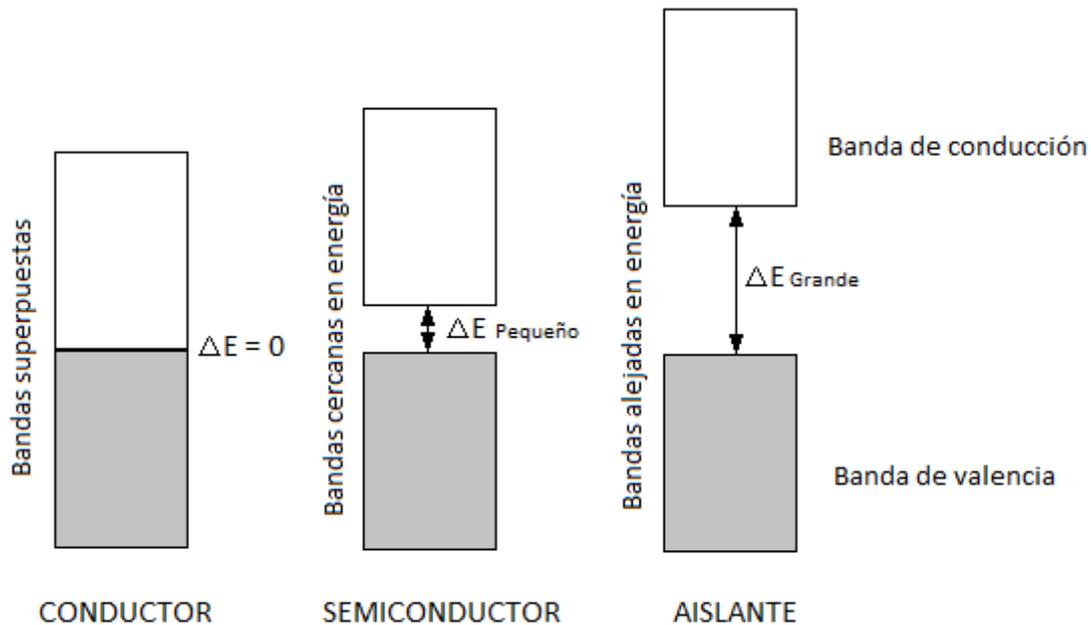


Fig. 2.- Separación entre las bandas de energía en el caso de materiales conductores, semiconductores y aislantes.

Para mejorar las propiedades de los semiconductores puros se les introduce átomos dopantes, lo que se conoce como semiconductores extrínsecos. El número de átomos dopantes necesarios para crear una diferencia en las capacidades conductoras de un semiconductor puro es en realidad muy pequeño. El caso extremo, de un semiconductor altamente dopado, que actúa más como un conductor que como un semiconductor, se denomina degenerado.

Los átomos dopantes pueden ser de dos tipos:

- Donores: en su última capa tienen un electrón más que los átomos que constituyen la red; por ejemplo, fósforo (P) con respecto del Si, Fig. 3a.
- Aceptores: en su última capa tienen un electrón menos que los átomos que constituyen la red, por ejemplo, boro (B) en el caso del Si, Fig. 3b.

Al introducir átomos donores se tendrá una elevada concentración de electrones en exceso, que al no encontrarse enlazados se moverán fácilmente por la red cristalina, aumentando su conductividad. Por ejemplo, al introducir un átomo de fósforo o arsénico (cinco electrones de valencia) en el silicio (cuatro electrones de valencia), el quinto electrón no queda bien ligado a la red. La rotura de este débil enlace se produce con baja aportación energética, pasando así a la BC. Este tipo de semiconductor se

denomina de tipo n. De manera similar, si se introduce en una red de silicio un átomo aceptor, como aluminio o boro (tres electrones de valencia), hay un enlace sin cubrir. Este defecto de electrones se denomina hueco, y esta posición (con una vacante de un electrón) puede moverse también fácilmente por la red. Este tipo de dopado da lugar a semiconductores tipo p. Así, en un semiconductor tipo n la densidad de electrones es superior a la de huecos (que también puede haber), por lo que los electrones son los portadores mayoritarios y los huecos los portadores minoritarios. En un semiconductor tipo p, los portadores mayoritarios son los huecos y los minoritarios los electrones.

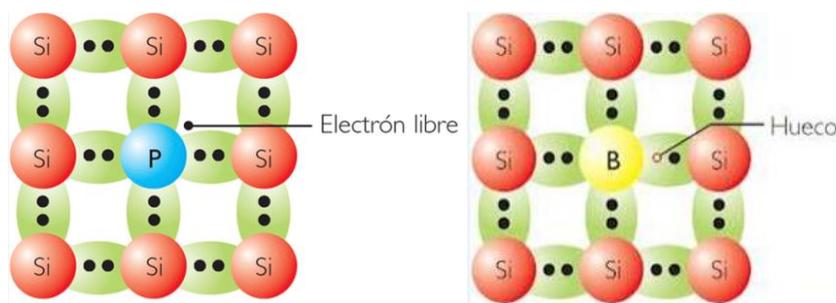


Figura 3. Efecto de introducir una impureza de fósforo (a) o de boro (b) en la red cristalina del silicio.

En el campo de la optoelectrónica es fundamental además distinguir entre aquellos semiconductores en los que el máximo de su BV y el mínimo de su BC tienen el mismo momento, que se denominan semiconductores de gap directo, y aquellos en los que dichos momentos difieren, denominados semiconductores de gap indirecto. Los semiconductores de gap directo tienen una mayor facilidad para los procesos de absorción y emisión de fotones, ya que no se requiere de ningún otro proceso más que el fotón incidente tenga una energía superior a la de la banda prohibida. Por el contrario, en los semiconductores de gap indirecto es necesaria la participación de fonón (cuasipartícula que transmite el momento en el cristal) para que el fotón pueda ser absorbido o emitido, Fig. 4.

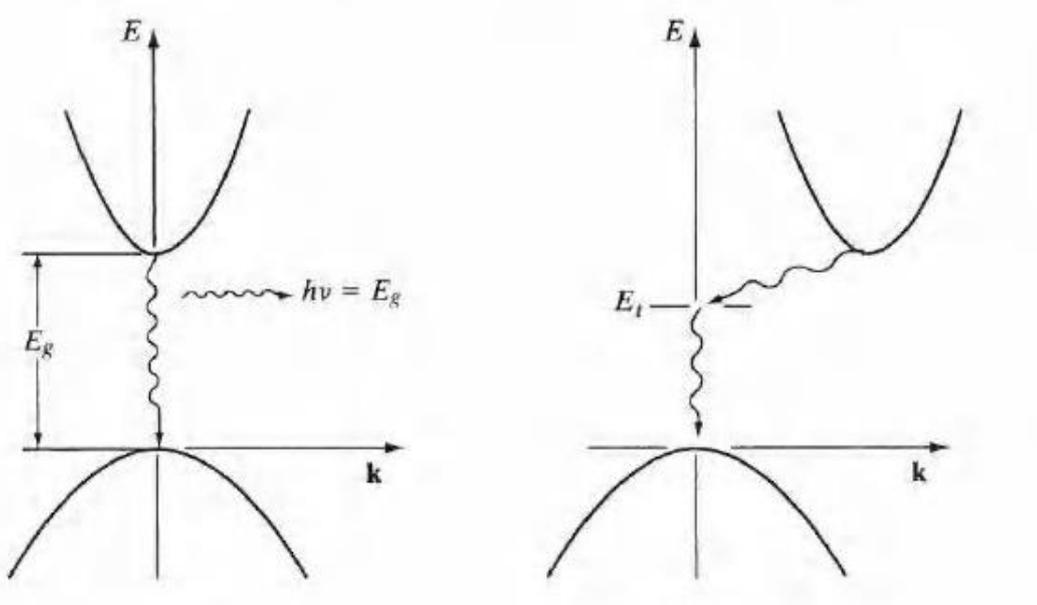


Figura 4. Bandas de energía de un semiconductor directo (a) e indirecto (b). En este último caso se requiere la participación de un fonón (flecha inclinada) para el proceso de absorción y/o emisión de un fotón (flecha vertical).

3.2. Semiconductores III-V. Fosforo de Indio (InP)

Los elementos de la tabla periódica, Fig. 5, están ordenados en columnas según su número de valencia, esto significa el número de electrones que poseen en su última capa electrónica.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	VIIIA
1 H 1.00794	2 He 4.002602	3 Li 6.941	4 Be 9.012182	5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.00704	8 O 15.9994	9 F 18.9984032	10 Ne 20.1797	11 Na 22.98976928	12 Mg 24.3050	13 Al 26.9815386	14 Si 28.0855	15 P 30.973761	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc 44.955912	22 Ti 47.88	23 V 50.9415	24 Cr 51.9961	25 Mn 54.938045	26 Fe 55.847	27 Co 58.933200	28 Ni 58.6934	29 Cu 63.546	30 Zn 65.408	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.90585	40 Zr 91.224	41 Nb 92.90638	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.90550	46 Pd 106.42	47 Ag 107.8682	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.760	52 Te 127.6	53 I 126.90545	54 Xe 131.293
55 Cs 132.90545	56 Ba 137.327	57 to 71 Lanthanides	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.222	78 Pt 195.078	79 Au 196.96655	80 Hg 200.59	81 Tl 204.3833	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98038	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 to 103 Actinides	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (269)	109 Mt (268)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Uub (285)	113 Uut (284)	114 Uuq (289)	115 Uup (288)	116 Uuh (288)	117 Uus (Ununseptium)	118 Uuo (Ununoctium)

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Legend:
■ Alkalinos
■ Alcalinotérreos
■ Metales de transición
■ Lantánidos
■ Actínidos
■ Metales del bloque p
■ No metales
■ Gases nobles
C Solid
Br Liquid
H Gas
Tc Synthetic

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1994 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

Figura 5. Tabla periódica de los elementos. Las columnas comenzadas por el Boro (Grupo III), el Carbono (Grupo IV) y el Nitrógeno (Grupo V) contienen a los elementos semiconductores.



Los elementos con valencia 4, llamados Grupo IV, y los compuestos formados por la combinación de elementos con números de valencia 3 y 5, Grupo III y Grupo V, son en su mayor parte semiconductores.

Semiconductores grupo IV

Los elementos del grupo IV de la tabla periódica (Carbono, Silicio, Germanio...) tienen cuatro electrones de valencia por átomo, que forman enlaces covalentes con cuatro átomos próximos, que se encuentran dispuestos simétricamente a su alrededor en los vértices de un tetraedro regular. El Silicio y el Germanio son semiconductores puros.

El Silicio es en la actualidad el semiconductor más usado debido principalmente a su abundancia en la corteza terrestre (25,7%) lo que hace que sea muy barato. La electrónica actual es una electrónica basada en el Silicio, Fig. 6, pero este presenta ciertas limitaciones (GAP indirecto) que requieren el uso de otros materiales semiconductores para usos específicos.



Figura 6. Chip de Silicio. Prácticamente la totalidad de dispositivos electrónicos se construyen con Silicio.

Semiconductores III-V

Estos materiales son llamados semiconductores compuestos, están formados por la unión de un elemento del grupo III (Galio, Indio...) que están caracterizados por tener 3



electrones de valencia, con un elemento del grupo V (Fosforo, Arsénico...) que poseen 5 electrones de valencia.

Esta unión conlleva una red tetraédrica similar a la de los elementos del grupo IV al asociarse cada átomo del grupo III con 4 átomos del grupo V (y viceversa). La estructura cristalina por tanto es tipo zinc-blenda, formada por dos subredes cubicas centradas en las caras trasladadas una respecto a la otra un cuarto de la diagonal principal.

Estos compuestos son interesantes porque presentan características distintas a los semiconductores del grupo IV como diferente velocidad de portadores, distintos valores del gap, gap directo, etc.

Fosforo de Indio

El fosforo de indio está formado por la unión de átomos de Fósforo (grupo V) con átomos de Indio (grupo III) mediante enlace covalente, Fig. 7.

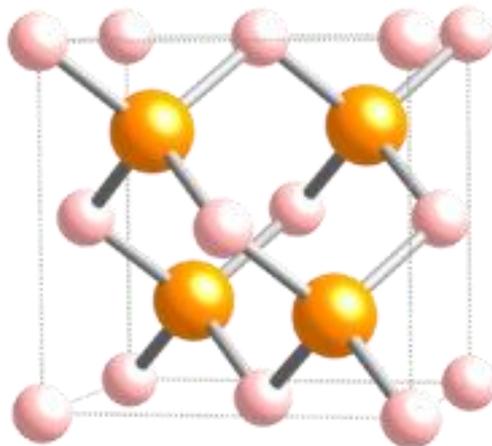


Figura 7. Estructura cristalina del InP. Cada átomo de In (rosa) está unido a 4 átomos de P (naranja).

El parámetro reticular para el InP es 0.5868 nm a temperatura ambiente y presión de una atmosfera. En esas condiciones su densidad es 4.787 g/cm^3 .

En el esquema de bandas del InP se puede ver que la transición óptica fundamental es directa. La energía del gap a 0 K es 1.42 eV y a 300 K 1.34 eV. Fig. 8.

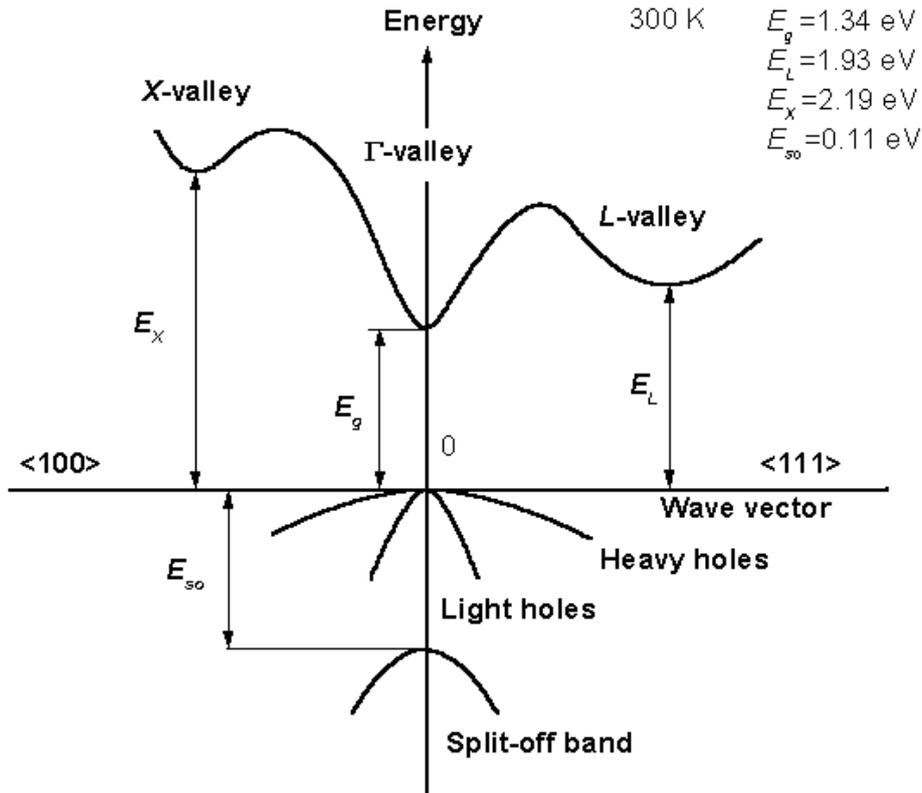


Figura 8. Estructura de bandas del InP. Puede observarse que se trata de un semiconductor directo.

Algunas de las ventajas del InP son la mayor movilidad de los electrones, el doble que en el Si ($0,135 \text{ m}^2/\text{Vs}$ a 300 K) lo que resulta muy interesante para la construcción de dispositivos optoelectrónicos. La anchura de la banda prohibida, 1.34 eV a 300 K, se corresponde con la de los fotones situados en el rango del infrarrojo cercano. Por otro lado, la baja conductividad térmica del InP lo convierte en muy buena opción para la integración de componentes electrónicos a gran escala.

Algunas de sus limitaciones son la fragilidad, ligada a la baja conductividad térmica, por lo que se produce una elevada densidad de dislocaciones durante la etapa de enfriamiento posterior al crecimiento, y cierta facilidad de oxidación. Además, los costes de producción son bastante elevados aún debido a que es un material poco usado en comparación con los dominantes (Si y GaAs) que cuentan con una producción a gran escala, lo que resulta en un precio de fabricación menor.

El InP resulta interesante por su valor de E_g , transición de gap directo y alta movilidad electrónica. Un ejemplo son los dispositivos para comunicaciones ópticas (fibra óptica).

En un sistema de comunicaciones ópticas, el receptor tiene como finalidad convertir la señal óptica en eléctrica, amplificación de esta, y mediante un procesamiento posterior obtener la información de partida. El detector óptico consigue la transformación de fotones a tensión o corriente y el amplificador posterior eleva el nivel de la señal para que pueda procesarse con facilidad, a la vez que introduce el mínimo ruido posible. Existen dos ventanas de comunicaciones ópticas debido a que en ellas se producen sendos mínimos en la dispersión y la atenuación de la señal, dadas por la absorción debido a impurezas y la dispersión de Rayleigh principalmente, Fig. 9. La primera corresponde a longitudes de onda entre 800 y 900 nm y la segunda ventana a longitudes de onda de trabajo están entre 1 y 1,7 μm , es aquí donde se utilizan principalmente emisores de InGaAsP/InP y detectores de germanio o InGaAs/InP. En esta segunda ventana la dispersión y la atenuación de la fibra óptica alcanzan valores mínimos, lo que permite alargar la separación entre repetidores en el sistema de comunicación.

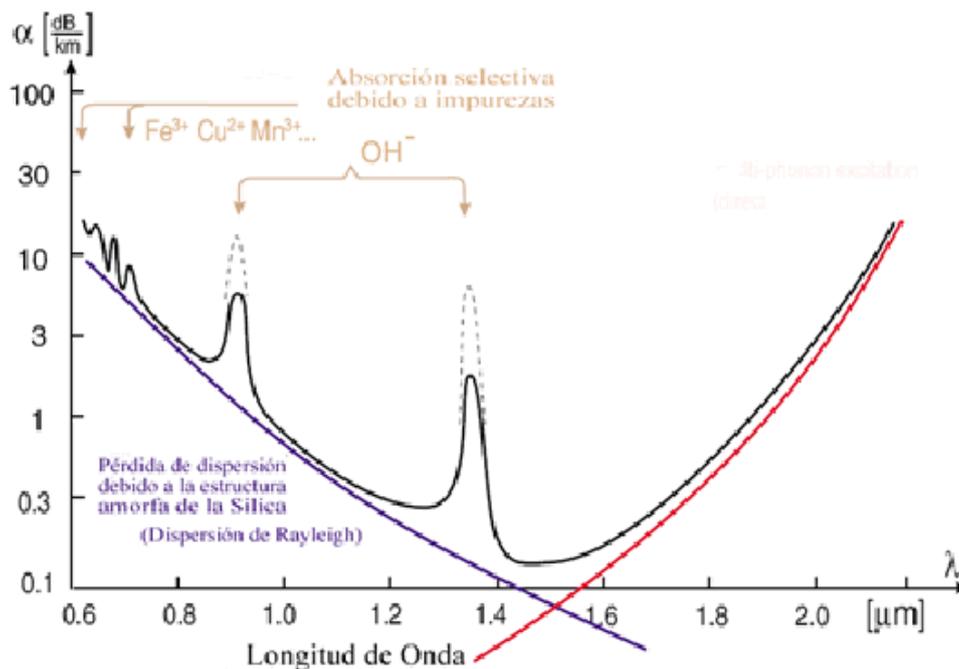


Figura 9. La absorción y dispersión de la señal en función de la longitud de onda.



3.3. Crecimiento epitaxial. Defectos

Existen muchas técnicas diferentes de crecimiento epitaxial; consiste en crecer una capa fina de semiconductor sobre un sustrato (generalmente de Si, ya que la industria de este elemento es la más desarrollada y permite obtener obleas estándar a bajo coste).

Este conjunto de técnicas permite un cierto control de las cualidades del semiconductor, desde el dopado (controlando la cantidad de impurezas dopantes introducidas) hasta en cierta medida la calidad del cristal.

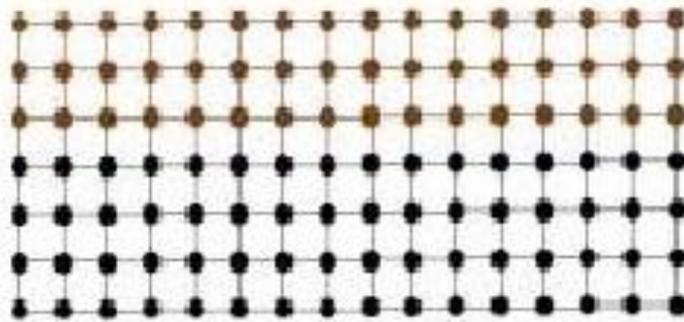


Figura 10. Los átomos del cristal (marrón) depositados sobre el sustrato (negro) tienen el mismo parámetro de red.

En el crecimiento se generan por lo general defectos principalmente causados por la diferencia en el parámetro de red (la distancia interatómica del cristal) entre el sustrato y el cristal crecido. Esto hace que las primeras capas del cristal que crecen sobre el sustrato tengan el mismo parámetro de red que este, Fig.10. Al crecer con un parámetro de red distinto al que tendría el cristal en condiciones ideales sus propiedades no serán las deseadas (cada semiconductor tiene un parámetro de red propio, Fig. 11), ya que al variar la distancia interatómica las energías cambiarán afectando directamente al gap, por este motivo es importante encontrar formas de evitar que se extienda a todo el cristal.

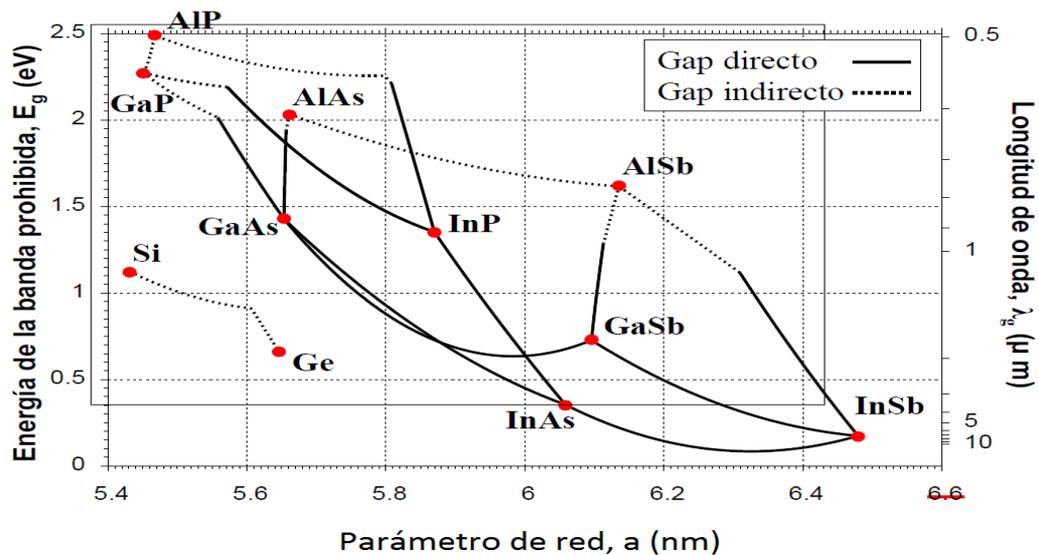


Figura 11. Principales familias de semiconductores usados en optoelectrónica en función de la energía de su gap y de su parámetro de red "a".

Siempre van a aparecer defectos más o menos importantes (impurezas residuales y defectos intrínsecos). El estudio de la naturaleza y distribución de estas imperfecciones se hace necesario porque tienen una importancia vital sobre las propiedades ópticas y eléctricas del material y sus consecuencias afectan al desarrollo de los dispositivos optoelectrónicos construidos a partir del cristal.

De forma general podemos distinguir cuatro tipos de defectos cristalinos:

-Defectos puntuales

Se pueden distinguir dos clases de defectos puntuales, unos extrínsecos y otros intrínsecos o nativos.

Los defectos nativos elementales son, por una parte, las vacantes, que corresponden a un átomo o a un ion que falta y que a veces se las denominan defectos de Schottky, y por otra parte los defectos de Frenkel en los que un átomo es transferido de una posición de la red a una posición intersticial. Para los semiconductores binarios de tipo zinc-blenda, existe un tercer tipo de defecto elemental que es el antisitio, un átomo de la especie química A que se encuentra en una posición cristalográfica de la red reservada a un átomo de la especie B.



En este tipo de cristales, la presencia de estos defectos puntuales y el hecho de que convivan dos especies de átomos diferentes da lugar a diferentes formaciones de defectos:

- Vacantes en la subred A o B
- Pares de defectos en la subred A o B (vacante y átomo intersticial)
- Átomos A en sitios intersticiales de la subred B (y viceversa)
- Átomos A ocupando sitios de los átomos B (y viceversa)

Estos defectos pueden formar complejos asociándose entre ellos o con impurezas. Si existe esta posibilidad de formar complejos, el número de defectos de diferente naturaleza aumenta considerablemente.

La presencia de impurezas residuales, involuntariamente introducidas, se debe a tres causas principales: la presencia de especies químicas extrañas en el fundido de partida, la interacción entre el fundido y el crisol y la interacción entre el fundido y el encapsulado.

Las impurezas residuales y la presencia de defectos puntuales en general, tienen una gran influencia sobre las propiedades del material. Muchas veces la introducción voluntaria, en pequeñas cantidades, de una especie química diferente (dopaje) nos permite compensar los efectos de las impurezas, que se deben a la presencia de un átomo de una especie distinta en la red.

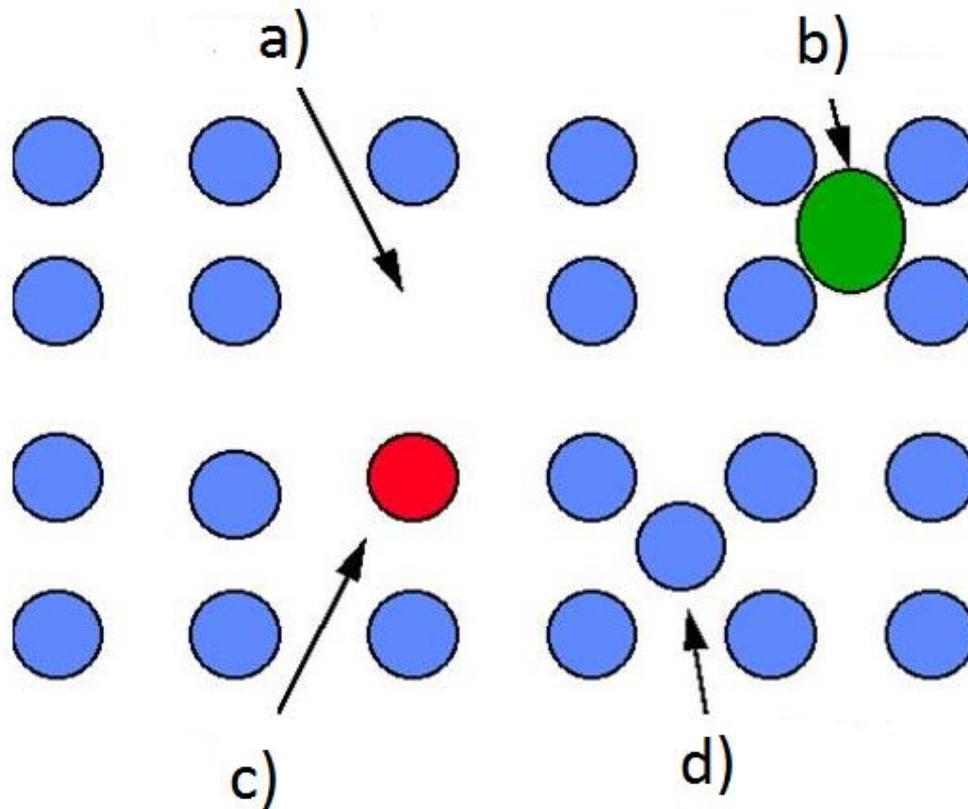


Figura 12. Diferentes defectos puntuales: a) Vacante, b) Impureza intersticial, c) Impureza sustitucional y d) Intersticial

-Defectos lineales

Estos defectos son aquellos que se extienden por el cristal afectando a un mayor número de átomos que los defectos puntuales. El principal defecto lineal son las dislocaciones, deslizamientos dentro del cristal que provocan que las posiciones de los átomos del cristal varíen respecto a la ideal. La naturaleza real de las dislocaciones es compleja, aunque se pueden destacar la dislocación en arista y la dislocación helicoidal, Fig. 13.

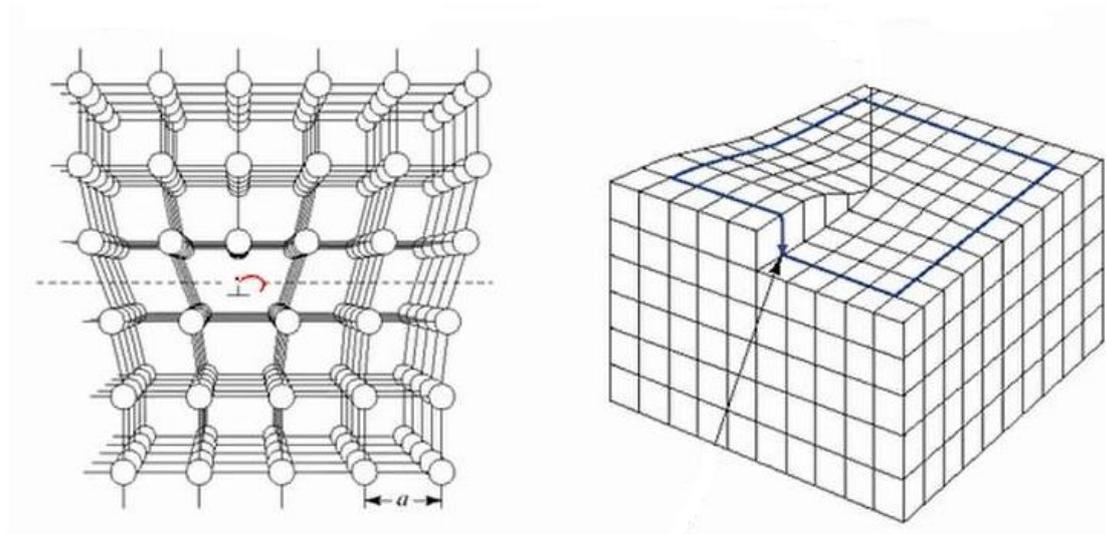


Figura 13. Dislocación en arista (Izq.) y helicoidal (Dcha.).

Aunque esté admitido que la densidad de las dislocaciones de un material es función de las condiciones de crecimiento, su origen todavía no está claro y existen dos teorías.

El primer modelo de generación de dislocaciones propuesto está ligado a las condiciones térmicas de la síntesis; estas condiciones someten al material a unas tensiones y contracciones eventuales superiores al valor crítico de cizalladura correspondiente a la dirección en la que se producen. Esta teoría se ha visto confirmada por un cierto número de hechos experimentales. El más importante es la similitud de los perfiles de gradientes de temperatura y la distribución de dislocaciones y, en segundo lugar, hay que tener en cuenta el aumento de la tasa de dislocaciones y el diámetro del lingote. Los gradientes de temperatura disminuyen con el diámetro del lingote.

El segundo modelo explica la generación de dislocaciones por la aparición de zonas de tensiones en la interficie entre dos estructuras cristalinas de parámetros de red diferentes. Las tensiones pueden inducir deformaciones plásticas que generan dislocaciones. Los defectos puntuales y las microsegregaciones que aparecen durante el crecimiento de cristales son eventualmente fuentes de dislocaciones que se transmiten por el germen. Se han obtenido justificaciones experimentales a esta teoría por observaciones con STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Tras su formación, las dislocaciones se rompen generalmente en componentes más estables y puede tener lugar un desplazamiento por efecto térmico.



Existen algunos métodos eficaces para la reducción de la tasa de dislocaciones:

-La elección del eje de tiraje: si las condiciones se mantienen fijas, para semiconductores III-V, el eje $\langle 111 \rangle$ disminuye el número de dislocaciones en un 10% en comparación con el eje $\langle 100 \rangle$ en el método LEC (Liquid Encapsulated Czochralski), aunque no sea la dirección de crecimiento más adecuada.

-La elección del dopante: si tenemos en cuenta que la evolución de una dislocación se detiene cuando encuentra otra o por la interacción de otro tipo de defecto, es previsible que la incorporación de átomos extraños a la matriz tenga una influencia sobre la densidad de defectos en el material. Esto se explica por una mayor dureza del material después de la incorporación del dopante. Dos ejemplos son, el indio y el silicio en AsGa y el estaño y azufre en InP, que reducen drásticamente la densidad de dislocaciones. [Sumino, 1987, Mikryukova, 1988]

-La elección del diámetro del lingote. A mayor grosor del lingote mayor densidad de dislocaciones.

-Defectos planos

La superficie de un cristal constituye una interrupción abrupta de la periodicidad de la red cristalina. Esta ruptura puede provocar una absorción de impurezas o un reordenamiento de átomos en la superficie que evoluciona hacia una configuración de superficie de mínima energía. También se da este problema en los límites de grano del cristal. En un compuesto AB de tipo III-V donde el apilamiento de las filas de los átomos de las diferentes especies químicas se efectúa perpendicularmente a la dirección $\langle 111 \rangle$ siguiendo un orden alternativo ABAB..., una superficie $\{111\}$ tiene un comportamiento diferente con respecto a su constitución A(III) o B(V), ya que en dicha superficie sólo se encuentran átomos del tipo A(III) o del tipo B(V).

Otro defecto plano es la macla. Ocurre cuando una parte del cristal desliza con respecto a otra parte adyacente. El deslizamiento se realiza siguiendo un plano cristalográfico de bajo índice de Miller, en general la dirección de deslizamiento es perpendicular a la dirección de apilamiento más densa. Si el desplazamiento es débil y tiene lugar en un

gran número de planos contiguos, la deformación es una macla, la parte deformada del cristal es la imagen por simetría especular de la parte no deformada.

También se dan defectos de apilamiento que ocurren cuando la secuencia normal de apilamiento de los planos (ABABAB) se ve interrumpida (ABAABAB).

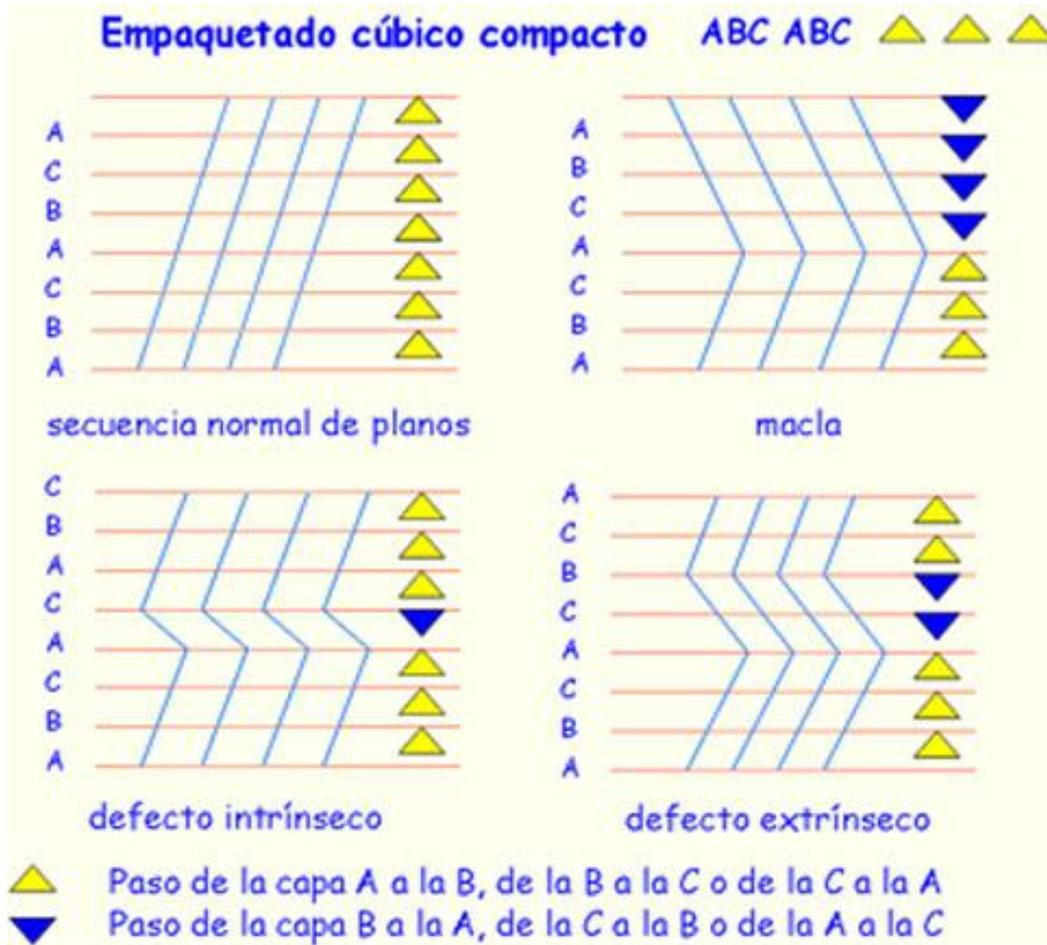


Figura 14. Tipos de defectos planos en una red cubica simple.

3.4. Crecimiento lateral CELOG

Esta técnica de crecimiento epitaxial tiene 2 fases principales.

Primero se deposita una capa de aproximadamente 2 micrómetros de material sobre el sustrato mediante una técnica de deposición en fase de vapor. Tras esto se crean aberturas circulares en la muestra en un patrón de colmena, dejando de esta manera unos canalones de material que recorren todo el sustrato mientras que en las aberturas



se elimina completamente el material dejando al descubierto solamente el sustrato. Para estar seguros se hace un ataque con ácido para eliminar todo rastro de material.

Finalmente, se le da una capa de 200 nm de espesor a toda la superficie después es atacada con ácido de iones reactivos con lo que, gracias a sus características anisotrópicas, la superficie lateral de los canalones de material queda inalterada mientras que la parte superior es atacada. Tras esto se vuelve a hacer un crecimiento en fase de vapor, esta vez a baja presión, de manera que se genere crecimiento desde la parte lateral de los canalones.

Este crecimiento lateral se da directamente sobre la superficie del cristal, por lo que los problemas derivados del crecimiento sobre un sustrato de diferente parámetro de red quedan reducidos considerablemente como se verá en el análisis de la muestra.

3.5. Dispositivos optoelectrónicos

La optoelectrónica se centra en la utilización de semiconductores capaces de absorber o emitir luz con los que construir dispositivos. Algunos de los más importantes son las células solares y los LEDs.

En la fabricación de dispositivos optoelectrónicos se busca crear una capa con impurezas donoras junto a otra capa con impurezas aceptoras, denominada unión p-n. En la zona de la unión p-n los electrones libres de la zona n se recombinan con los huecos libres de la zona p, de forma que se produce una zona de vaciamiento de carga donde solo quedan los iones fijos de la red cristalina (átomos que han cedido y ganado electrones). Por tanto, la región frontera entre la zona de tipo n (cargada negativamente) y la zona de tipo p (cargada positivamente) posee iones fijos de carga eléctrica opuesta, lo que provoca que aparezca un campo eléctrico, Fig. 15.

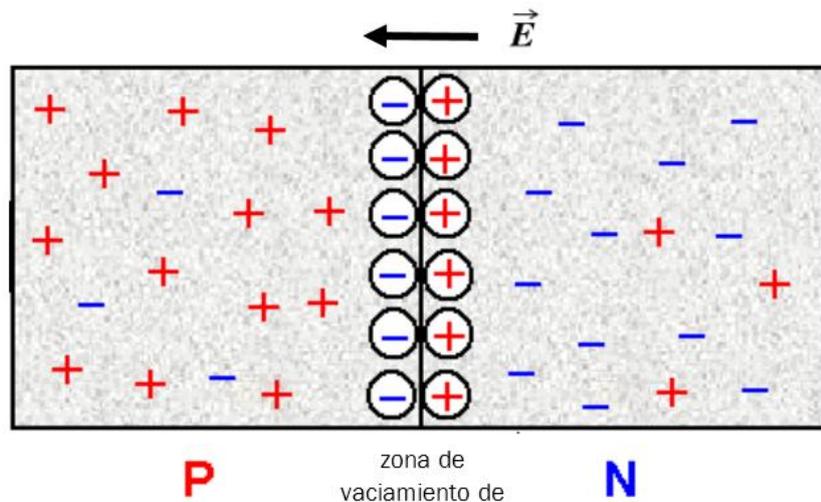


Figura 15. Unión p-n y campo eléctrico creado debido a la zona de vaciamiento de carga

Cuando un fotón con una energía E_f interactúa con un cristal, puede ser absorbido o no por un electrón perteneciente a la banda de valencia. Si la energía incidente es mayor que E_g , el electrón saltará a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia (proceso de absorción), Fig. 16. El electrón excitado, al interactuar con la red del sólido, perderá rápidamente su energía, cayendo a la base de la banda de conducción (relajación). Si los electrones no son recolectados y conducidos a un circuito externo, generalmente regresarán a la banda de valencia emitiendo un fotón de energía E_G . Este fenómeno se denomina recombinación de un par electrón-hueco. Por otra parte, la presencia de impurezas en el cristal da lugar a niveles energéticos dentro de la banda prohibida y a posibles recombinaciones, tanto radiativas como no radiativas. El campo eléctrico que aparece en la unión p-n permite la separación de los pares e-h. En todo caso, en una célula solar, dado que el objetivo es mantener la existencia de la corriente eléctrica y aprovecharla externamente, es necesario evitar al máximo los procesos de recombinación de los portadores fotogenerados. En un LED sin embargo lo que se busca será fomentar los procesos de recombinación radiativos para conseguir la emisión de luz.

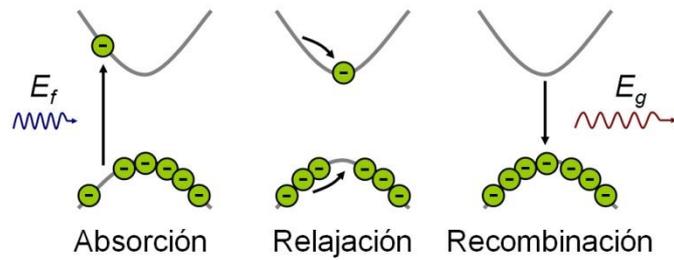


Figura 16. Procesos sufridos por los electrones y huecos en los mecanismos de absorción, relajación y recombinación.

En este sentido, un parámetro básico es el tiempo de vida medio de los portadores minoritarios, directamente proporcional a la denominada longitud de difusión de los portadores minoritarios, que es la distancia promedio que un portador minoritario puede moverse desde el punto de generación hasta que se recombina. La longitud de difusión dependerá fuertemente del número de defectos presentes en el material, de forma que una elevada longitud de difusión (mayor tiempo de vida) es indicativa de materiales con mejores calidades, y por tanto está relacionada con mayores eficiencias.



4. Caracterización mediante catodoluminiscencia

En este apartado veremos un resumen de la técnica utilizada para caracterizar la muestra a estudio. Esta técnica es la catodoluminiscencia.

4.1. Luminiscencia

Las propiedades ópticas de los semiconductores se pueden estudiar mediante técnicas espectroscópicas; en particular, las técnicas basadas en el fenómeno de la luminiscencia, emisión de luz por el material previa excitación, son especialmente útiles, ya que aportan información valiosa sobre diversas propiedades, tanto intrínsecas como extrínsecas, de los semiconductores. Los rápidos avances en la fabricación de semiconductores y de las tecnologías asociadas han incrementado la necesidad de adaptar estas técnicas, mejorando tanto su sensibilidad como su resolución espacial. En particular, resulta especialmente interesante poder obtener información con una elevada resolución espacial, ya que los dispositivos semiconductores evolucionan hacia dimensiones cada vez más reducidas, por lo que el control de parámetros a escala sub-micrométrica resulta esencial. La caracterización óptica mediante luminiscencia es ideal para el estudio de las propiedades del semiconductor por varios motivos: i) son técnicas por lo general no destructivas, ii) permiten la teledetección, por lo tanto, son útiles para análisis in-situ, por ejemplo en las etapas del crecimiento u otros procesos tecnológicos; iii) permiten en muchos casos una alta resolución espacial, pudiendo realizar estudios a escala local (micro o sub-micrométrica); iv) la disponibilidad de detectores multicanal permite la adquisición de datos espectrales en tiempos razonablemente cortos; v) se puede extraer información diversa, e.g., tensiones, temperatura, ancho de banda prohibida, composición de las aleaciones, presencia de defectos e impurezas, etc.

En un experimento de luminiscencia el semiconductor recibe energía procedente de una fuente de excitación externa, que es absorbida por su estructura electrónica generando pares electrón-hueco, que al recombinarse dan lugar a la emisión de luz. La luz emitida depende de la estructura de bandas del semiconductor, en concreto de la banda prohibida, y de los diferentes niveles debidos a impurezas y defectos en dicho semiconductor. Por consiguiente, un espectro de luminiscencia contiene información



acerca de propiedades intrínsecas, relacionadas con el ancho de banda, y propiedades extrínsecas, relacionadas con la existencia de defectos e impurezas.

La luminiscencia intrínseca, que aparece a temperatura ambiente como una banda de energía de forma casi gaussiana centrada en torno al valor del gap del material (E_g) se debe a la recombinación de electrones y huecos a través de la banda de energía prohibida. Cualquier cambio que se produzca en E_g , ya sea por cambios de temperatura, de la estructura cristalina o por dopado a concentraciones altas, puede ser monitorizado midiendo la posición de la banda de luminiscencia. Por otra parte, tanto en semiconductores de banda directa como indirecta, los espectros de emisión que dependen de la presencia de impurezas, son extrínsecos por naturaleza. En estos casos, las bandas de emisión luminiscente se activan por átomos de impurezas u otros defectos, y las propiedades de la emisión son características de cada centro luminiscente.

En la Figura 17 se muestra un esquema de las diferentes transiciones que producen emisión en semiconductores con presencia de impurezas. El proceso (1) es una transición intrabanda: un electrón excitado por encima del mínimo de la banda de conducción pierde energía hasta lograr el equilibrio térmico con la red. Este proceso de termalización puede conducir a emisión de fotones asistida por fonones o más probablemente sólo a emisión de fonones. El proceso (2) es una transición entre bandas, dando lugar a una banda de luminiscencia intrínseca. A pesar de que la recombinación ocurre desde estados cercanos a las bandas correspondientes, la distribución térmica de los portadores produce en general bandas de emisión anchas. El proceso (3) es el decaimiento de un excitón, (sería conveniente definir en pocos términos que es un exciton) observable principalmente a bajas temperaturas, siendo posibles tanto transiciones de excitones libres como ligados a impurezas (donaras o aceptoras). Los procesos (4), (5) y (6) corresponden a transiciones que se inician y/o terminan en estados localizados de impurezas (esto es, donores y aceptores) en la banda prohibida, produciendo luminiscencia extrínseca. Los procesos de recombinación entre portadores libres y portadores atrapados del tipo opuesto, procesos (4) y (5), respectivamente, las transiciones que involucran un portador de un nivel donor y otro aceptor, normalmente conocidas como transiciones de pares donor aceptor (DAP), proceso (6), se observan

normalmente a baja temperatura. Por último, también son posibles transiciones desde las bandas a niveles profundos y viceversa, o entre dos niveles profundos, proceso (7).

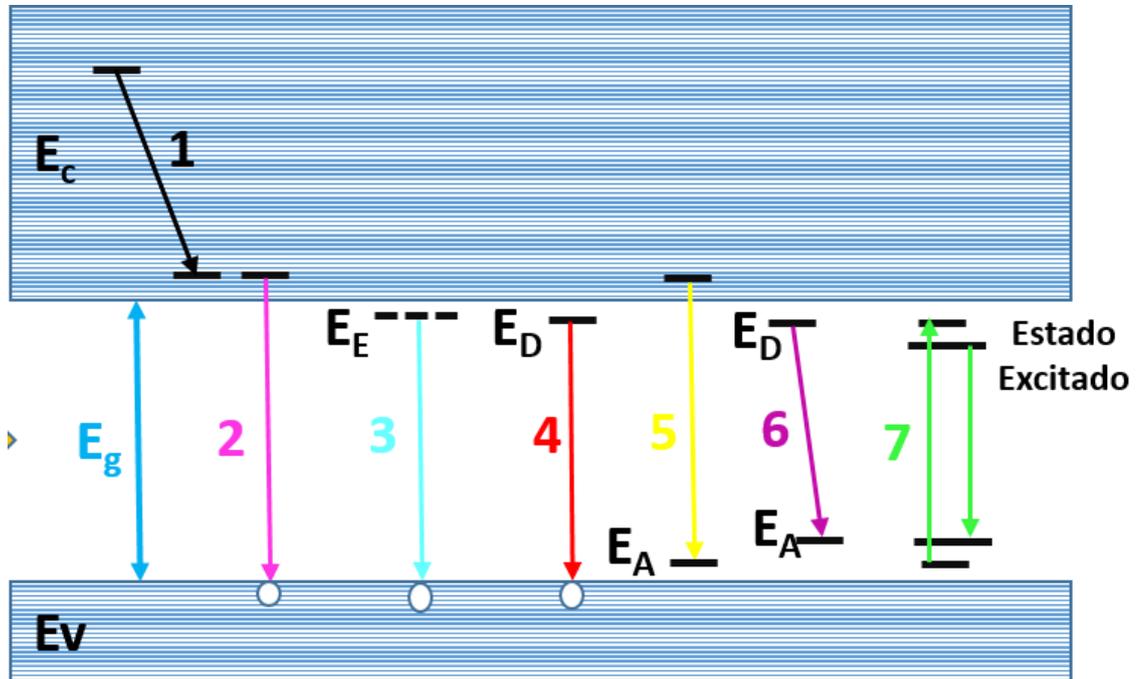


Figura 17. Esquema de las transiciones radiativas en un semiconductor de gap E_g entre la banda de conducción (E_C) y la banda de valencia (E_V). E_E denota la energía de una transición excitónica. E_D y E_A denotan las energías de transiciones que implican niveles donores y aceptores, respectivamente.

Debe tenerse muy en cuenta que la recombinación de los pares e-h también puede suceder por vía de procesos no radiativos, entrando en competición con los procesos radiativos mencionados anteriormente, con la consecuente reducción de la eficiencia cuántica interna. Los procesos no radiativos pueden ser debidos a: i) emisión múltiple de fonones (esto es, conversión directa de la energía liberada en calor); ii) efecto Auger, proceso en el que la energía liberada es transferida a otro electrón, que como consecuencia resulta emitido del átomo (este proceso es especialmente importante en el caso de concentraciones altas de portadores en exceso); iii) recombinación debida a estados superficiales y defectos, que introducen niveles de energía en la banda prohibida.

De esta forma, las técnicas de luminiscencia permiten:



- Comprender los mecanismos de recombinación de un material.
- Identificar niveles de impureza, niveles superficiales, etc.
- Determinar el gap del material
- Obtener información acerca de la calidad del material, teniendo en cuenta que las transiciones de luminiscencia (debidas a centros de recombinación radiativa) compiten con los centros de recombinación no radiativa (NRRCs), asociados con defectos.

La naturaleza del tipo de excitación sobre el material determina las distintas técnicas de luminiscencia. Entre ellas cabe citar la fotoluminiscencia (PL), en la que la excitación se realiza con una fuente de luz (por lo general un láser); la catodoluminiscencia (CL), en la que excitación se produce mediante un haz de electrones, o la electroluminiscencia (EL), en la que la excitación se realiza mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. Esta memoria versa sobre la aplicación de la técnica CL a diversos problemas en diferentes semiconductores, como son las distintas etapas de los procesos de fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos (desde los sustratos, capas epitaxiales, nanoestructuras, heteroestructuras, procesados., hasta el dispositivo final). Se pondrá énfasis en ver cómo la CL es una técnica de caracterización única para algunos de estos problemas.

La principal diferencia entre la PL y la CL radica, por consiguiente, en la fuente de excitación, lo que tiene implicaciones relativas a la resolución espacial, profundidad de penetración, generación de pares e-h, etc. En el caso de la PL, concretamente cuando se excita la muestra y se recoge la señal de PL a través de un objetivo de un microscopio óptico (micro-PL), el tamaño del haz láser enfocado sobre la muestra está limitado por la difracción de la luz, por lo que es del orden de la longitud de onda del láser utilizado, pudiendo conseguir resoluciones espaciales en torno a una micra. Tal resolución no es suficiente cuando se trata de estudiar estructuras con dimensión sub-micrométrica, como es el caso de los nanohilos y muchos dispositivos electrónicos en los que los procesos locales ocurren en dimensiones sub-micrométricas; cuando se utiliza un haz micrométrico se obtiene más bien un promedio de las propiedades ópticas en un



volumen que puede presentar dispersión de las mismas, e.g. se excitan varios nanohilos con un haz láser. Es cierto que se pueden conseguir mejoras de la resolución espacial mediante la microscopía confocal, si bien la resolución sigue estando por encima de lo necesario para muchos problemas. También se puede mejorar la resolución de la PL mediante la técnica de microscopía óptica de escaneo de campo próximo (SNOM), en la que la resolución no está limitada por la difracción, sino por el tamaño de la apertura de la sonda (normalmente una fibra especialmente preparada) cuando esta se coloca muy cerca de la superficie de la muestra (distancias menores que la longitud de onda de excitación, situación de campo próximo). Sin embargo, las intensidades de las señales obtenidas con esta técnica son muy bajas, siendo necesarios tiempos de adquisición muy elevados (dando lugar a una muy baja relación señal/ruido), lo que, junto con el hecho de ser una técnica compleja, dificulta mucho su empleo para el estudio de las estructuras mencionadas. Por el contrario, y como se expondrá más adelante, la resolución espacial en la CL puede llegar a ser del orden de unas pocas decenas de nm, siendo mucho más sencilla de usar que la técnica SNOM.

Por otro lado, la profundidad de penetración en PL viene dada por el coeficiente de absorción del material, lo que supone penetraciones muy reducidas. Aun contando con láseres intercambiables, la profundidad de penetración en experimentos de PL, teniendo en cuenta que la excitación se hace con energía por encima de la de la banda prohibida (fuertemente absorbida), llega solo hasta unos cientos de nms en el mejor de los casos. En CL, por el contrario, la penetración del haz de electrones en la muestra se puede variar cambiando la energía del haz de electrones, lo que permite realizar análisis en profundidad. Esto es especialmente interesante en el caso de estructuras multi-capa, lo que hace que la técnica CL adquiera aún mayor relevancia para la caracterización de dispositivos electrónicos formados por heteroestructuras. Este hecho se ilustrará en esta tesis con el estudio de la degradación de láseres de diodo de alta potencia y guías de onda grabadas por ataque seco sobre estructuras de pozos cuánticos múltiples (MQW).

En el caso de la CL la excitación se realiza mediante un haz de electrones, generalmente en un microscopio electrónico de barrido (SEM). El uso de electrones con energías en el rango de cientos de eVs hasta decenas de keV, presenta varias ventajas con respecto a



la PL, especialmente si se trabaja con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), en el que se consiguen resoluciones espaciales muy elevadas. Conviene recalcar que la energía de los electrones en un SEM es mucho mayor que la de los fotones que se usan como excitación en la PL. Esto supone que un electrón acelerado puede generar muchos pares electrón-hueco (e-h), mientras que en el caso del láser cada fotón genera un par e-h.

El manejo de la técnica de CL es sencillo y rápido, permitiendo obtener información tanto de la distribución local de la eficiencia de emisión, como información espectral detallada de las distintas estructuras reveladas. Además, permite correlacionar las propiedades ópticas con la morfología de la muestra, obtenida a partir de las imágenes de electrones secundarios en el SEM. El acoplamiento de la CL a un equipo SEM permite obtener ventajas adicionales, pudiéndose realizar análisis complementarios tales como espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDX), corrientes inducidas por haz de electrones (EBIC), etc., siempre y cuando se cuente con este tipo de detectores acoplados al microscopio. También resulta de enorme interés la obtención de la señal CL en un microscopio electrónico de transmisión (TEM), lo que permite combinar las capacidades de análisis estructural y cristalográfico de un TEM con la emisión de luminiscencia en muy alta resolución. Todas las razones expuestas convierten a la técnica de la CL en una de las principales herramientas para la caracterización de materiales semiconductores, en particular en la escala manométrica y de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.

Las primeras aplicaciones de la CL estuvieron principalmente enfocadas al estudio de muestras geológicas, comenzando a usarse para el estudio de materiales semiconductores epitaxiales a partir de 1960 [3]. Hay que señalar que la necesidad de información local en los semiconductores empieza por esas fechas, primero enfocada al estudio de defectos extendidos, y posteriormente al estudio de inhomogeneidades de rango microscópico, para finalmente convertirse en una herramienta fundamental para el estudio de estructuras de dimensión reducida, base de las próximas generaciones de dispositivos electrónicos.

4.1.1. Excitación por haz de electrones

A) Tipos de Señal

Cuando un haz de electrones, que denominaremos haz primario, incide sobre la superficie de un material se producen varios mecanismos de interacción entre el haz y la muestra, tanto elásticos como inelásticos, que dan lugar a la generación de diferentes tipos de señales, Fig. 18 a. Los electrones primarios pueden ser retrodispersados en la superficie de la muestra sin pérdida de energía (backscattered electrons, BSE), o sufrir pérdidas de energía, con la consiguiente transferencia de energía a la muestra, dando lugar a diferentes procesos, tales como la generación de electrones secundarios (SE), que son electrones arrancados del material, emisión de rayos X, generación de pares electrón-hueco, electrones Auger, etc. En muestras muy delgadas, se pueden obtener también electrones transmitidos a través de la muestra. Todos estos procesos dan lugar a la formación de diferentes señales que pueden usarse en la caracterización de las propiedades eléctricas, químicas, estructurales y ópticas del material analizado.

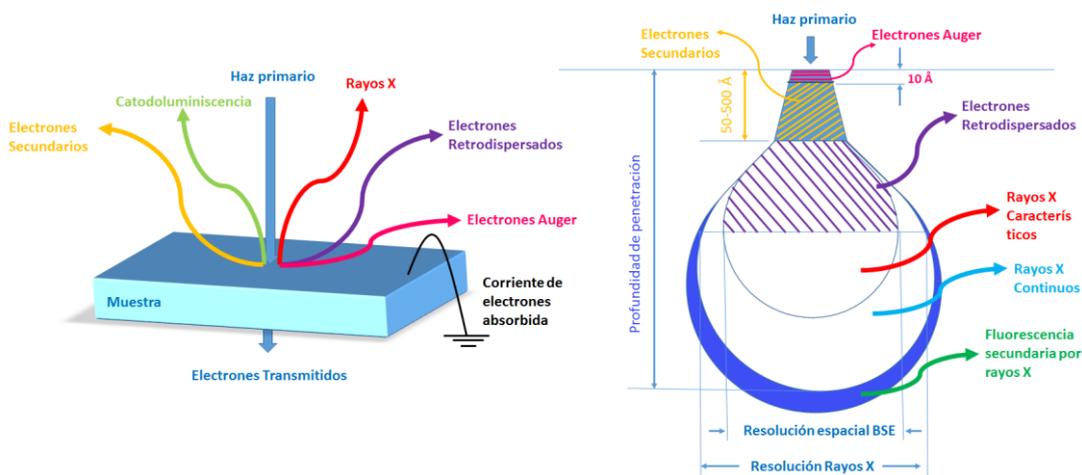


Figura 18. Representación esquemática de la interacción de un haz de electrones con una muestra en un SEM: a) diferentes señales generadas por el bombardeo del haz de electrones primario; b) modelo con forma de lágrima representando el volumen de interacción del haz de electrones y la profundidad de los distintos tipos de señales.



B) Volumen de generación

Como se ha mencionado, cuando un haz de electrones incide sobre un material da lugar a dispersiones elásticas e inelásticas. Como resultado de las dispersiones inelásticas dentro del material se produce tanto una pérdida de energía como una desviación aleatoria de las trayectorias de los electrones. El volumen de interacción o volumen de generación de señal es función de la energía del haz de electrones (E_b) así como del número atómico (Z) del material (Imagen 18 b). Para bajos números atómicos el volumen de generación tiene forma de lágrima, mientras que a medida que Z crece su forma cambia a esférica ($15 < Z < 40$) o hemisférica ($Z > 40$). Asumiendo una forma más o menos esférica (misma anchura que profundidad), se suele hablar únicamente del rango de penetración de los electrones (R_e) como parámetro característico de dicho volumen, Fig. 18 b.

Existen diversas expresiones empíricas para el valor de R_e . La aproximación de Grün permite obtener un rango de electrones primario simplificado, dependiente únicamente de la densidad de la muestra (ρ) y la energía del haz de electrones [4]:

$$R_e = \left(\frac{0.0398}{\rho} \right) E_b^{1.75} \quad (2.1)$$

donde R_e se obtiene en μm cuando la densidad se expresa en gr/cm^3 . Una estimación más precisa del rango de electrones, en función de la densidad de la muestra, su peso atómico (A) y número atómico (Z) y la energía del haz primario, viene dada por la expresión de Kanaya y Okayama:

$$R_e = \left(\frac{0.0276A}{\rho Z^{0.889}} \right) E_b^{1.67} \quad (2.2)$$

Los rangos de penetración estimados por el método de Kanaya y Okayama son mayores que los calculados por la fórmula de Grün.



4.1.2. Señal de Catodoluminiscencia (CL)

Se define la señal de CL como la emisión de luz en una muestra semiconductoras como consecuencia de la excitación con un haz de electrones. En este proceso, la energía de los electrones incidentes se disipa en la muestra, produciendo que los electrones de la banda de valencia salten a la banda de conducción, con la consiguiente generación de un hueco, produciéndose de esta forma un exceso de pares e-h en el material. Posteriormente, la carga generada se puede difundir y volver a recombinarse, lo que puede ocurrir a través de procesos radiativos o no radiativos. En el primer caso la recombinación de un par e-h produce la emisión de un fotón. En todo este proceso pueden estar implicados diferentes centros de recombinación (radiativos y no radiativos), cuyas concentraciones relativas y eficiencias de recombinación contribuyen a la intensidad de las diferentes emisiones de luminiscencia. En particular, su distribución espacial es responsable del contraste de las imágenes de luminiscencia.

De esta forma, en el proceso de emisión de luz intervienen los mecanismos de generación de pares e-h, difusión de portadores, captura y/o aniquilación y recombinación de portadores. La comprensión cualitativa y cuantitativa de la CL va a requerir del conocimiento de algunos parámetros físicos importantes, como la longitud de difusión de los portadores o el coeficiente de absorción para los fotones emitidos, así como entender los mecanismos de reflexión interna, el papel que juegan los estados superficiales, etc. Muchos de estos parámetros se pueden determinar observando la dependencia de la señal de CL con la energía del haz de electrones.

4.1.3. Generación de pares e-h

La energía del haz de electrones en un SEM es muy elevada (100 – 30000 eV), por lo que cada electrón tiene mucha energía para producir electrones desde la banda de valencia a la de conducción, con la consiguiente generación de pares e-h. Se define como energía de ionización (E_i) la energía necesaria para generar un par e-h, cuyo valor está en torno a tres veces la energía de la banda prohibida del material (E_g). Se suele usar para la misma la relación empírica:



$$E_i = 2.8E_g + C$$

donde C representa la energía adicional empleada en el proceso de ionización, energía que se transfiere predominantemente a la red y que está relacionada con la energía del fonón, dependiendo por tanto de la composición del material (con un valor comprendido entre 0 y 1 eV).

La tasa total de generación de pares e-h (G), o número de pares electrón-hueco generados por cada electrón, es función de la energía del haz incidente y de la energía de ionización, siendo su expresión:

$$G = \frac{E_b(1-R)}{E_i}$$

donde R representa la fracción de energía pérdida por retrodispersión (relación de energía transmitida y retrodispersada).

Se define la tasa de generación local de portadores como el número de pares e-h generados para una energía dada del haz de electrones por unidad de profundidad. Su expresión viene dada como:

$$g(r, z) = GI_b \frac{\langle g \rangle}{e} = \frac{E_b(1-R)I_b}{e E_i} \langle g \rangle$$

donde $\langle g \rangle$ es la distribución normalizada de la energía de ionización en el volumen de generación, I_b la corriente del haz de electrones y e la carga del electrón. Una de las funciones de tasa de generación más ampliamente usadas, $g(z)$, es la función de Everhart-Hoff:

$$g(z, R_e) = \frac{0.6}{R_e} + 6.21 \left(\frac{z}{R_e} \right) - 12.4 \left(\frac{z}{R_e} \right)^2 + 5.69 \left(\frac{z}{R_e} \right)^3$$

$$0 \leq z \leq 1.1R_e$$

$$g(z > 1.1R_e) = 0$$



donde z es la distancia desde la superficie en la dirección del haz de electrones, función que no tiene en cuenta la divergencia lateral de los electrones primarios en el volumen de generación. Mientras que, si se considera una forma no esférica del volumen de generación, se debe trabajar con la tasa de generación generalizada, $g(z, r, R_e)$, cuya expresión viene dada por:

$$g(r, z, R_e) = \frac{\Gamma\left(\frac{z}{R_e}\right)}{R_e \sigma^2(z, R_e)} e^{\left(\frac{-r^2}{2\sigma^2(z, R_e)}\right)}$$

$$\Gamma\left(\frac{z}{R_e}\right) \approx e^{\left[-7.5\left(\frac{z}{R_e} - 0.3\right)^2\right]}$$

$$\sigma^2(z, R_e) = 0.36d^2 + 0.11\frac{z^3}{R_e}$$

siendo r la distancia radial desde la trayectoria original de los electrones primarios, $\Gamma(z/R_e)$ la función profundidad-dosis que describe la variación de la tasa de generación de pares e-h con la profundidad, y $\sigma^2(z, R_e)$ describe la divergencia de un haz de electrones con diámetro gaussiano d .

4.1.4. Eficiencia cuántica interna

Cada centro de recombinación, radiativo o no radiativo, se caracteriza por su tasa de recombinación R (R_r , R_{nr} , respectivamente), inversamente proporcional al tiempo de recombinación de los portadores (τ_r y τ_{nr} , respectivamente). En presencia de ambos tipos de centros de recombinación, el tiempo de vida de los portadores está relacionado con los tiempos de recombinación mediante la expresión:



$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$$

siendo τ es el tiempo de recombinación. Ambos, τ_r y τ_{nr} , pueden ser el resultado de diferentes centros de recombinación, de forma que:

$$\tau_r^{-1} = \sum_i \tau_{ri}^{-1}$$
$$\tau_{nr}^{-1} = \sum_j \tau_{nrj}^{-1}$$

donde los sub-índices i y j se refieren a los diferentes centros de recombinación, radiativos y no radiativos, respectivamente.

Se define la eficiencia cuántica interna η como la relación entre la tasa de recombinación radiativa con respecto a la tasa de recombinación total, de forma que su expresión es:

$$\eta = \frac{R_r}{R} = \frac{\tau}{\tau_r} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}}}$$

Las imágenes de CL convencionales pueden recoger la luz proveniente de todo el rango espectral del detector, denominándose pancromáticas, o estar referidas a una determinada longitud de onda de emisión, denominándose monocromáticas. En las imágenes pancromáticas el contraste va a estar determinado por las fluctuaciones locales en la eficiencia cuántica interna, es decir, por la relación entre las tasas de recombinación radiativa y no radiativa. Para la obtención de las imágenes monocromáticas se selecciona una ventana espectral estrecha correspondiente a una emisión de luminiscencia, por lo que este tipo de imágenes permiten intuir la distribución de un determinado centro de recombinación. En este caso se define la eficiencia cuántica interna para una emisión monocromática derivada de un centro de recombinación particular, con un tiempo de recombinación τ_{ri} , como:



$$\eta_l = \frac{\tau}{\tau_{rl}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{rl}}{\tau_{nr} + \tau_r}}$$

El contraste está determinado por la relación entre la tasa de recombinación responsable de tal emisión y la tasa de recombinación de los diferentes caminos de recombinación, radiativos y no radiativos.

Teniendo en cuenta que las tasas de recombinación ($1/\tau_{ri}$ y $1/\tau_{nrj}$) son proporcionales a $N_{ri}\sigma_{ri}v_{th}$ y $N_{nrj}\sigma_{nrj}v_{th}$, respectivamente (v_{th} es la velocidad térmica de los portadores), las eficiencias cuánticas internas, y por lo tanto el contraste de las imágenes de CL, van a estar gobernadas por la concentración de los centros de recombinación (N) y sus correspondientes secciones eficaces de captura (σ).

4.1.5. Intensidad de la señal de CL

Con arreglo a lo expuesto anteriormente, la expresión de la intensidad de CL, o número de fotones emitidos por unidad de tiempo, tiene en cuenta los procesos de generación, difusión y recombinación de portadores. Además, de considerar los efectos puramente ópticos como la auto-absorción de los fotones emitidos, la reflexión interna total o las pérdidas por reflexión/refracción en la superficie; factores que determinan la eficiencia cuántica externa y que son relativamente importantes. Por ejemplo, la absorción interna de la luz es más importante en CL que en PL, ya que, en CL, especialmente para voltajes altos, los fotones son generados en zonas más profundas que en PL, por lo que tienen que recorrer más distancia antes de salir del material, siendo el resultado la disminución de la señal de CL, principalmente para fotones de energías altas, tales como los correspondientes a la emisión del borde de banda (NBE). Esto provoca, por ejemplo, que en ocasiones no se observen las bandas asociadas con los excitones libres.

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra se genera un exceso de portadores, Δn , alcanzándose una concentración n superior a la de equilibrio (n_0), $\Delta n = n - n_0$. Los portadores en exceso se recombinan al desaparecer la excitación, produciéndose un proceso de relajación hasta alcanzar la concentración de equilibrio. A partir de la tasa



de recombinación global, $\Delta n(r)/\tau$, se puede derivar la intensidad de CL. Si se tiene en cuenta que solo una parte de los portadores generados se recombina radiativamente ($\eta\Delta n(r)/\tau \equiv \Delta n(r)/\tau_r$), se puede expresar la intensidad total de CL como:

$$I_{CL} = \int_V f \frac{\Delta n(r)}{\tau_r} d^3r$$

donde f contiene los parámetros de corrección del sistema de detección de CL, tales como la eficiencia del detector, la eficiencia de transmisión del monocromador, etc., así como los factores que dan cuenta de que no todos los fotones generados por la muestra son emitidos. Resolviendo la ecuación de continuidad se llega a la expresión:

$$I_{CL} = f_D f_A f_R \eta \frac{GI_b}{e}$$

donde f_D representa varios parámetros del sistema de detección (eficiencia cuántica del detector, eficiencia de transmisión del monocromador, etc.), f_A es un factor que representa las pérdidas por absorción interna y f_R es un factor que corrige la reflexión interna y la reflexión/refracción en la superficie de la muestra:

$$f_A = \frac{1}{1 + \alpha L}$$
$$f_R = \frac{n - \sqrt{n^2 - 1}}{2n} \left[1 - \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \right]$$

siendo n el índice de refracción, α el coeficiente de absorción y L la longitud de difusión de los portadores libres, que representa la distancia que pueden recorrer los portadores en exceso antes de recombinarse debido a la difusión de los mismos. Además de estos mecanismos de pérdidas, la eficiencia de la luminiscencia varía con otros factores como la temperatura, la presencia de defectos (como las dislocaciones), el tipo de dopado y su concentración o la presencia de campos eléctricos internos. En particular, la eficiencia cuántica se incrementa mucho a bajas temperaturas, por lo que la señal de CL mejora al disminuir la temperatura.



4.1.6. Resolución espacial en CL

La resolución espacial en CL no viene dada únicamente por el volumen de generación, sino que hay que tener en cuenta que los portadores libres y/o excitones pueden difundir antes de recombinarse, en cuyo caso la recombinación tiene lugar fuera del volumen de generación. Esta difusión remodela la función de distribución de pares e-h, $g(r,z)$, afectando a la resolución espacial de las medidas de CL. Por tanto, la resolución experimental de la CL va a depender del rango de penetración (R_e), directamente relacionado con la energía del haz de electrones, y de la longitud de difusión de los portadores (L_D). De esta forma, el diámetro mínimo que puede ser resuelto por CL es:

$$\Phi_{CL} = \sqrt{R_e^2 + L_D^2}$$

En cuanto al proceso de difusión, normalmente la longitud de difusión de los portadores minoritarios va a ser el parámetro dominante. Sin embargo, contrariamente al caso de las medidas de PL, en condiciones de alta excitación en CL se puede generar también una población relevante de portadores mayoritarios, respecto a la concentración de portadores libres en equilibrio, por lo que se debería tener en cuenta la longitud de difusión ambipolar.

Considerando una fuente puntual como origen de los portadores, podemos considerar que la concentración de portadores libres disminuye exponencial respecto a la posición de origen debido a la difusión. En tres dimensiones:

$$n(r) \propto e^{(-r/L_D)}$$
$$L_D = \sqrt{\frac{kT\tau\mu}{e}} = \sqrt{D\tau}$$

siendo μ la movilidad de los portadores, k la constante de Boltzmann, T la temperatura de la muestra, τ el tiempo de vida de los portadores y D el coeficiente de difusión.

Mediante la reducción del rango de penetración de los electrones (R_e), es decir, bajo unas condiciones experimentales en las que el haz de electrones se puede considerar prácticamente como una fuente puntual de pares e-h, se podría trabajar en CL



prácticamente en régimen difusivo. Este tipo de configuraciones son posibles gracias a las elevadas corrientes del haz de electrones en los actuales microscopios de emisión de campo, que pueden suministrar haces de electrones con dimensiones nanométricas para voltajes bajos. De hecho, para voltajes muy bajos (<1 kV) el tamaño del haz es de aproximadamente 2 nm, con lo que el volumen de generación efectivo es sólo de unas decenas de nm cúbicos, lo que permite asumir que la fuente de generación es puntual y la resolución espacial viene determinada principalmente por la longitud de difusión de los portadores.

En estructuras de dimensiones muy pequeñas (nanohilos, puntos cuánticos, etc.) la difusión puede estar limitada por la propia dimensión de la estructura. Por otro lado, las estructuras multicapas se pueden estudiar con elevada resolución debido al confinamiento de los portadores generados en las diferentes capas. Por ejemplo, las estructuras de un láser de diodo se pueden caracterizar muy bien con esta técnica, permitiendo imágenes de CL capa a capa, debido a la difusión limitada de los portadores generados y a las diferentes ventanas espectrales de emisión de las diferentes capas.

También se pueden obtener imágenes de CL con una alta resolución espacial en áreas defectuosas, en las que cambia la eficiencia cuántica interna con respecto a las zonas colindantes. Así, en regiones cercanas a defectos, por ejemplo, dislocaciones, que son zonas de recombinación no radiativa, la longitud de difusión queda limitada por los defectos, mejorando así la resolución espacial con respecto a las regiones libres de defectos, donde la difusión permite que los portadores se propaguen fuera del volumen de generación.

Como se puede deducir de lo comentado, la resolución espacial en la técnica de la CL requiere de una adecuada elección de las condiciones de excitación para cada muestra en estudio. Es importante notar que el incremento de la energía del haz de electrones supone también incrementar la tasa de generación de pares e-h. En muchas ocasiones, con el fin de mantener constante la tasa de generación, se suele ajustar la corriente del haz, I_b , manteniendo constante el producto de la corriente del haz y el voltaje, V_b , lo que permite variar la profundidad de penetración manteniendo constante la generación de pares e-h.



4.2. Catodoluminiscencia acoplada al SEM

Los experimentos de CL se han llevado a cabo en un SEM LEO serie 1500 FE-SEM, en una cámara de alto vacío (10^{-10} Torr). Al igual que la mayoría de los actuales microscopios SEM, trabaja utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (Field Emission Gun, FEG), que proporciona un haz de electrones muy focalizado, lo que permite mejorar la resolución espacial y minimizar las cargas sobre la muestra, causando así menos daños en muestras sensibles.

4.2.1. Sistema de recolección de luz

Los fotones producidos como consecuencia de la recombinación radiativa de pares e-h, esto es, la emisión de luminiscencia emergente desde el interior de la muestra a la superficie, se dispersan debido al elevado índice de refracción de los semiconductores, lo que hace que los rayos de luz emergentes se desvíen de la normal; este efecto de dispersión, junto con el hecho de que las señales ópticas son débiles, hace que se requiera de una óptica altamente eficiente. En este contexto, el montaje óptico de recogida de la luz y su acoplamiento a las etapas espectroscópicas y de detección es el núcleo de los montajes modernos de CL. El montaje experimental de CL acoplado a un microscopio SEM está compuesto por: la óptica de recolección, las partes que guían la luz hasta el espectrómetro, el espectrómetro y los detectores. También suele disponerse de una plataforma criogénica para medidas a baja temperatura.

El sistema de colección de fotones es un elemento fundamental, debido a que los volúmenes de generación son pequeños y la emisión de luminiscencia es muy débil, especialmente si se desea trabajar con bajos voltajes para aplicaciones de alta resolución espacial. Por ello se deben recoger con alta eficiencia todos los fotones disponibles, con el fin de mejorar la relación señal/ruido. El sistema de colección consiste básicamente en un espejo, que va unido al sistema que guía los fotones hasta el espectrómetro o detector. Los espejos con ángulos sólidos grandes son los que presentan mejor eficiencia de recolección, entre ellos se encuentran los espejos parabólicos (como en este estudio) y elipsoidales. Estos espejos permiten recolectar la



mayor parte de la luz emitida por la superficie de la muestra. Están provistos de un orificio en la parte superior, alineado con la columna del microscopio, para permitir el paso del haz de electrones hacia la muestra. El haz de electrones debe incidir sobre la muestra en el foco del espejo, lo que se consigue con un alineamiento correcto del sistema y la elección adecuada de la distancia de trabajo. La luz recogida por el espejo se dirige hacia el espectrómetro o detector a través de una guía (como en el montaje que se ha utilizado) o una fibra óptica. En la Figura 19 se puede observar un esquema completo del sistema de CL acoplado a un SEM empleado en este TFG, en el que se han incluido todos los detectores disponibles en este equipo.

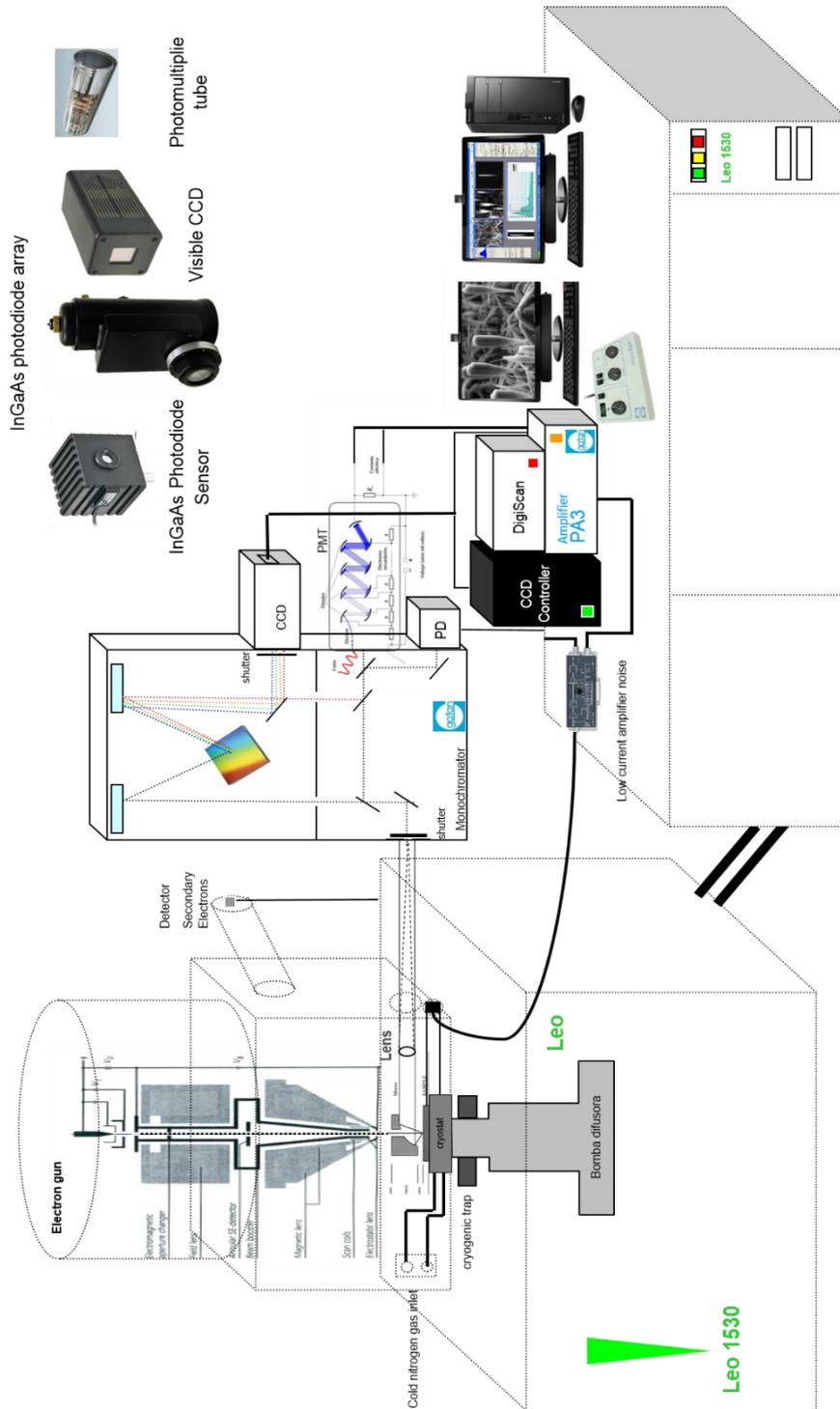


Figura 19. Esquema del sistema experimental de CL/EBIC acoplado al SEM.



4.2.2. Modo imagen y modo espectral

La detección de la luminiscencia de la muestra se puede realizar en los denominados modos imagen y modo espectral. Considerando un sistema de detección clásico, como un tubo fotomultiplicador (PMT), por ejemplo, el sistema de CL suele constar de un monocromador, con redes de difracción intercambiables, a la salida del cual se sitúan los distintos detectores. En el modo imagen la adquisición de la intensidad de luminiscencia, para una determinada longitud de onda o para todo el conjunto de longitudes de onda detectado por el detector, se sincroniza con el barrido del haz de electrones, obteniéndose las denominadas imágenes monocromáticas o pancromáticas. En el caso de las imágenes pancromáticas, la luz se lleva directamente al detector, sin pasar por el monocromador, mientras que, en el caso de las imágenes monocromáticas, se selecciona una determinada longitud de onda de todas las obtenidas al pasar la luz por la red de difracción. En el modo espectral, la luz pasa a través del monocromador, haciéndose un barrido en longitudes de onda y recogiendo la intensidad de luz para cada λ , obteniéndose así el espectro de luminiscencia $I(\lambda)$. En este modo se puede trabajar en forma puntual (fijando el haz de electrones primario en un determinado punto de la muestra) o en modo barrido, de forma que se integra la intensidad de luz para cada λ en toda el área barrida en la muestra.

La forma de operar en el sistema de CL consiste por consiguiente en recoger la luz mediante el espejo parabólico y enviarla a la rendija de entrada. A partir de aquí, puede seguir diferentes caminos, dependiendo del modo de operación. Se puede enviar directamente al detector, sin pasar por la red de difracción (monocromador), de forma que se recoge la imagen pancromática. Si por el contrario la luz pasa a través del monocromador, es dispersada espectralmente, pudiéndose obtener las imágenes monocromáticas o el espectro $I(\lambda)$. Si en esta situación la red de difracción se sitúa en el origen (orden 0), no hay dispersión espectral y se obtiene la imagen/espectro de orden cero, similar a una imagen pancromática, aunque el camino recorrido por la luz es diferente, ya que pasa por el monocromador. La operación del orden cero es muy práctica para el alineamiento del sistema.

Las imágenes de luminiscencia son imágenes de contraste, que revelan los cambios locales en la señal de CL, principalmente atribuibles a los cambios locales en la eficiencia cuántica interna por las fluctuaciones en la concentración de los centros de recombinación, radiativos y no radiativos, tal y como se ha mencionado anteriormente. En la Figura 20 se puede observar la imagen SEM y pancromática de una muestra de GaN crecida por el método amonotérmico. Como puede apreciarse, la señal de CL revela áreas que no se observan en las imágenes de electrones secundarios. Las regiones oscuras y brillantes están asociadas con variaciones de la eficiencia cuántica interna, en este caso concreto asociadas con la distinta incorporación de impurezas en función de las diferentes facetas de crecimiento del cristal. Por su parte, las imágenes monocromáticas, como ya se ha comentado, son muy útiles para comprobar la homogeneidad local de una determinada emisión, permitiendo intuir la distribución de un determinado centro de recombinación. Por ejemplo, son muy útiles para analizar la correlación entre las emisiones excitónicas y las emisiones de defectos profundos.

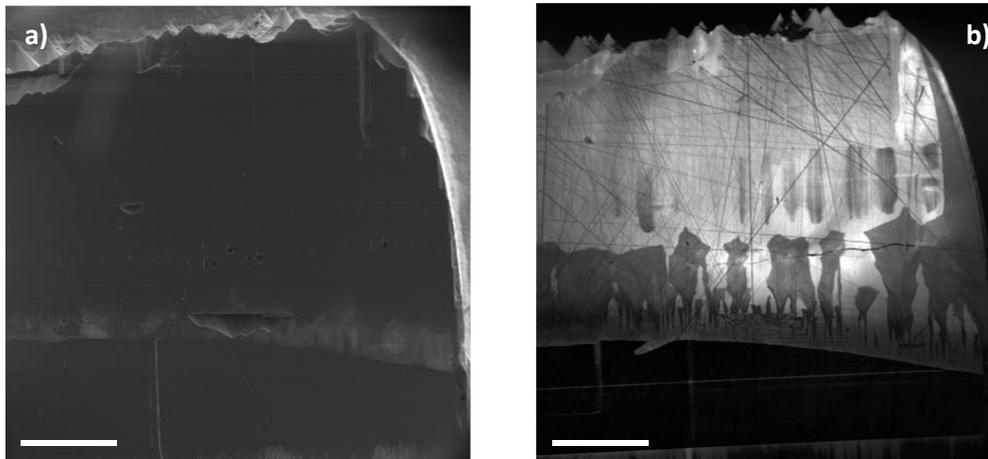


Figura 20. a) Imagen SEM de una muestra de GaN crecida por el método amonotérmico; b) imagen panCL correspondiente.

4.2.3. Detectores

Los detectores son esenciales para el rendimiento del sistema CL, tanto en imagen como espectral. Los modernos sistemas de CL suelen venir equipados con varios detectores, que permiten cubrir diferentes rangos espectrales y que pueden ser de un único canal o multicanal.



Los detectores de un sólo canal (tubos fotomultiplicadores PMT, fotodiodos, etc.) permiten trabajar en modo imagen y espectral, aunque son poco útiles para el análisis espectroscópico, ya que la adquisición del espectro con un detector de un único canal implica un elevado tiempo de adquisición, por lo que sólo suele ser viable la posibilidad de adquisición de unos pocos espectros locales en un tiempo razonable. Originalmente el equipo de CL del grupo de investigación contaba sólo con un PMT convencional de GaAs:Cs, para detección en el rango 300–900 nm, y un detector de Ge para la detección en el IR. A pesar de sus inconvenientes para uso en modo espectral, el uso de PMTs sigue presentando interesantes ventajas, ya que son detectores de una extraordinaria sensibilidad, siendo su inconveniente que son de sólo un canal. Por ello siguen siendo muy interesantes para detección en modo imagen. Actualmente el equipo posee también un PMT de InGaAs:Cs que extiende la detección hasta 1010 nm. Para la detección en el IR se contaba tradicionalmente con un detector de Ge, refrigerado con nitrógeno líquido y que usa un sistema *lock-in* para la eliminación de ruido, equipo que sigue estando disponible pero cuyo uso ha quedado reemplazado por otro tipo de detectores en el IR. En particular, se ha instalado recientemente en el equipo un fotodiodo de InGaAs, detector monocanal, sensible en el rango 800 – 1700 nm, con el que se ha trabajado generalmente en modo imagen.

La última generación de montajes experimentales de CL permite una rápida adquisición del espectro mediante el uso de detectores multicanal, como por ejemplo los dispositivos de carga acoplada, también conocidos como cámaras CCDs. En este tipo de detectores multicanal, cada pixel recoge la información de la intensidad de luminiscencia correspondiente a una longitud de onda diferente, lo que permite registrar el espectro en tiempos muy cortos. La resolución espectral depende del tamaño en píxeles de la CCD y de la red de difracción utilizada. Con el uso de estos detectores se recoge, por tanto, el espectro completo de una sola vez en el rango de detección de la CCD. Esto permite obtener información espectral completa de áreas grandes en tiempos relativamente cortos. Para ello se selecciona un área de interés y se define un tamaño de paso (en X e Y), lo que conforma una matriz de puntos, recogiendo el espectro en cada uno de dichos puntos. Este modo de operación se denomina modo de imagen espectral (SI). El resultado es una imagen donde cada pareja



de coordenadas espaciales se asocia con un espectro. La imagen espectral permite, por tanto, la adquisición de una gran cantidad de datos en un tiempo reducido. La utilización posterior de algoritmos de ajuste permite la conversión de estas imágenes en imágenes relacionadas con los parámetros espectrales (intensidad, posición y anchura a media altura de cada banda de emisión). En la Figura 21 se muestra un ejemplo de este tipo de procedimiento, donde se observa la imagen SEM y pancromática de una zona en estudio correspondiente a una muestra de GaAs con dominios de inversión. Los espectros recogidos en diferentes zonas muestran la emisión banda a banda del GaAs a ~ 820 nm y la presencia de diferentes bandas de defectos, en particular una banda intensa a ~ 950 nm. Las imágenes de la intensidad de ambas bandas permiten observar la disminución de la emisión banda a banda en la intercara entre dominios y la aparición de la banda a 950 nm justamente en esta región defectuosa.

Actualmente el equipo dispone de dos detectores multicanal, uno para el visible (CCD de Si), con rango de detección 200–1100 nm, y un array de fotodiodos (InGaAs) para detección en el IR (800–1700 nm). Los detectores multicanal deben ser de bajo ruido, alta sensibilidad y linealidad excelente. En concreto, un nivel bajo de ruido se consigue enfriando el detector. En el caso de la CCD de Si esto se hace a través de refrigeración Peltier, mientras que para el array de InGaAs se dispone de un recipiente dewar con nitrógeno líquido. Esta última solución es mejor con objeto de reducir el ruido, así como debido a la ausencia de vibraciones que pueden ser introducidas por el ventilador en los detectores CCD enfriados vía Peltier.

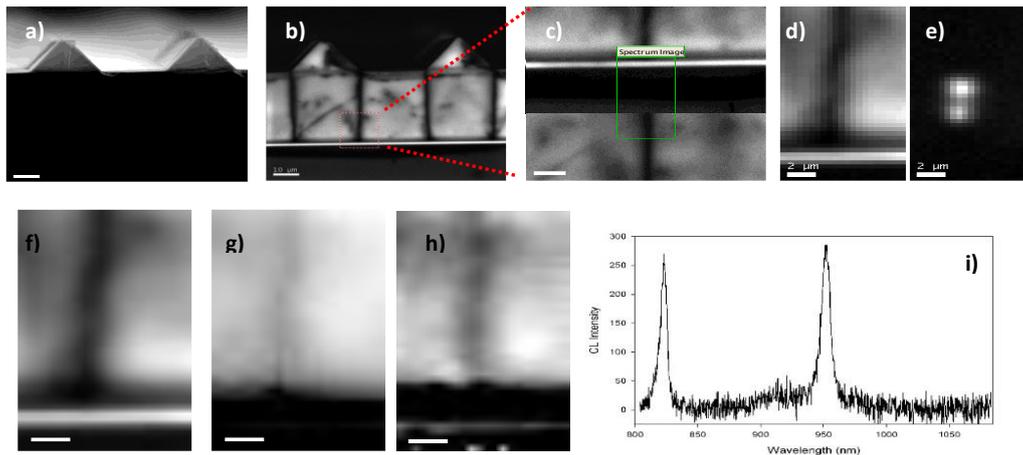


Figura 21. a) Imagen SEM de una muestra de GaAs con dominios de antifase; b) imagen pancromática correspondiente; c) imagen pancromática con la región de interés para análisis espectral, marcada con un rectángulo verde; d-e) imágenes monocromáticas para $\lambda=820$ nm (d) y $\lambda=950$ nm (e); ajuste de las bandas con Gaussianas: f) intensidad de la emisión $\lambda=820$ nm, g) mapa de la variación de longitud de onda $\lambda=820$ nm, h) anchura a media altura (FWHM) de la emisión $\lambda=820$ nm; i) espectro de CL.

Un aspecto importante de este tipo de detectores es la velocidad de adquisición. Se puede incrementar la señal obtenida aumentando el tiempo de integración; sin embargo, las imágenes espectrales típicas pueden consistir en una matriz de varios cientos a miles de píxeles, lo que hace que no sea viable el uso de tiempos de integración elevados. Por ello, la adquisición de imágenes en un tiempo razonable requiere de tiempos de integración que van desde milisegundos a decenas de milisegundos, por lo que la eficiencia cuántica del detector es crucial para la reducción de los tiempos de integración.

4.2.4. Ventajas de la catodoluminiscencia

La principal diferencia entre la PL y la CL radica en la fuente de excitación, lo que tiene implicaciones relativas a la resolución espacial, profundidad de penetración, generación de pares e-h, etc. En la PL, cuando se excita la muestra y se recoge la señal de PL a través de un objetivo de un microscopio óptico el tamaño del haz laser enfocado sobre la muestra está limitado por la difracción de la luz, por lo que es del orden de la longitud de onda del láser utilizado, pudiendo conseguir resoluciones espaciales en torno a la



micra. Esto no es suficiente para estudiar estructuras con dimensión sub micrométrica como es el caso de los dispositivos electrónicos de última generación.

En el caso de la CL la excitación se realiza mediante un haz de electrones, generalmente en un SEM. La energía de los electrones en un SEM es mucho mayor que la de los fotones que se usan como excitación en la PL. Esto supone además que un electrón acelerado pueda generar muchos pares e-h. la CL permite también regular la energía de los electrones, desde cientos de eVs hasta 30KeV. Esto permite una gran versatilidad a la hora por ejemplo de aumentar la penetración en la muestra, mientras que la PL la profundidad de penetración viene dada por el coeficiente de absorción del material, lo que supone penetraciones muy reducidas.

El manejo de la técnica de CL es sencillo y rápido, permitiendo obtener información tanto de la distribución local de la eficiencia de emisión, como información espectral detallada de las distintas estructuras y zonas analizadas. Además, permite correlacionar las propiedades ópticas con la morfología de la muestra, obtenida a partir de las imágenes de electrones secundarios en el SEM. El acoplamiento de la CL aun equipo SEM permite obtener ventajas adicionales, pudiéndose realizar análisis complementarios tales como espectroscopia de rayos X por energía dispersiva, corrientes inducidas por haz de electrones (EBIC), etc.



5. Muestras de InP/Si analizadas

La integración de semiconductores III-V y Si es un gran desafío en el futuro de la optoelectrónica. En particular, InP es un material importante, usado en láseres de larga longitud de onda, fotodetectores de alto rendimiento, transistores de alta movilidad electrónica, etc.

Conseguir un cristal de InP/Si de calidad permite explotar las ventajas del Si, como su bajo precio, la compatibilidad CMOS y una mejora en las propiedades térmicas y mecánicas. En particular, los sustratos de InP/Si pueden incrementar significativamente la eficiencia de las células solares y al mismo tiempo reducir el coste y el peso ya que el Si es más barato y ligero que el InP.

La mejor forma de integrar III-V y Si es el crecimiento heteroepitaxial por la mejor disipación térmica, el menor número de pasos de fabricación y la relación coste eficiencia respecto a las otras dos técnicas, Flip-chip integration (integración flip-chip) y bonding technologies (tecnologías de vinculación). Sin embargo, la diferencia entre el parámetro de red del InP y el Si causa defectos (Apartado 3.3). La técnica CELOG ha demostrado ser una potencial solución para la integración de III-V/Si.

5.1. Contexto de las muestras

Las muestras analizadas en este TFG fueron creadas por el laboratorio de materiales semiconductores, departamento de física aplicada, del Real Instituto de Tecnología de Suecia.

Algunas de las medidas aquí tomadas han servido para hacer un estudio en conjunto con dicho laboratorio, además de la unidad de óptica y fotónica y el departamento de electrónica del Real Instituto de Tecnología de Suecia. La aportación ha sido el uso de la técnica de catodolumiscencia para el análisis de la calidad de las muestras.

Nuestras muestras han sido creadas como modelos de heterouniones de $n^+-\text{InP}/n\text{-Si}$ que después serán usados para construir diferentes dispositivos optoelectrónicos.

5.2. Características de las muestras

En el estudio se han analizado dos estructuras con heterouniones crecidas por método CELOG. Siendo la primera una heterounión de n-InP/p-Si crecida en un reactor HVPE (Epitaxia en fase de vapor hídrica). La segunda es un diodo PIN de InP creado sobre una base n-InP/n-Si crecida mediante CELOG.

En este TFG se ha estudiado la primera de ellas, un diodo formado por la heterounión de n-InP/p-Si. El n-InP fue crecido sobre un sustrato p-Si con un patrón de gérmenes de InP. Fig. 22.

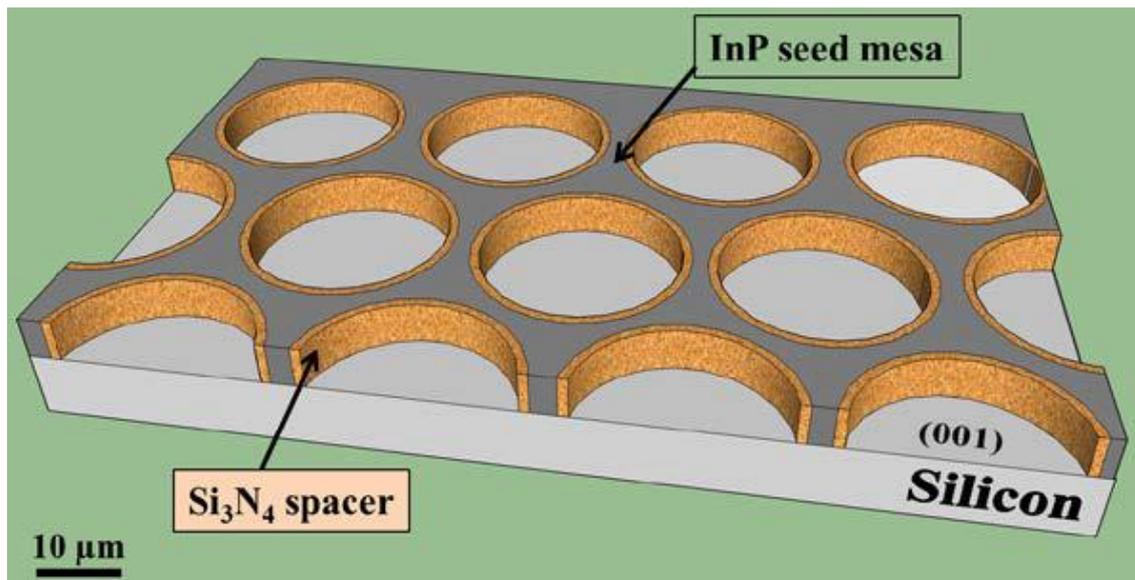


Figura 22. Esquema del patrón de InP usado como germen para el CELOG. El grosor del patrón de InP es de $2\ \mu\text{m}$ y la distancia entre dos anillos circulares, de diámetro $30\ \mu\text{m}$, es de $5\ \mu\text{m}$.

La muestra fue creada usando la técnica de epitaxia por fase de vapor metal orgánica (MOVPE) para crecer los gérmenes de InP sobre el Si, deposición por vapor de plasma químico (PECVD) para los espaciadores de Si_3N_4 . Se usó fotolitografía y plasma inducido (ICP) para realizar una corrosión selectiva de la capa de InP para formar de esa forma el patrón de los gérmenes.

El crecimiento CELOG del n-InP/p-Si en un reactor HVPE consistió en un crecimiento de semiaislante InP:Fe seguido de un crecimiento de InP dopado inintencionado (UID) ($n = 7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$) durante 5 minutos y 25 minutos respectivamente. El dopado inintencionado en InP CELOG es normalmente mayor que aquel crecido en un sustrato plano ($\sim 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$). El crecimiento CELOG fue realizado a 590°C , la presión del reactor era de 20 mbar y el flujo de precursor durante el crecimiento era de 12 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto, $T=0\text{K}$ $p=1\text{bar}$) InCl y 120 sccm PH₃. Esta heterounión fue procesada en un fotodiodo, para ello se hicieron contactos tipo n de $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ de tamaño comprendidos por 90 nm AuGe/50 nm Ni/150 nm Au en la superficie de la capa n-InP por evaporación mediante chorro de electrones. Una capa de 600 nm de grosor tipo p de Al fue depositada en la parte inferior del Si, y fue recocido a 380°C durante 5 minutos para hacer contactos óhmicos.

La segunda estructura estudiada es un diodo PIN de InP crecido con CELOG que, aunque no ha sido analizado en este TFG resulta interesante de mencionar para resaltar el potencial de la técnica CELOG en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

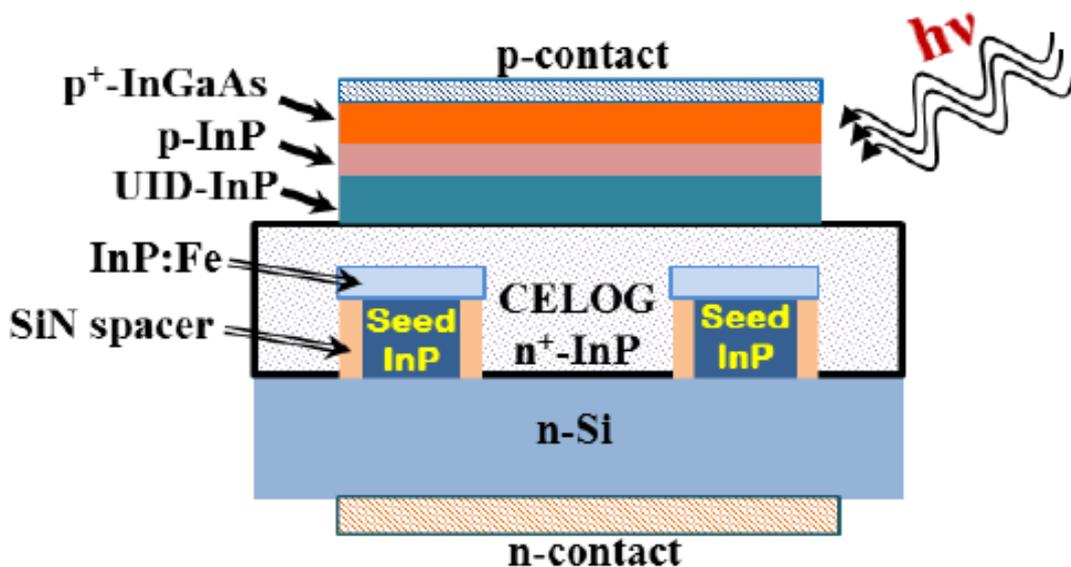


Figura 23. Estructura del diodo PIN de InP.

En la Fig. 23, puede observarse un esquema de la estructura del diodo PIN. El crecimiento CELOG consistió en 5 minutos iniciales de deposición de InP:Fe semiaislante de resistividad del orden de $\sim 1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ para tener un aislamiento eléctrico entre el



InP CELOG y la capa de InP defectuosa. Una capa de n^+ -InP dopada ($n > 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) crecida por CELOG fue crecida sobre el sustrato n-Si durante 35 minutos seguida de 10 minutos de crecimiento de UID-InP ($n < 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Sobre ello se creció una capa de 300 nm de p-InP:Zn ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) y una de 500 nm de p^+ -InGaAs:Zn ($2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), donde la primera capa actúa como la capa p en el diodo PIN de InP y la segunda capa actúa como la capa de contacto. Tras esto se depositaron contactos tipo p circulares de 50 nm Ti/50 nm Pt/150 nm Au con un diámetro de 300 μm y un contacto tipo n en la parte posterior de 300 nm de Ag de espesor. Los contactos metálicos de la parte superior fueron usados como máscara para proteger a la estructura de una corrosión ICP para que los bordes del diodo PIN quedaran expuestos a la luz.

5.3. Resultados previos

El CELOG comienza con el crecimiento selectivo de InP sobre los gérmenes de InP. El crecimiento procede a formar una heterounión coherente con el Si, una capa uniforme de InP CELOG se forma sobre el sustrato Si. De las imágenes SEM, Fig. 24 (a, c) se pueden observar zonas vacías en el InP en la parte más baja de los gérmenes cubiertos por la máscara de Si_3N_4 debido a la formación de frentes con un bajo ratio de crecimiento. En las imágenes panCL (b, d) las regiones brillantes corresponden a regiones con baja densidad de recombinaciones no radiativas, en comparación con la oscuridad que se observa en los gérmenes. Esto apoya el argumento de la reducción sustancial de dislocaciones en las capas CELOG. Esta reducción se tendrá en cuenta para la mejora de la calidad cristalina de las capas CELOG respecto a las capas crecidas heteroepitaxialmente, que presentan una alta tasa de defectos reduciendo la luminiscencia. La zona de la heterounión n-InP/p-Si en la capa CELOG presenta la mayor intensidad CL, apoyando la reducción sustancial de defectos, en particular de las dislocaciones. No hay luminiscencia en la región de los gérmenes de InP, lo cual se debe a la alta densidad de dislocaciones, pero en la región sobre el germen, la luminiscencia empieza a aparecer sobre los 5 μm desde la interfase InP/Si y la intensidad aumenta a medida que la capa aumenta en grosor debido a la aniquilación de los defectos. Las dislocaciones presentes en los gérmenes de InP se propagan durante el crecimiento

CELOG, escapan hacia las regiones laterales de los gérmenes. Sin embargo, las dislocaciones no pueden curvarse hacia la superficie de Si, por lo tanto, las regiones CELOG cercanas a la interfase tienen buena calidad óptica, como puede verse en las imágenes CL.

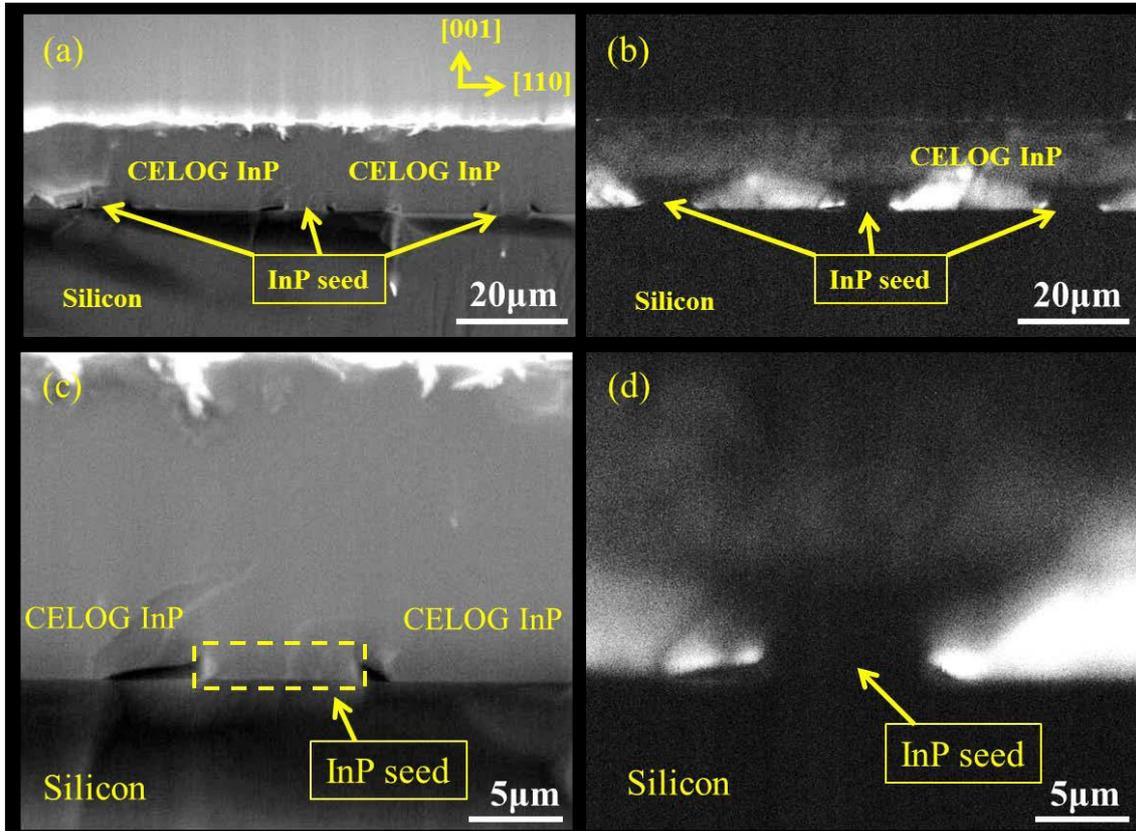


Figura 24. Imágenes SEM (a, c) y sus correspondientes imágenes pancromáticas CL (b, d) del CELOG InP/Si. Las zonas oscuras e las imágenes SEM son debidas a defectos superficiales y vacíos.

6. Resultados

En este apartado se muestran las imágenes y datos que se han obtenido de la muestra con el equipo CL/EBIC acoplado al SEM. Para facilitar la comprensión de las imágenes SEM se muestra esquematizada la estructura de nuestra muestra, Fig. 25. En la parte izquierda de las imágenes se encuentra una primera capa de Si (sustrato), seguida de la capa de InP y se pueden apreciar en la zona de la interfase InP/Si unas pequeñas muescas que indican los gérmenes de InP usados para CELOG.

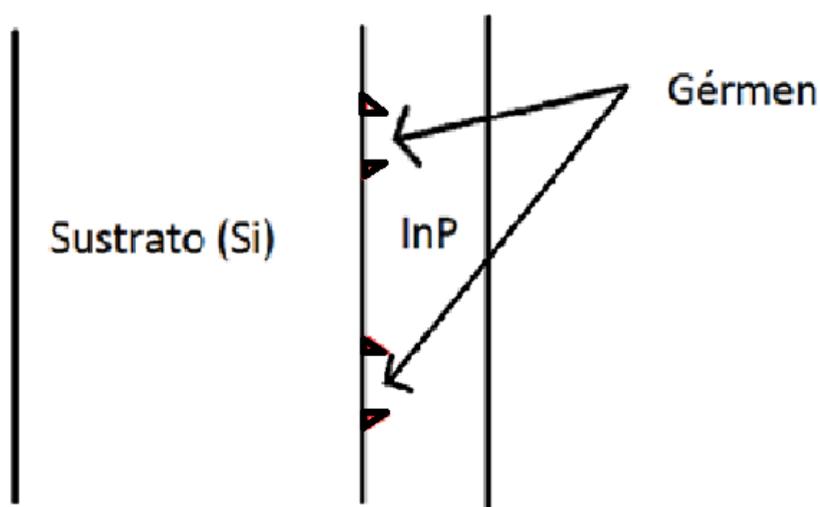


Figura 25. Esquema general de la estructura de la muestra.

En la Fig. 26, puede observarse una imagen SEM tomada sobre la muestra en la que se puede apreciar perfectamente las diferentes capas (sustrato, InP) así como dos gérmenes en la zona de unión InP/Si, los números junto a ellos sirven para facilitar la identificación individual de cada germen. En la parte situada a la izquierda del Si se aprecia una zona irregular que está formada por la sustancia usada para permitir fijar la muestra de manera perpendicular al microscopio sobre una estructura de apoyo, en nuestro caso se usó laca de plata.

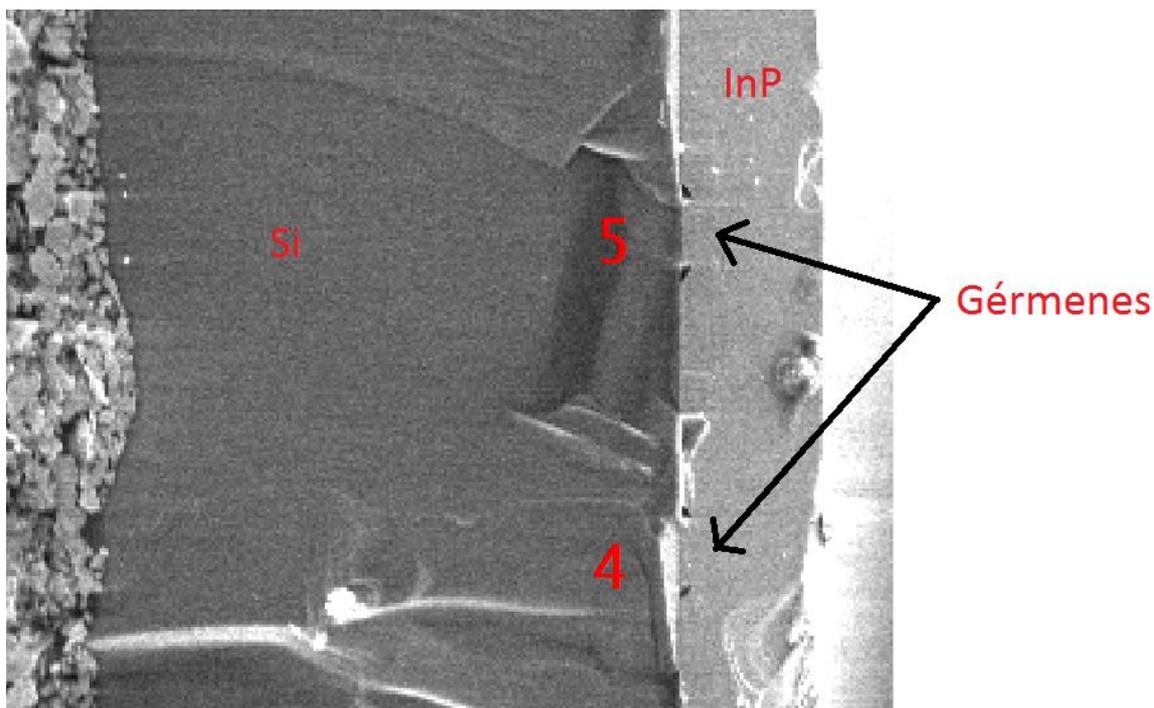


Figura 26. Imagen SEM de la muestra. Se puede apreciar la laca de plata en el extremo izquierdo de la imagen.

Para un mejor entendimiento de las muestras en la Fig. 27, se muestra un esquema ampliado de nuestra muestra. Las flechas rojas indican la dirección de crecimiento, en el germen este crecimiento ha sido directamente sobre el Si, mientras que en el resto de la muestra se ha empleado el método CELOG que consiste en un crecimiento lateral desde los gérmenes. La zona lateral respecto a los gérmenes será por tanto CELOG y tendrá mejores propiedades como se verá en las imágenes CL.

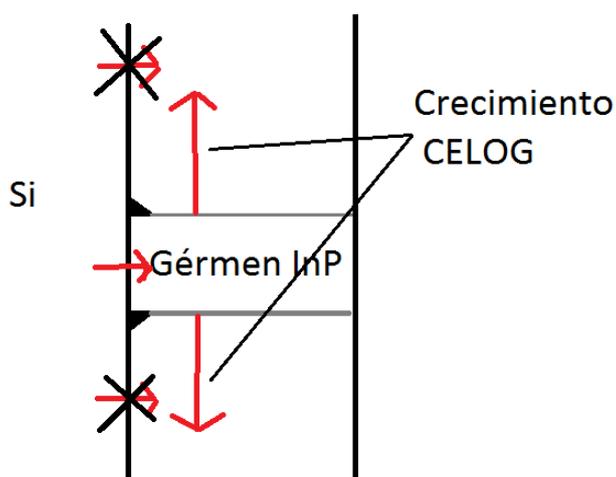


Figura 27. Esquema del proceso de crecimiento CELOG

Imágenes SEM, CL e imágenes espectrales

A la hora de realizar el estudio mediante catodoluminiscencia de una muestra resulta apropiado comenzar usando bajos aumentos en el microscopio para de esta manera localizar las zonas que presenten mejores propiedades. Pueden estar presentes a menudo suciedad y desperfectos producidos durante el manejo de la muestra y su preparación para ser observada. En la Fig. 28, se observan dos imágenes tomadas a 800 aumentos. La izquierda es una imagen SEM en la que se aprecia con claridad un germen central y bien definido sin desperfectos apreciables. En la derecha se ha tomado una imagen panCL de la misma posición en la que se puede apreciar las zonas con más brillo correspondientes con el InP crecido por CELOG. Esto apoya la idea de que CELOG permite un mejor crecimiento heteroepitaxial con una considerable reducción en los defectos, lo que lleva asociada la mayor luminiscencia de la región. Todas las imágenes y mediciones han sido realizadas a 80 K para minimizar el efecto del ruido térmico gracias al sistema de refrigerado con nitrógeno líquido del que dispone el sistema de medida.

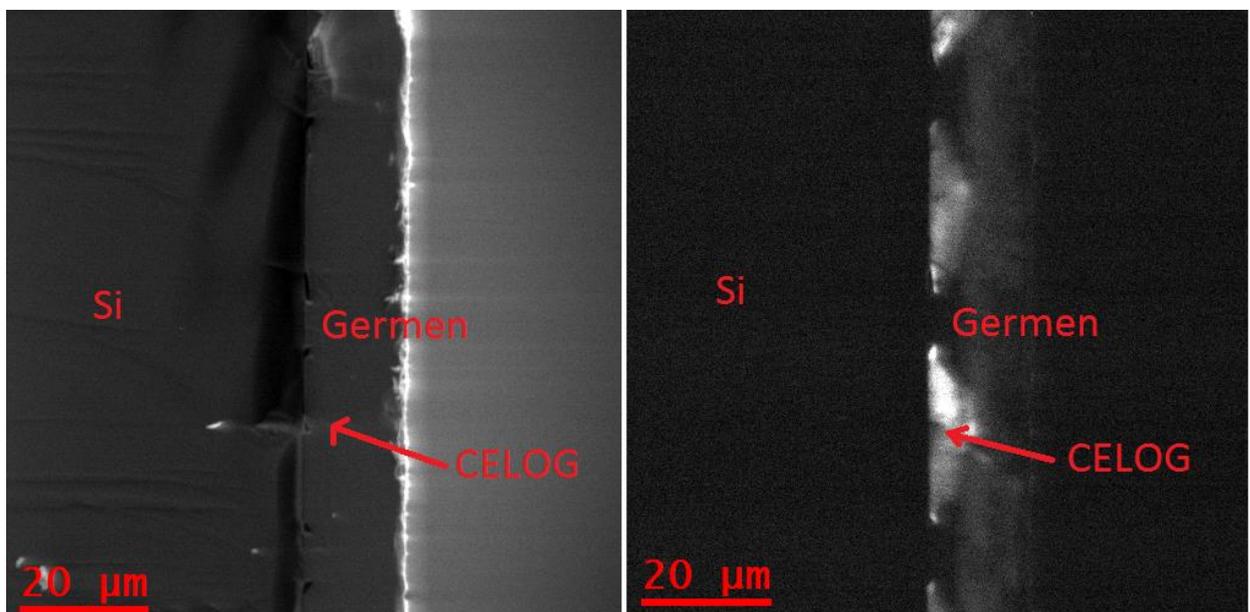


Figura 28. En la izquierda imagen SEM de un área de la muestra. Derecha misma zona usando panCL. Ambas imágenes han sido tomadas utilizando x800 aumentos.

Puesto que la zona escogida parece presentar unas buenas condiciones resulta apropiada para su estudio en mayor profundidad, con lo que una mayor resolución y

aumentos ayudara en su análisis, Fig. 29 y Fig. 30. En estas imágenes podemos observar respectivamente la zona superior (top) e inferior (bot) del germen central de la Fig. 28 con 2000 aumentos. Junto a la imagen SEM de cada zona se muestra su respectiva imagen panCL. Ahora se pueden apreciar ciertos desperfectos en la superficie del InP así como algunas roturas en la zona de unión InP/Si. En las imágenes panCL puede observarse como las correspondientes grietas y desperfectos afectan a la luminiscencia, en la Fig. 6 puede apreciarse una grieta en el centro de la imagen que produce una rotura de la luminiscencia de la zona CELOG en su imagen panCL. De nuevo puede comprobarse que la región CELOG, especialmente aquella cercana al Si, tiene una mayor luminiscencia que la zona del germen que fue crecida directamente por heteroepitaxia.

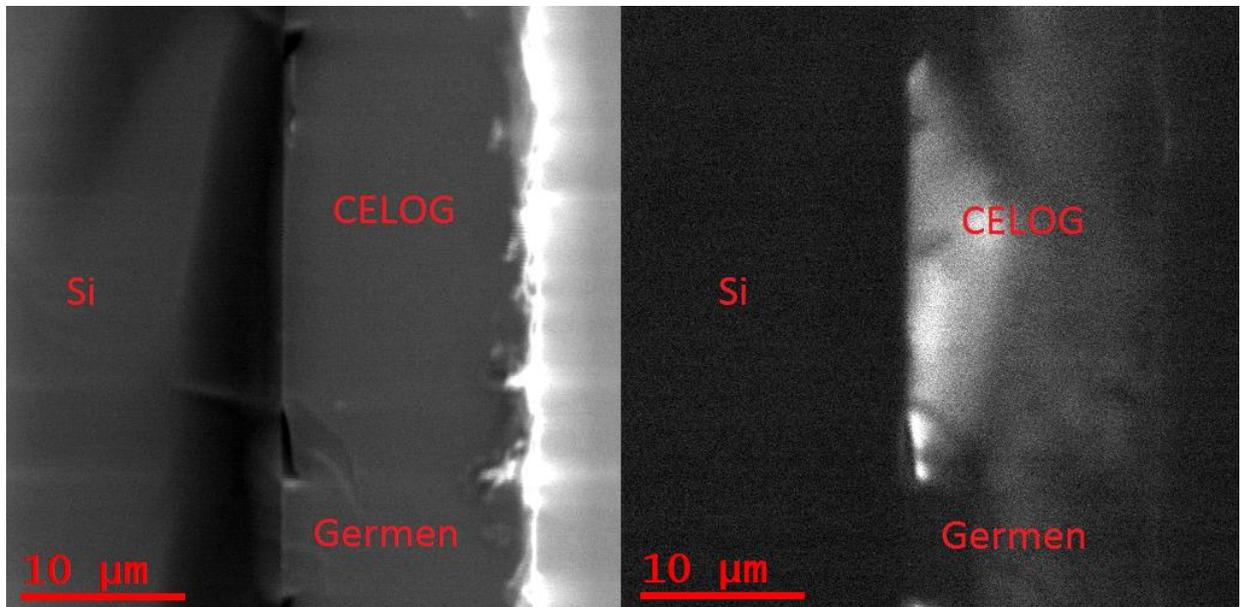


Figura 29. En la izquierda la región top del germen central (Fig. 4) y a la derecha la imagen panCL de la misma región. Ambas imágenes tienen 2000 aumentos.

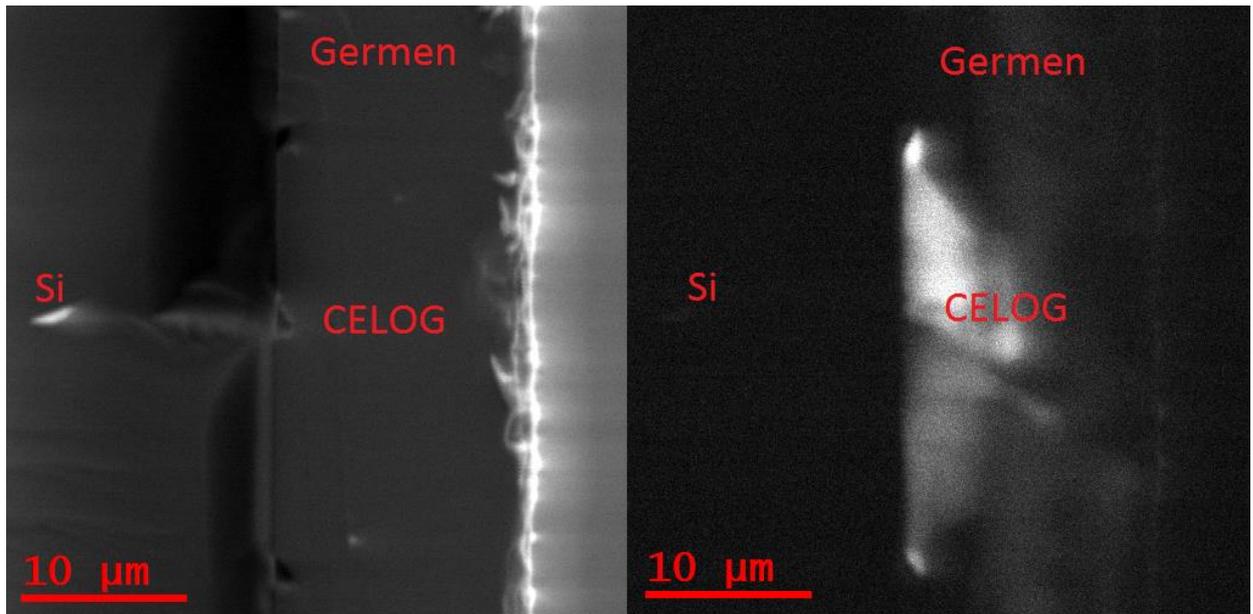


Figura 30. Imagen SEM y panCL de la región bot del germen central (Fig. 28). Imágenes tomadas con 2000 aumentos.

El equipo permite obtener imágenes con mayores aumentos, se tomaron imágenes llegando a los 8000. Pero para esta muestra en concreto resulta más interesante ver las regiones completas para su análisis, quedando estas imágenes a más aumentos relegadas a estudios pormenorizados de grietas o defectos.

Una vez localizada una zona que presente buenas características un estudio en mayor profundidad, la imagen espectral, se realiza para obtener más información de la zona, Fig. 31. Usando una imagen panCL a 2000 aumentos de la región bot del germen (Fig. 30) se selecciona una región en la que realizar el análisis espectral (cuadrado verde Fig. 31 a)). Se toma la imagen espectral definiendo el tamaño del mapa y el número de puntos a tomar, 30 divisiones de ancho y 50 de alto, lo que define una cuadrícula en el mapa. El tiempo de exposición en cada punto de la cuadrícula también es definido en 1 segundo. Se centra la red de difracción en 900 nm para obtener mejor resolución de la franja espectral cercana a este punto.

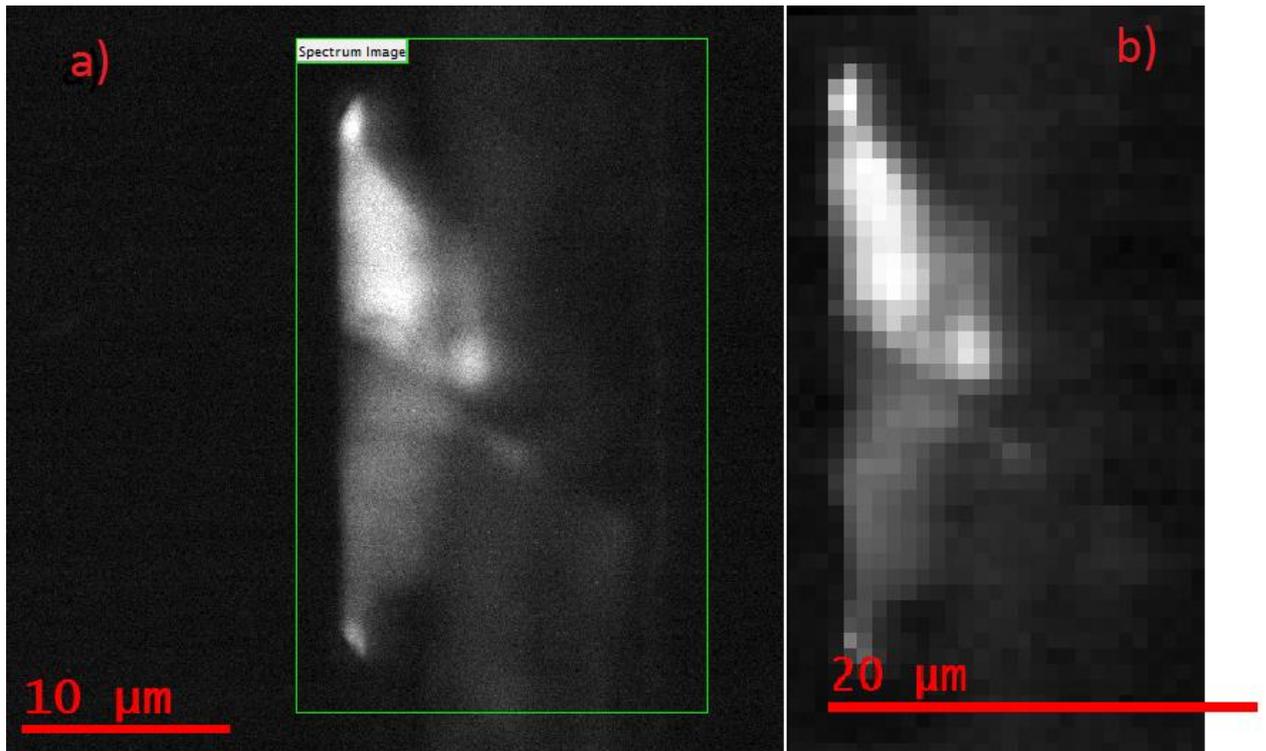


Figura 31. a) Imagen panCL para realizar imagen espectral. b) Imagen espectral centrada en 900 nm.

De la imagen espectral se obtiene una gran cantidad de información. Pueden obtenerse mapas de diferentes valores como de amplitud, posición del pico de luminiscencia y anchura del pico, Fig. 32. Este tipo de mapas pueden ser a su vez tratados para realizar perfiles. En este caso se han realizado perfiles vertical y horizontal de cada mapa. El perfil vertical nos dará información sobre las características de la parte CELOG cercana al Si mientras que el horizontal nos permitirá ver el comportamiento de la muestra a medida que aumenta el grosor de la capa de InP.

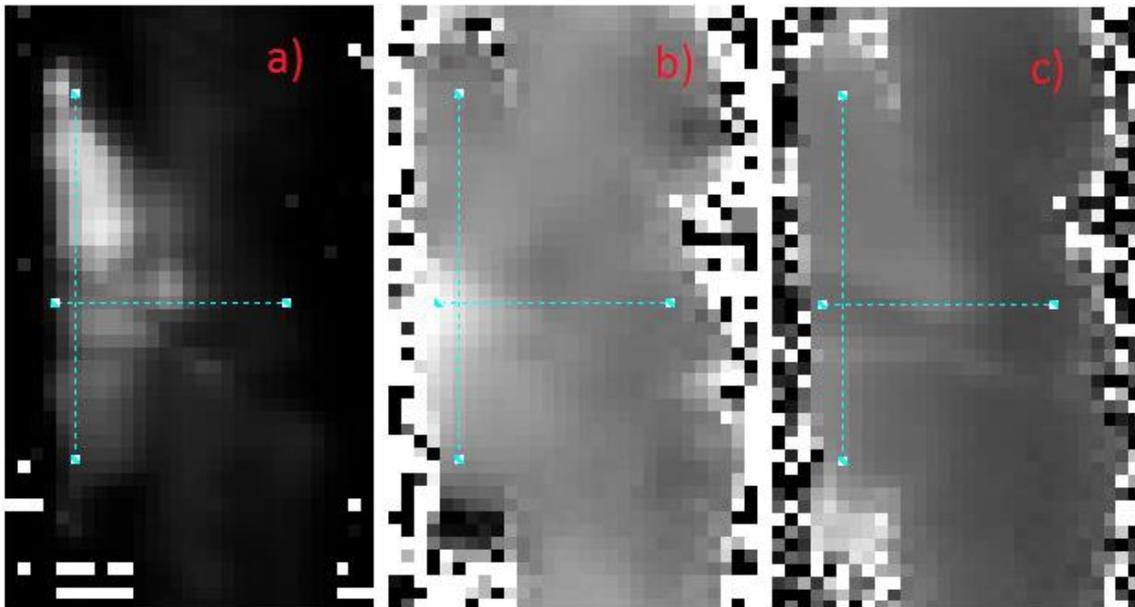


Figura 32. (a) Mapa de amplitud, (b) mapa de posición del pico y (c) mapa de la anchura media del pico. Estos mapas han sido extraídos de la imagen espectral Fig. 7 b). Las líneas azules indican los perfiles realizados, vertical y horizontal.

En la Fig. 33 a) se observa el perfil vertical de la amplitud. Los valores son mayores para la mitad superior de la muestra y algo inferiores en la mitad inferior. Esto concuerda con lo que ya se observaba en CL con un mayor brillo y por tanto una mayor emisión en la zona superior respecto a la mitad inferior. En la Fig. 33 b) podemos comprobar que la posición del pico de luminiscencia apenas varía a lo largo del perfil vertical y su valor corresponde prácticamente con el valor de emisión del GAP de InP a 80 k (~ 877 nm). Esto nos da una idea de que la parte de InP CELOG cercana al Si tiene una buena calidad. En la Fig. 33 c) se representa la anchura media del pico a lo largo del perfil vertical. Este no varía prácticamente teniendo una pequeña reducción en la mitad del perfil que puede deberse a la aniquilación de errores con el aumento del tamaño de la capa. Cuanto menor sea la anchura mayor será la calidad cristalina. Teniendo en cuenta que aquí las capas crecen lateralmente desde el comienzo y el final del perfil (donde están situados gérmenes) hacia el centro del perfil vertical. Estando en el centro la zona cuyo crecimiento ha estado más alejado de los gérmenes y por tanto de los defectos causados por la heteroepitaxia directa con la que estos fueron crecidos.

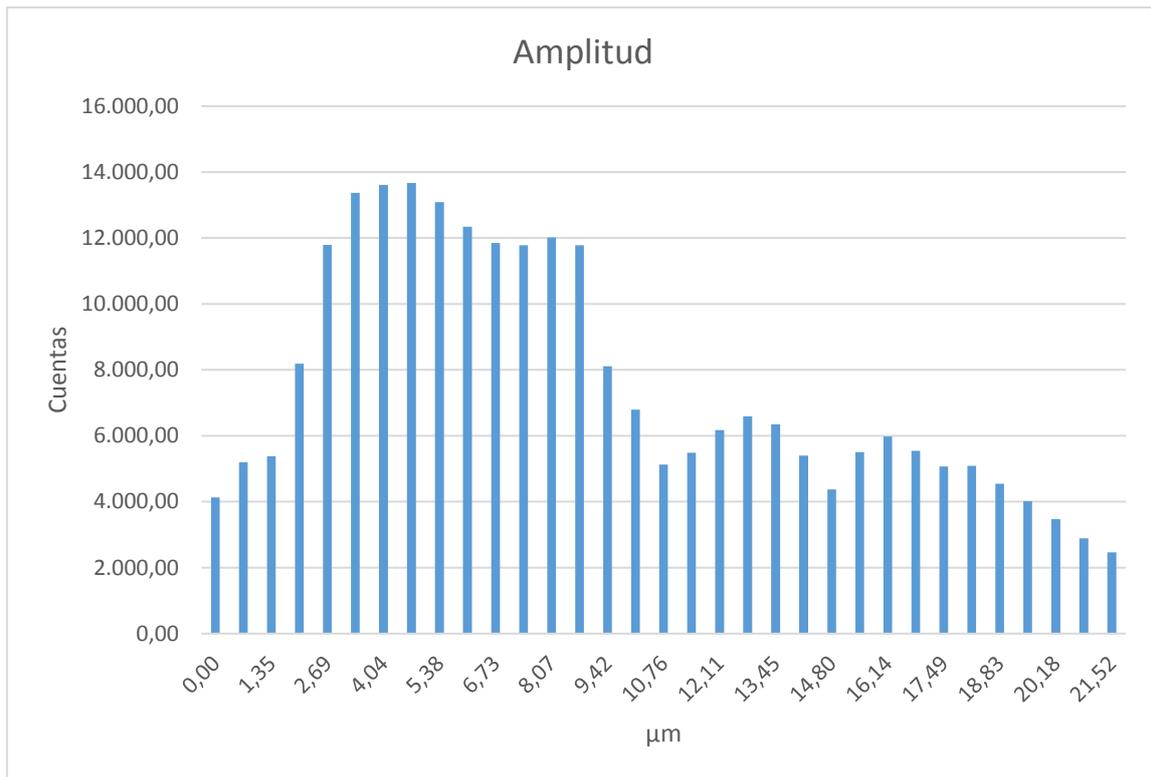


Figura 33 a). Gráfico del número de cuentas en función de la distancia en el perfil vertical.



Figura 33 b). Gráfico de la posición del pico de luminiscencia en función de la distancia en el perfil vertical.

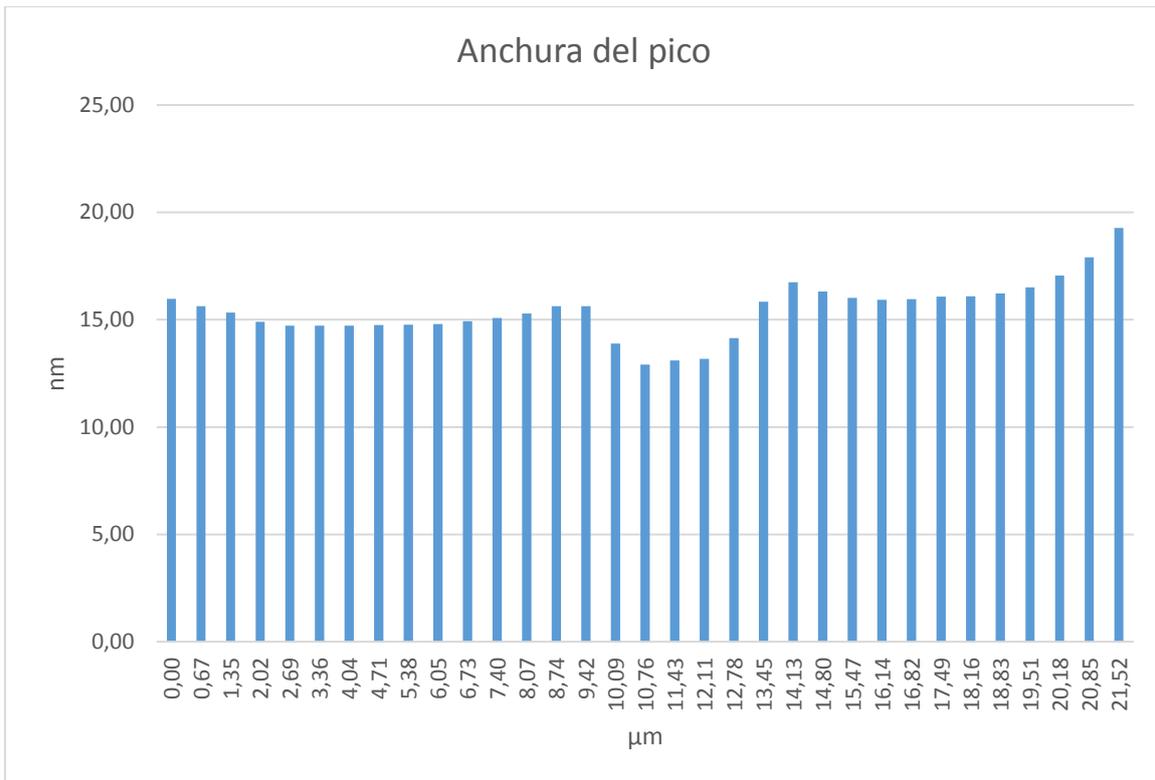


Figura 33 c). Gráfico de la anchura media del pico de luminiscencia en función de la distancia en el perfil vertical.

Podemos hacer un mismo análisis para el perfil horizontal para ver las propiedades desde la zona CELOG cercana al Si hasta la zona más superficial de InP. En Fig. 34 a) vemos como la intensidad en el número de cuentas es mucho mayor en la región CELOG cercana al Si y como esta va disminuyendo según se aleja hacia la superficie del InP el perfil. En Fig. 34 b) se observa como la posición del pico de luminiscencia es prácticamente igual a lo largo de todo el perfil horizontal, aunque hay un descenso que va desde los 882 nm en la parte CELOG más cercana al Si hasta los 879 nm en la parte superior de la capa de InP. Fig. 34 c) nos muestra la anchura media del pico de luminiscencia. De nuevo se observa un descenso desde los 20 nm en la zona más cercana al Si hasta los 10 nm en la zona más superior del InP. Esto podría indicar una mayor calidad cristalina en la zona CELOG algo alejada del Si a pesar de lo cual la zona con mayor intensidad es la más cercana al sustrato.

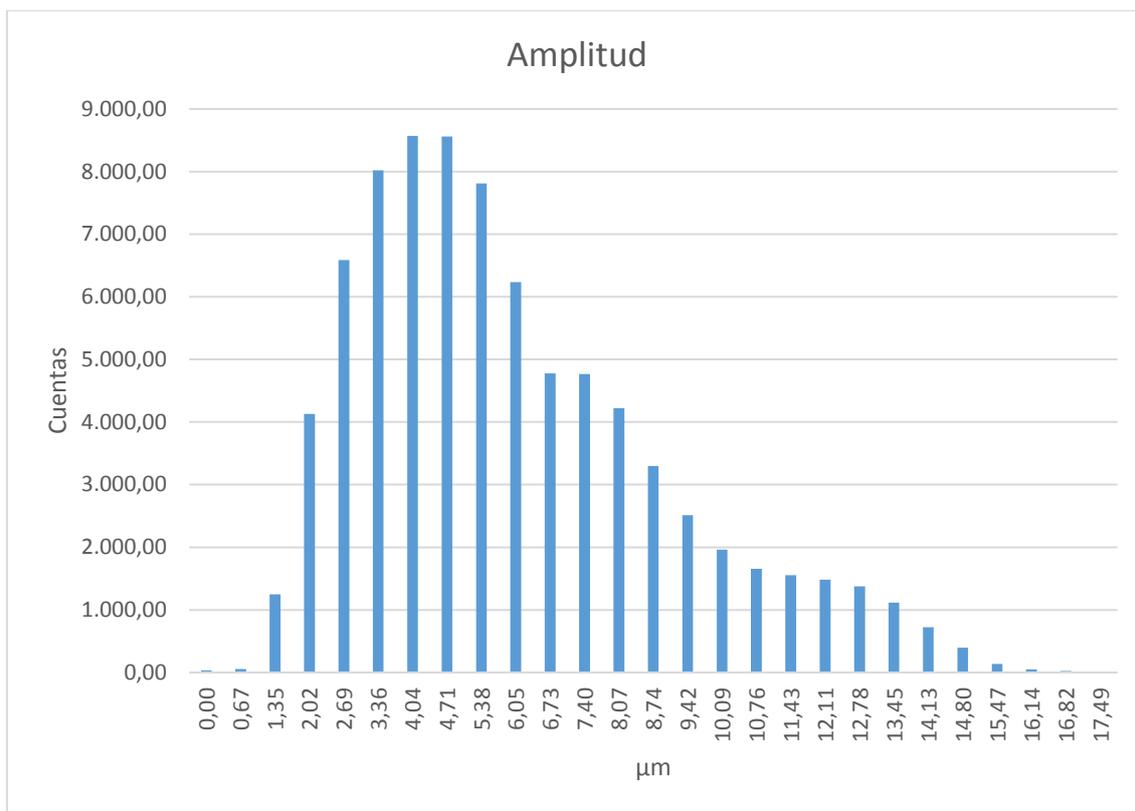


Figura 34 a). Gráfica de la amplitud a lo largo del perfil horizontal.

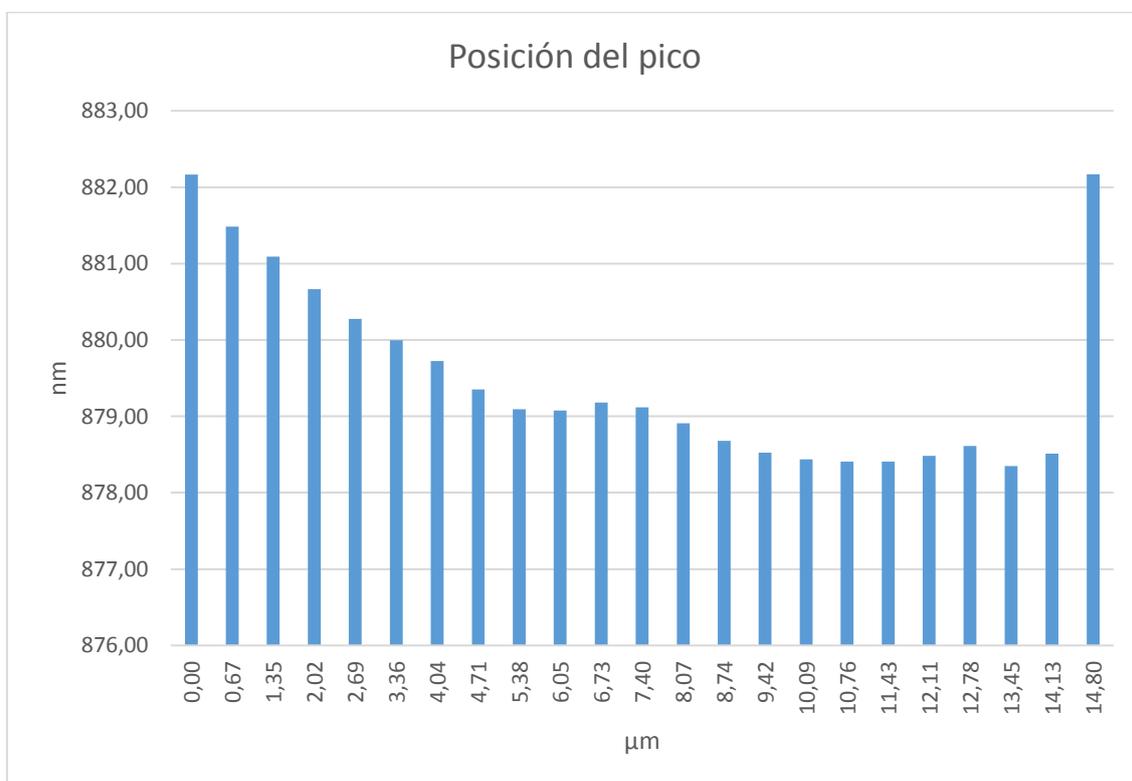


Figura 34 b). Perfil horizontal del mapa de posición del pico de luminiscencia.

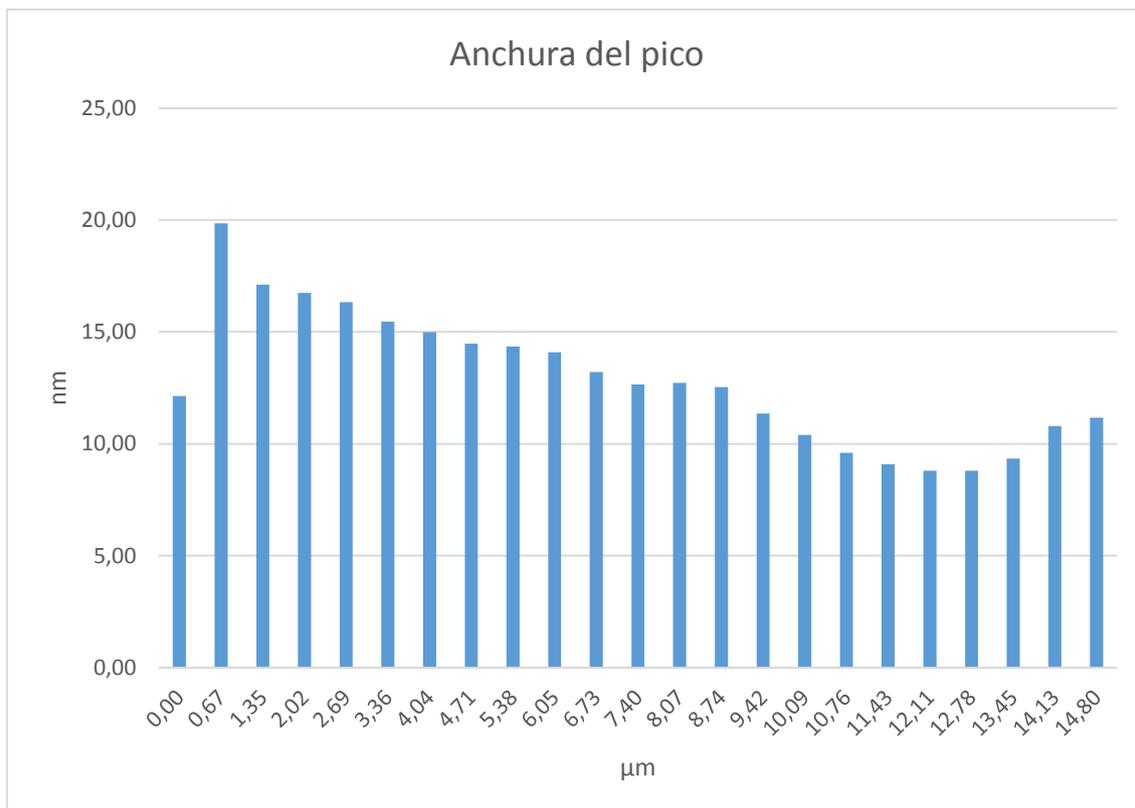


Figura 34 c). Perfil horizontal del mapa de anchura del pico de luminiscencia.

Para el análisis en mayor profundidad de puntos independientes de la imagen espectral se seleccionan algunos manualmente para poder comparar. En Fig. 35 se han seleccionado 6 puntos en la imagen espectral situados en los perfiles vertical y horizontal como referencia. El perfil vertical es interesante por tener simetría del crecimiento desde un germen y otro y el horizontal por darnos información de lo que ocurre en la capa de InP según aumenta el grosor de esta. Al tratarse de la imagen espectral se podrá comparar el número de cuentas medidas en cada punto individual. La variación entre la zona más brillante de la imagen espectral (1) con unas 13.000 cuentas hasta la más oscura (6) con apenas unas 500 cuentas nos da información valiosa sobre la región estudiada. La zona de InP CELOG cercana a la unión InP/Si (1, 2, 3, 4) presenta una mayor luminiscencia (sobre todo en la mitad superior respecto a la inferior) que la zona de InP próxima a la superficie (5, 6). De toda la información obtenida en el análisis de esta región de la muestra concluimos que la calidad general del cristal InP es mayor en la región CELOG más cercana al Si. Un análisis en profundidad será llevado a cabo posteriormente.

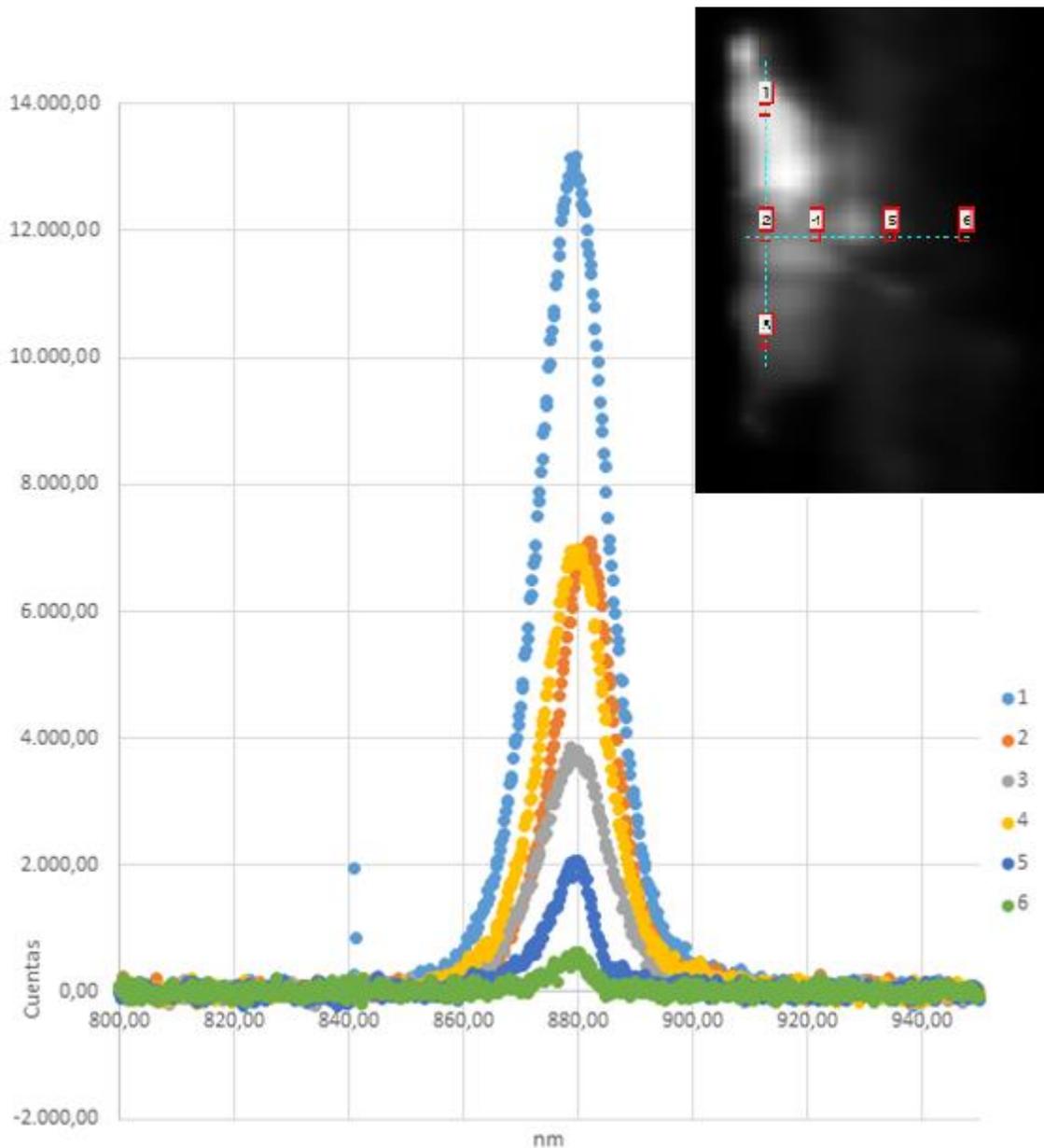


Figura 35. Representación gráfica de las cuentas medidas en los puntos 1-6. Estos pueden verse en la imagen indexada.

La capacidad de CL para analizar muestras de semiconductores nos permite también centrarnos en diferentes posiciones del espectro tomando una imagen espectral. En Fig. 36 a) se ha tomado una imagen SEM a 1000 aumentos tomándose después una imagen CL de la misma región con mismas condiciones de la que se tomó una imagen espectral, Fig. 36 b). Esta imagen espectral fue tomada con la red de difracción centrada a 980 nm (espectro desde 840 hasta 1120 nm), con una cantidad de divisiones de cuadrícula de 20x72 y con una exposición de 0,8 segundos por división.

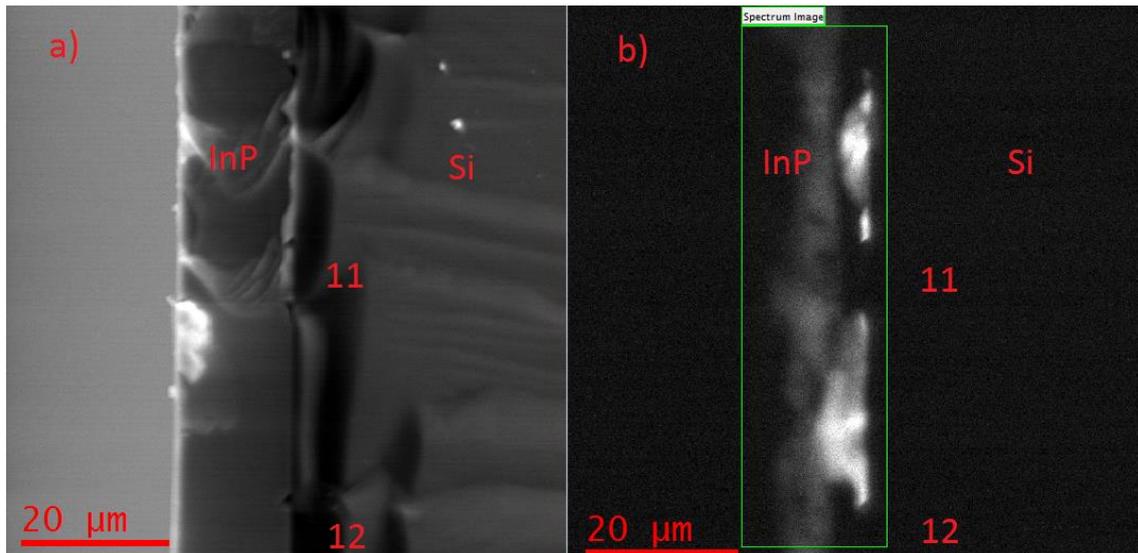


Figura 36. (a) Imagen SEM de la muestra a 1000 aumentos. Se observa la presencia de dos gérmenes bien definidos numerados como 11 y 12. (b) Imagen CL de la misma zona a 1000 aumentos. Se ha seleccionado ya una región en la que realizar una imagen espectral centrada en 980 nm.

En la Fig. 37 puede observarse la imagen espectral obtenida de la imagen CL de la Fig. 36 b). Donde se ha centrado la imagen en 892 nm (a), 967 nm (b) y 1120 nm (c). De esta forma puede apreciarse distintas emisiones en la muestra. La de 892 nm correspondiente con la emisión mayoritaria coincidiendo por lo tanto prácticamente con la imagen CL, la de 967 nm que parece más presente en zonas cercanas a la superficie exterior del InP y una cola final en torno a 1120 nm que aparece distribuida por la zona de InP cercana a la interfase InP/Si.

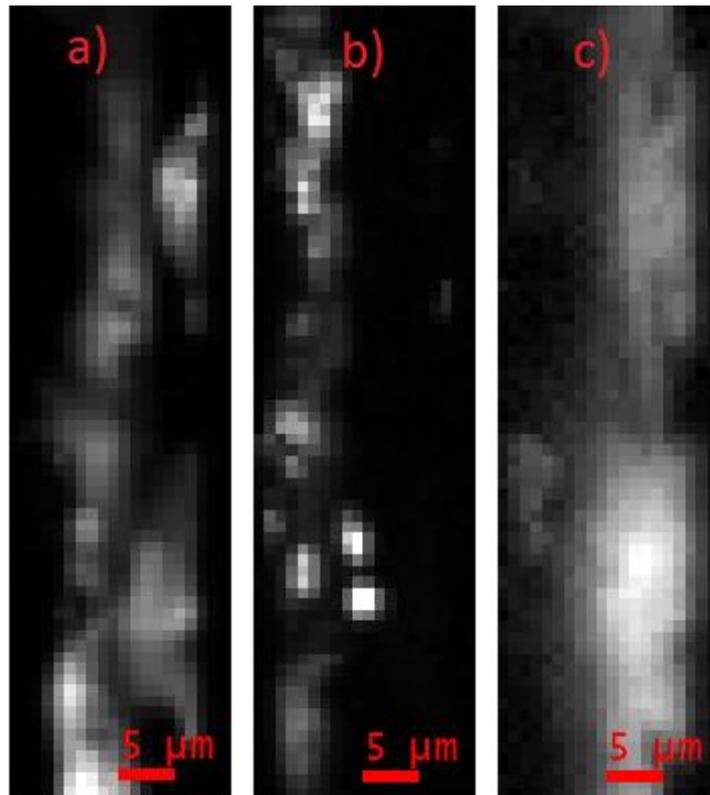


Figura 37. (a) Imagen espectral centrada en 892 nm. (b) Imagen espectral centrada en 967 nm. (c) Imagen espectral centrada en 1120 nm.

Con la información obtenida en la Fig. 37 podemos ver que hay diferentes emisiones que se alejan de la principal emisión del InP (877 nm a 80 K). En la Fig. 38 se ha hecho un análisis en profundidad de 6 puntos escogidos a lo ancho de la capa de InP. Podemos ver puntos con una gran calidad cristalina como 4, en la que solo está presente el pico correspondiente al InP. Se observa la presencia de un segundo pico entorno a los 960 nm, siendo importante en puntos como el 3. Hay que destacar la presencia de una cola entorno a los 1100 nm presente en la zona CELOG cercana a la unión InP/Si pero ausente en la zona más externa de la capa InP (1, 2) así como en el silicio (5, 6).

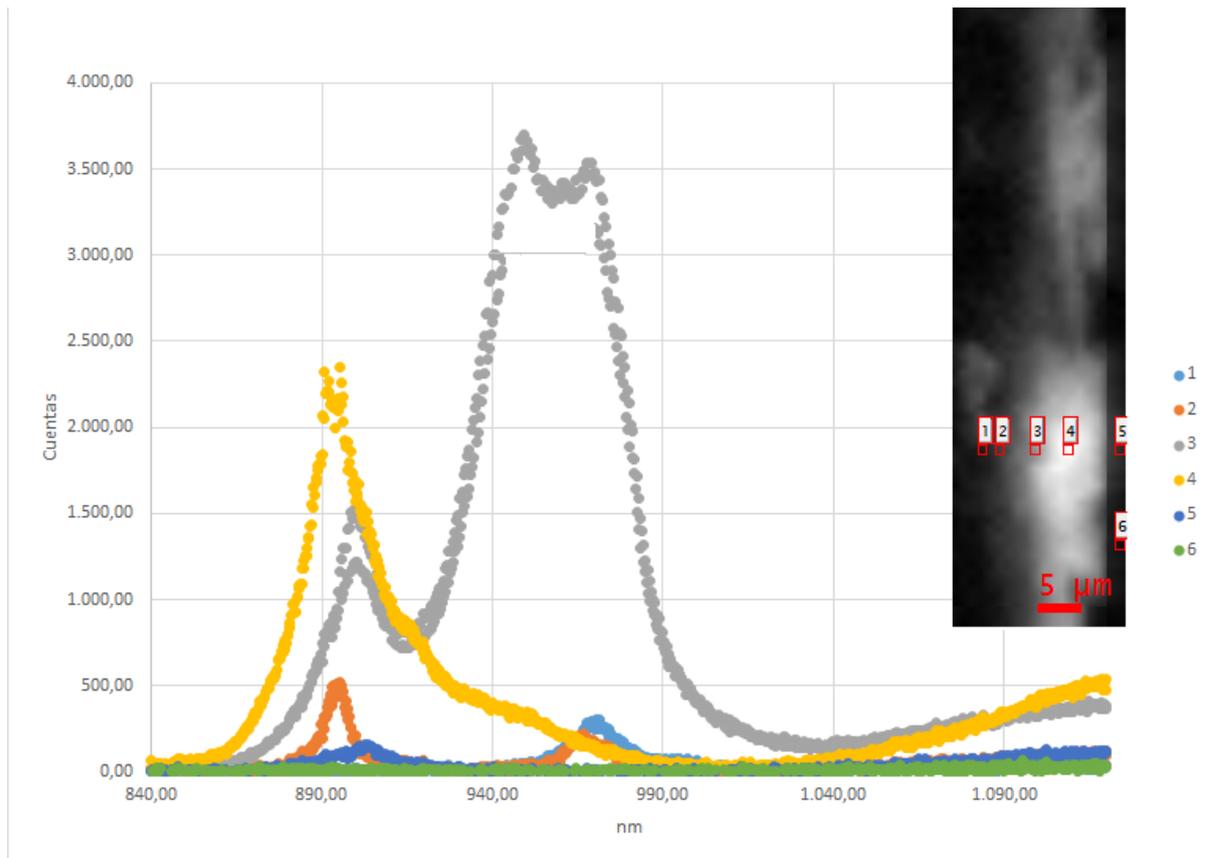


Figura 38. Sobre la imagen espectral se han seleccionado 6 puntos individuales que han sido comparados en un gráfico.

Un análisis más cuidadoso de la cola en torno a 1100 nm ha sido realizado en la Fig. 39. En a) se muestra una nueva imagen espectral de la misma zona tomado esta vez con la red de difracción centrada en 1170 nm (espectro desde 1030 hasta 1310 nm) para una mejor observación de la cola y descartar que se trate de un error de medición debido al tratarse la zona cercana al límite de medida de la anterior red usada. De nuevo se han usado el mismo número de divisiones 20x72 y esta vez el tiempo de exposición ha sido aumentado hasta 1 segundo por división. Podemos determinar que la emisión no se trata de un error originado por la anterior red de difracción. Se trata sin lugar a dudas de otra emisión secundaria producida en el InP en torno a 1150 nm.

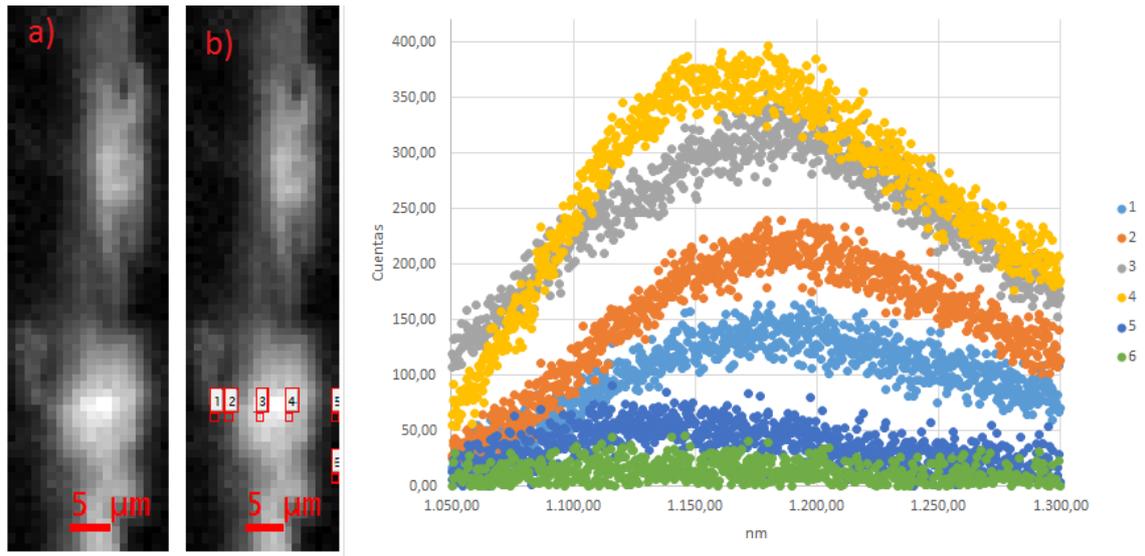


Figura 39. (a) Imagen espectral de la misma zona con red de difracción centrada en 1170 nm. (b) Se han seleccionado varios puntos 1-6, sus datos se muestran en la gráfica adjunta.

7. Conclusiones

Las conclusiones a la que se han llegado han sido obtenidas usando tanto las medidas de CL e imagen espectral tomadas como con la ayuda de otras mediciones efectuadas en el análisis llevado a cabo por el laboratorio de materiales semiconductores, departamento de física aplicada, del Real Instituto de Tecnología de Suecia, en el que se usaron medidas de CL e imagen espectral realizadas durante el desarrollo de este TFG.

El modo de imagen espectral fue usado para coleccionar información de una región seleccionada de las muestras CELOG. La excitación por haz de electrones causa la emisión de todos los mecanismos de luminiscencia presentes en el semiconductor. En la Fig. 40 (a) se muestra la imagen panCL y el espectro local adquirido en diferentes posiciones en la sección conjunta del InP/Si. El espectro CL presenta emisión a 892 nm (1.39 eV), 903 nm (1.37 eV), 967 nm (1.28 eV) y una cola a 1120 nm (1.107 eV). La distribución espacial de los diferentes parámetros espectrales fue extraída de las imágenes espectrales. En particular, imágenes CL monocromáticas (mapas de intensidad de los picos) tomadas de la parte CELOG en la interfase a longitudes de onda de 892 nm, 967 nm y 1120 nm como se muestran en la Fig. 40 (b).

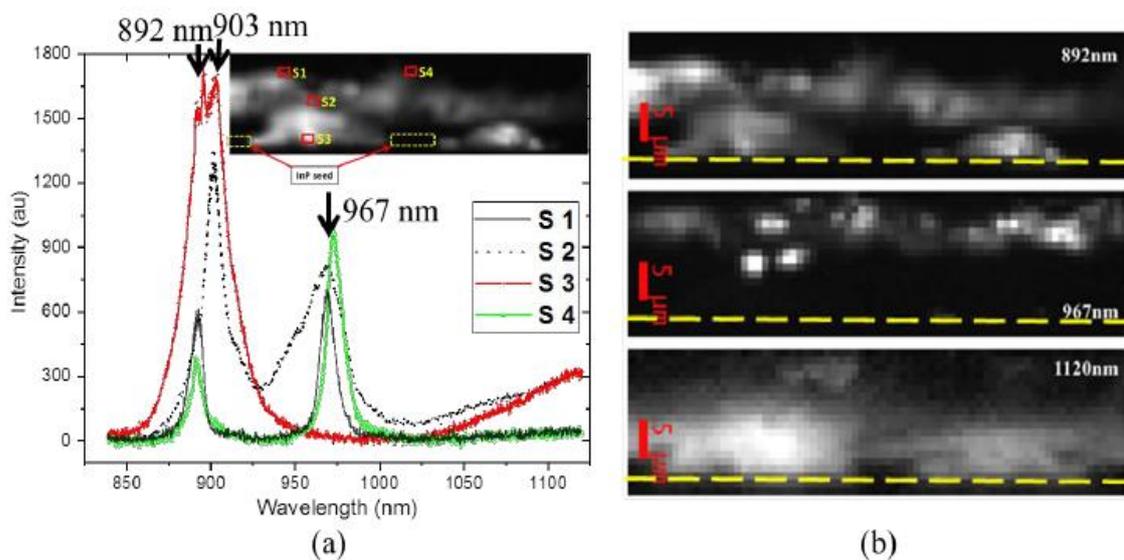


Figura 40. (a) Espectro CL medido en diferentes sitios (S1-S4) indicados en la imagen panCL. (b) Imágenes monocromáticas CL centradas en longitudes de onda 892 nm, 967 nm y 1120 nm extraídas de la imagen espectral, la marca amarilla es la posición de la interfase InP/Si.



Las imágenes revelan una distribución no uniforme de las diferentes bandas, lo que puede asociarse con la distribución espacial de los defectos e impurezas. La emisión CL a 892 (1.39 eV) nm está cerca del valor del GAP del InP a 80 K, que es 1.413 eV. Esta banda se relaciona con una transición de par donador aceptor. Nótese que esta banda está presente en diferentes regiones de la capa CELOG, lo que puede asociarse con la presencia de diferentes niveles de donores y aceptores. El pico de 903 nm (1.37 eV), junto con el de 892 nm, fue observado en el InP CELOG cercano a la intercara InP/Si y desaparece entorno a unos 4 μm de ella. La emisión de 903 nm puede relacionarse con una transición donador a aceptor, que surge de la difusión de Si en la región InP CELOG durante el crecimiento, donde el Si actúa como un donador superficial en el InP. La incorporación de Si en la región CELOG puede ocurrir durante el crecimiento debido al transporte de Si en fase de vapor desde las zonas libres del sustrato Si. Según nos acercamos a la parte superior de la capa CELOG (S1 y S4 en la Fig. 40 (a)), aparece un pico dominante a 967 nm. Como se observa en la imagen monoCL en la Fig. 40 (b) esta emisión es muy poco uniforme y principalmente observada en la parte superior de la capa CELOG, no estando relacionada con la distribución de la banda de 892 nm. La emisión a 967 nm puede deberse a un nivel donador creado por un átomo de oxígeno reemplazando un átomo de P durante el proceso de creación de los contactos metálicos y su posterior recocido a 380°C durante 5 minutos para crear contactos óhmicos. La difusión saliente del fósforo y la difusión entrante del oxígeno desde la capa original de InP puede ocurrir durante dicho recalentamiento. Dichos procesos son mayores en concentración en la parte superior del InP CELOG donde los contactos metálicos son realizados como puede observarse en la Fig. 40 (b) (967 nm). Finalmente nos encontramos con una cola de emisión en torno a 1120 nm como se muestra en la Fig. 40 (a), indicando la formación de un nivel profundo. Esta emisión es comúnmente llamada banda C en InP y es debida a defectos puntuales en niveles profundos del GAP. Esta banda se atribuye a pares donador (como una vacante de fósforo V_P) y aceptor (como vacante de indio V_I). En nuestro caso, las condiciones de crecimiento en exceso de P solo permiten vacantes de In y por tanto se atribuye esta banda a estructuras de vacantes de In. La intensidad de esta banda C es afectada por la calidad cristalina del InP, como se ve en la imagen monoCL, Fig. 40 (b). La intensidad de esta banda es mucho menor en la

vecindad de los gérmenes de InP que en la de la región CELOG en la interfase InP/Si donde se observa un mayor brillo.

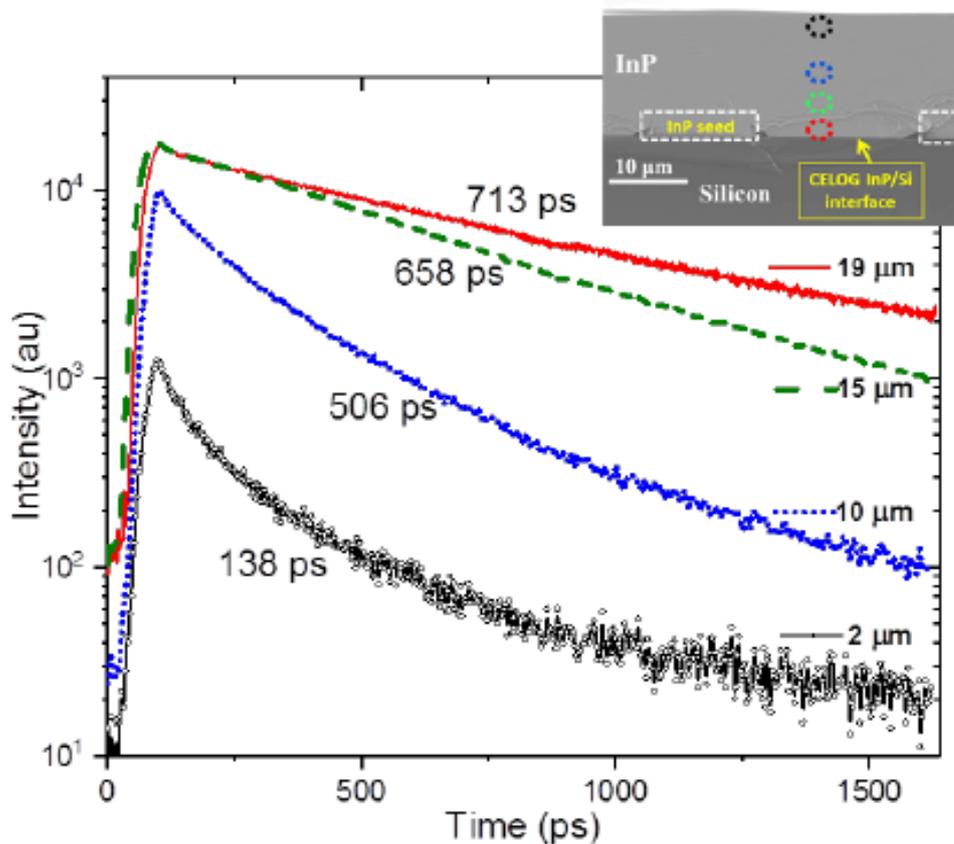


Figura 41. Curvas de decaimiento de fotoluminiscencia en la región CELOG. Las zonas de adquisición de los datos se pueden ver en la imagen SEM superior. La distancia desde la superficie de InP está marcada para cada curva. La mayor intensidad y tiempo de vida de fotoluminiscencia se observan en la región CELOG cercana a la interfase InP/Si.

Medidas en función del tiempo de fotoluminiscencia (TRPL) fueron realizadas en la sección CELOG para caracterizar la vida media de los portadores en la capa InP CELOG. Los procesos de recombinación no radiativa y de captura dependen de la concentración de defectos. Ya que el tiempo de decaer de la fotoluminiscencia (PL) está determinado tanto por los tiempos de las recombinaciones radiativas (τ_R) y las no radiativas (τ_{NR}) mediante $1/\tau_{PL} = 1/\tau_R + 1/\tau_{NR}$, una mayor esperanza de vida de PL en un material es una indicación de una baja densidad de defectos. Las curvas de decaimiento de PL en el InP han sido adquiridas en diferentes puntos de la región CELOG, Fig. 41. El tiempo de



vida de los portadores fotogenerados se obtiene ajustando las curvas medidas con una exponencial simple. La mayor esperanza de vida de 713 ps se observó en la región CELOG cerca de la interfase InP/Si, lo que indica una menor densidad de defectos en el InP CELOG cercano al sustrato Si. El valor de la esperanza de vida empieza a decrecer cuando la posición de medida se acerca a la superficie superior del InP CELOG y el menor valor de esperanza de vida 138 ps se observó a 2 μm de la superficie.

La dependencia de la vida media de los portadores minoritarios en InP CELOG en las posiciones donde se midieron ha sido investigado y los resultados se muestran en la Fig. 42. Se realizó un análisis con TRPL (Fotoluminiscencia en función del tiempo) a lo largo de dos líneas, donde una atraviesa un germe de InP en pasos de 2 μm y la otra sobre la zona CELOG en pasos de 1 μm . En el análisis del germen, el valor de la esperanza de vida va desde los 190 ps hasta un máximo de 618 ps a 10 μm de la interfase. Esto puede explicarse por el aumento de la contribución de aniquilación de defectos con el aumento del grosor de la capa. Con un mayor incremento en el grosor de la capa de InP, la esperanza de vida de los portadores comienza a decaer. El progresivo incremento de la banda de 967 nm hacia la parte superior de la superficie sugiere que la alta contribución de este canal de recombinación hace más fácil una emisión entre bandas cercanas, reduciendo así la vida de los portadores. Una alta esperanza de vida de portadores (713 ps) se observa cerca de la interfase InP/Si en la región CELOG. Esto indica que el material cerca de la interfase tiene una baja concentración de defectos, lo que es consistente con la alta intensidad CL observada en esa región. La capa de InP con una larga vida de portadores se extiende desde 4 μm desde la interfase InP/Si. En esta región las dislocaciones de los gérmenes de InP fueron filtradas ya que estas no pueden curvarse hacia la superficie de Si. Entonces la vida de los portadores cae al nivel de 600 ps, lo que es comparable al valor más alto en el análisis de la zona del germen, la reducción de defectos se da por el incremento del grosor de la capa. Esto muestra claramente que CELOG es más eficiente en reducir la densidad de dislocaciones que incrementar el grosor de las capas. Pero el análisis también muestra la similitud entre ambas regiones analizadas al acercarnos a la superficie de InP con niveles de 150 ps por las mismas razones que se dieron anteriormente.

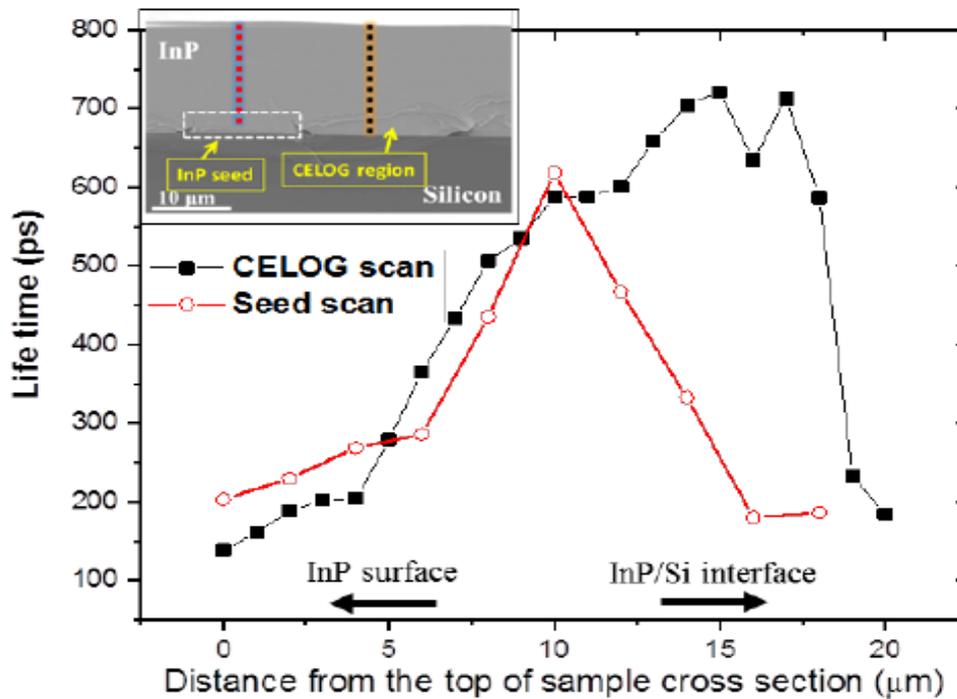


Figura 42. La esperanza de vida de los portadores caracterizada por TRPL en la superficie de InP CELOG. Las regiones analizadas están marcadas en la imagen SEM adjunta. El mayor valor obtenido vuelve a encontrarse cerca de la intercara InP/Si.

La vida de los portadores en las capas InP CELOG son comparados con las de InP crecido directamente por heteroepitaxia InP/Si y con los de homoepitaxia InP/InP en la Fig. 43. La homoepitaxia InP/InP tiene la mayor esperanza de vida de portadores (1750 ps), la vida de los portadores en la superficie de InP CELOG es de 700ps y los de heteroepitaxia InP/Si tienen una vida de 150 ps.

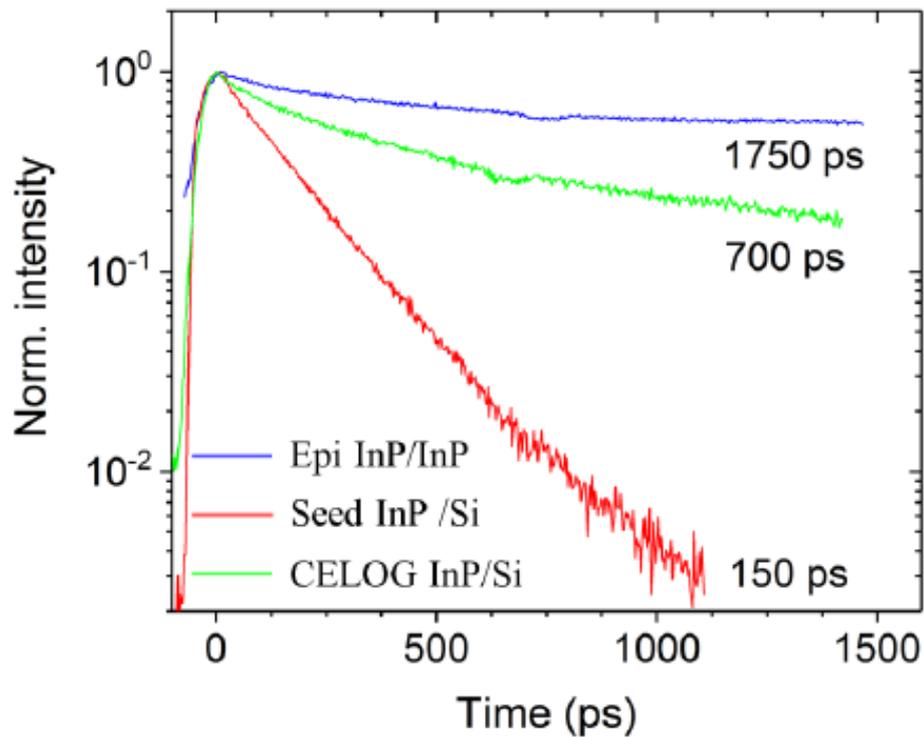


Figura 43. Comparación de la vida de los portadores de InP CELOG con crecimiento homoepitaxial (InP/InP) y crecimiento heteroepitaxial (InP/Si).

Para los semiconductores la vida de PL se aproxima a la vida media de los portadores minoritarios y la densidad de dislocaciones puede estimarse de dichos valores. Según el modelo de Yamaguchi la vida de los portadores minoritarios viene dada por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_i}$$

donde τ_d es la vida de los portadores asociada a recombinaciones en dislocaciones, τ_i esta relacionada a las impurezas y τ_0 a otros efectos desconocidos.

La esperanza de vida de los portadores minoritarios asociados con recombinaciones por dislocaciones puede expresarse como:

$$\frac{1}{\tau_d} = \frac{\pi^2 D N_d}{4}$$



Donde D es el coeficiente de difusión de portadores y N_d es la densidad de dislocaciones. Asumiendo que un plano homoepitaxial InP/InP tiene una concentración de dislocaciones despreciable, la ecuación (1) puede escribirse como:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{max}} + \frac{\pi^2 D_p N_d}{4}$$

Donde τ_{max} es la máxima esperanza de vida obtenida en una muestra sin dislocaciones, lo que puede aproximarse a la esperanza de vida en una capa homoepitaxial InP/InP. La difusión de huecos D_p se calcula usando la relación de Einstein $D = \mu K_B T / e$ donde K_B es la constante de Boltzmann, T es 300 K, μ es la movilidad de portadores y e la carga de los portadores. Usando una movilidad de los huecos de $\mu_p = 130 \text{ cm}^2/Vs$, D_p es aproximadamente $3.4 \text{ cm}^2/s$. Fig. 44.

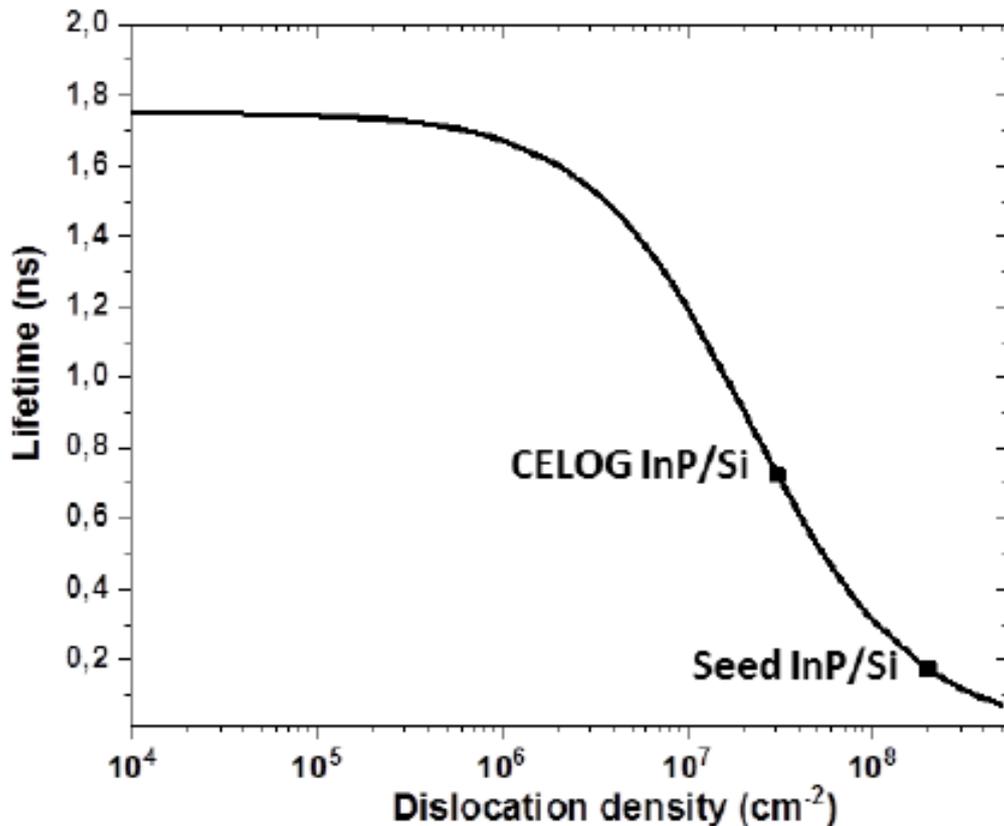


Figura 44. Esperanza de vida de portadores teórica en función de la densidad de dislocaciones en InP según la ecuación deducida. Está marcada la esperanza de vida de la zona CELOG así como la de los gérmenes de InP.



La densidad de dislocaciones estimada del valor de esperanza de vida para InP CELOG es $N_d = 3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, mientras que para los gérmenes InP/Si es de $N_d = 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Estos valores sirven para la densidad de dislocaciones cerca de la superficie de la capa de InP. Cuando se aplica este modelo para encontrar la densidad de dislocaciones en la región CELOG cercana a la intercara InP/Si, las recombinaciones de superficie e interfase deben ser también consideradas para la estimación de esperanza de vida. Este efecto no se ha calculado cuantitativamente, aunque se ha de notar que la región CELOG cercana a la interfase InP/Si debe parcialmente neutralizar las recombinaciones superficiales, reduciendo la velocidad de recombinación superficial de acuerdo a las diferencias observadas entre la vida de la superficie de InP y la interfase InP/Si.

La calidad cristalina de InP CELOG se muestra en las imágenes TEM (Microscopia de Transmisión de Electrones), Fig. 45. No se observan fallos de apilamiento ni dislocaciones en las regiones CELOG de InP. Las dislocaciones se generaron en la heteroepitaxia directa de InP/Si debido a la diferencia de parámetro de red $\sim 8\%$. Por lo tanto, el germen de InP crecido presenta una densidad de dislocaciones alta ($\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$). Una red de dislocaciones y defectos de apilamiento se observaron en los gérmenes de InP. El InP CELOG comienza su crecimiento nucleando en la superficie de los gérmenes de InP y el crecimiento continua lateralmente desde los planos perpendiculares, que eventualmente crecen hacia abajo hasta alcanzar el sustrato de Si, haciendo una capa coherente de InP sin dislocaciones ni apilamiento. El crecimiento del cristal de InP se usa con la superficie de Si a altas temperaturas lo que facilita la formación de uniones atómicas entre el cristal de InP y el sustrato. Las regiones inspeccionadas por TEM de InP CELOG eran muy cristalinas, con coherencia atómica en la capa de InP continua a la de Si en el sustrato, Fig. 10 (b). Las irregularidades en la interfase InP/Si son debidas al efecto corrosivo durante la formación del patrón CELOG. El número de planos (110) en las capas de InP y Si han sido contadas entre las líneas paralelas amarillas, 14 planos de InP (110) se contraponen a 15 planos de Si (110), lo que corresponde con la proporción entre los parámetros de red del InP (5.8687 Å) y del Si (5.431 Å). Por lo tanto, hay una dislocación en la interfase InP/Si. La diferencia del 8% en los parámetros de red es acomodada mediante este plano que falta en la capa InP para ajustarse al parámetro del

Si. A diferencia de un crecimiento heteroepitaxial directo, esta dislocación esta confinada a la interfase InP/Si.

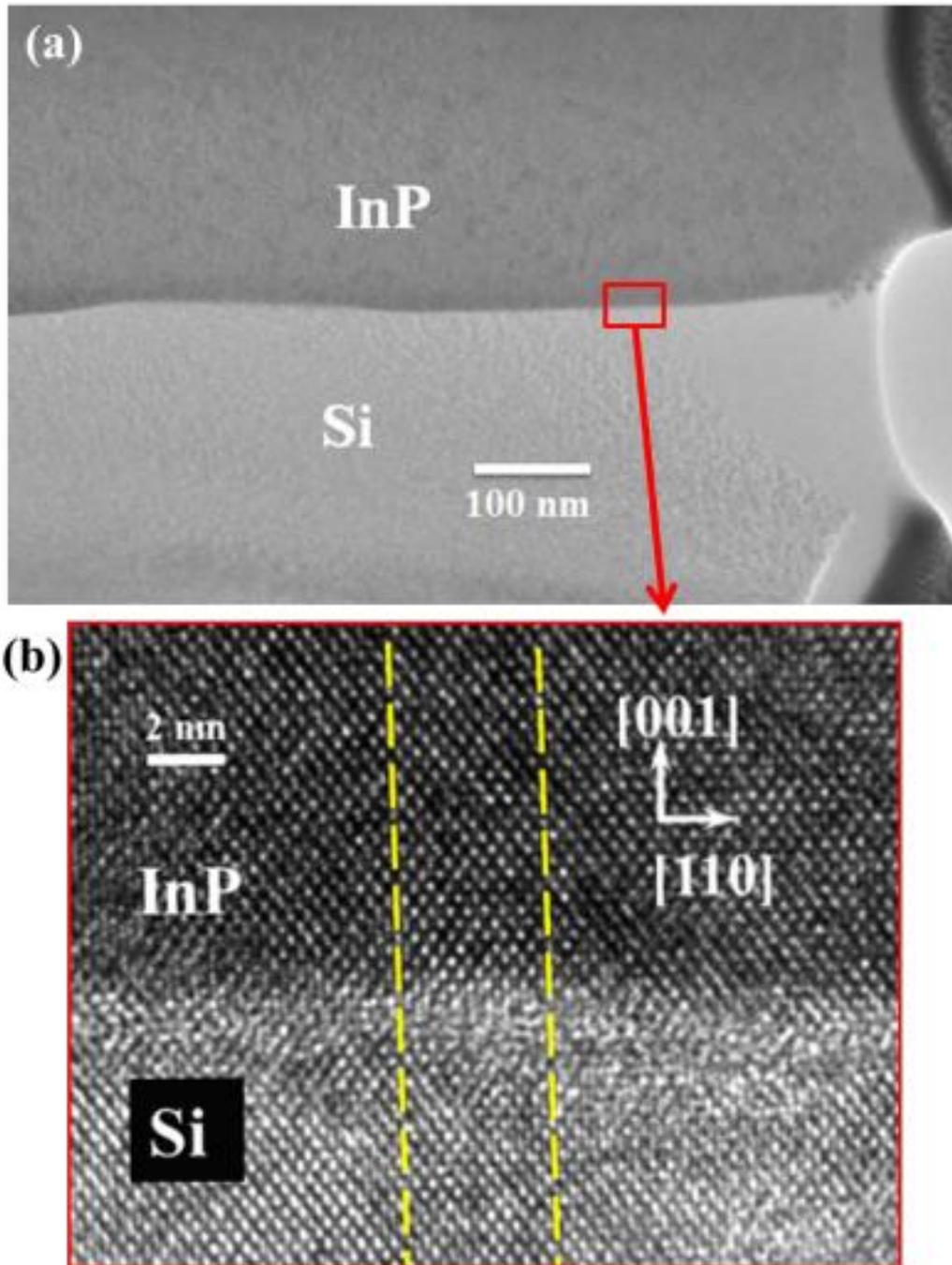


Figura 45. (a) Imagen XTEM tomada en la interficie InP/Si. No se aprecian dislocaciones o fallos de apilamiento en la región CELOG observada. (b) HRTEM de la interficie InP/Si.



Con las técnicas de luminiscencia usadas en conjunto se logra un análisis en profundidad del material. La catodoluminiscencia en particular genera una gran cantidad de información y permite un análisis en profundidad de la calidad cristalina del material como se ha visto. Siendo capaz de un análisis general (como comprobar con una imagen CL la intensidad de emisión de las distintas zonas de la muestra), hasta llegar a detalles muy precisos (como analizar la emisión puntual de cada zona descubriendo así los distintos picos de emisiones que se encuentran en la muestra para su posterior análisis y discusión). El uso de esta técnica, así como la presencia del equipo SEM-CL en el grupo GdS-Optronlab, Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Valladolid, presenta grandes oportunidades para la caracterización de semiconductores ya sea en colaboraciones con otros laboratorios o para empresas particulares.



8. Bibliografía

1. **C. Kittel**, "Introducción a la física del estado sólido", Editorial Reverté S.A., 1997.
2. **N. David Mermin, Neil W. Ashcroft**, "Solid State Physics", Brooks/Cole, 1976.
3. **Bahaa E. A. Saleh, Malvin Carl Teich**, "Fundamentals of photonics", John Wiley & Sons, 1991-2007.
4. **John Wilson, John Hawkes**, "Optoelectronics: an introduction", Prentice-Hall, 1998.
5. **Robert F. Pierret**, "Fundamentos de semiconductores", Addison-Wesley, 1994.
6. **Vanesa Hortelano Santos**, "Estudio de semiconductores y dispositivos optoelectrónicos mediante catodoluminiscencia", Universidad de Valladolid, 2015.
7. **M^a Pilar Martín Perez**, "Estudio de microinhomogeneidades de crecimiento en semiconductores III-V mediante microscopia Raman e interferometría", Universidad de Valladolid, 1997.
8. **D. Heiman**, "Photoluminescence Spectroscopy", Northeastern University, 2004.
9. **B. G. Yacobi, D. B. Holt**, "Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids", Springer Science+Business Media New York, 1990.
10. **T. Coenen, N. M. Haegel**, "Cathodoluminescence for the 21st century: Learning more from light", Applied Physics Reviews 4, 2017.
11. **A. Gustafsson, M. E. Pistol, L. Montelius**, L. Samuelson, "Local probe techniques for luminescence studies of low-dimensional semiconductor structures", Applied Physics Reviews 4, 1998.
12. **S. Mokkalapati, C. Jagadish**, "III-V compound SC for optoelectronic devices", Materials Today Vol. 12 Number 4, 2009.
13. **J. Singh**, "Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures", Cambridge University Press, 2003.
14. **E. Freud Schubert**, "Light-Emitting Diodes", Cambridge University Press, 2003.
15. **S. L. Chuang**, "Physics of Optoelectronic Devices", John Wiley & Sons, 1995.