

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**Departamento de Física de Materiales**



**MICRO- Y NANOCARACTERIZACIÓN DE ZnSe y ZnO  
POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y  
MICROSCOPIAS DE CAMPO PRÓXIMO**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE  
DOCTOR POR**

Ana Irene Urbieto Quiroga

Bajo la dirección de los Doctores:

Paloma Fernández Sánchez  
Javier Piqueras de Noriega

**Madrid, 2003**

**ISBN: 84-669-1769-1**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**



**MICRO- Y NANOCARACTERIZACIÓN DE ZnSe Y ZnO POR**  
**MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y**  
**MICROSCOPIAS DE CAMPO PRÓXIMO**

Memoria que presenta

**ANA IRENE URBIETA QUIROGA**

Para optar al título de

**DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS**

Dirigida por los profesores:

**Paloma Fernández Sánchez**

**Javier Piqueras de Noriega**

Madrid, 2003

*A mi familia*

Este trabajo es la culminación del esfuerzo e interés de muchas personas que me han ayudando en todo momento y también, por qué no decirlo, me han aguantado todas mis “neuras”. A todos ellos les quiero dar mil y una veces las gracias, la vida es más fácil y agradable con todos vosotros a mi lado.

A mis directores de tesis, el Prof. Javier Piqueras y la Prof. Paloma Fernández, les quiero agradecer la oportunidad que me brindaron para que me pudiera embarcar en esta aventura. Me han prestado todo su apoyo, todas sus enseñanzas y toda su dedicación, gracias a ellos el viaje ha sido estupendo.

Quiero también dar las gracias al Prof. V. Muñoz de la Universidad de Valencia, al Dr. T. Sekiguchi del National Institute for Material Science de Japón y a los Drs. E. Vasco y C. Zaldo del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid por haber fabricado las muestras investigadas en este trabajo.

Al Dr. Chavdar Hardalov le he de agradecer su grandísima ayuda durante la puesta a punto del sistema de CL con resolución temporal.

Al Prof. L. J. Balk tengo que agradecerle que me diese la oportunidad de trabajar con la NF- CL y al Dr. R. Heiderhoff y a los demás compañeros del Departamento de Electrónica de la Universidad de Wuppertal, todo lo que me enseñaron y la ayuda que me prestaron.

Gracias también a mis compañeros del grupo de investigación y al resto de miembros del Departamento de Física de Materiales de la UCM por haberme acogido durante estos años. En especial, quiero agradecer el apoyo de las Profs. Bianchi Méndez y Ana Cremades. No tendría suficiente espacio para agradecerle al Dr. Pedro Hidalgo todo lo que ha hecho por mí en este tiempo, desde ayudarme en el laboratorio hasta ser un apoyo incondicional y una compañía maravillosa sobre todo durante el año en el que me quedé “solita”. A mi compañero de batallas, Emilio, me queda desearle muchísimo ánimo y darle las gracias por contarme esos chistes tan malos pero que me hacen reír. Al Dr. Manuel Herrera le agradezco su ayuda en los inicios de este viaje y a Lucas y Óscar el haberme demostrado que además de mis compañeros son mis amigos, ellos me animaron a comenzar y hace ya seis años fueron los primeros que me acogieron en esta mi segunda ciudad. Tampoco me quiero olvidar del que ha sido, y espero que siga siéndolo, mi eterno compañero de despacho, Nacho, que me ha aguantado todo, pero que espero que no me lo tenga en cuenta. Y también les agradezco su apoyo a los Profs. Enrique Maciá y Francisco Domínguez-Adame; a Micky, su buen humor y su amistad; y, por último, a Rocío y David, las nuevas generaciones, que espero que tengan mucha suerte en su propia aventura.

A Carlos Romero y Esther Garrido les agradezco toda la ayuda que me han prestado en el laboratorio, y, también, la compañía que me han proporcionado durante los duros días de medida.

Gracias a mis amigos, los que me llevan acompañando tantos años regalándome desde entonces su amistad, María, Paula, Chisco, David, Gaby, Félix, Toño y Luis Ángel; y los que me han acogido como una más, Rubén, Silvia, Rebeca, Teresa, Raquel, Héctor, Pablo, Ruth. Gracias también a Marquitos y a Olga que fueron mis primeros compañeros de “exilio”; y a Marquines que me ha demostrado que la distancia no es el olvido y que siempre tiene la palabra justa que necesito escuchar.

Mis primeros pasos en el mundo de la física los di en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria, a todos los que me encontré allí, compañeros y amigos, les quiero agradecer los buenos ratos que pasamos allí y su contribución para que me picara el gusanillo.

Mi familia me ha mostrado siempre una confianza infinita y todo su cariño, les doy las gracias a todos ellos, a mis padres y a mis hermanas y hermano que siempre me han dado todo lo que he necesitado, a mis niños (o no tan niños) Irene, Andrés, Pablo, Gonzalo, Daniel y Alejandra que cada día me hacen sentirme un poco más mayor aunque compensa porque son la alegría de la casa. Y unas gracias muy especiales para los que no llegaron a ver este momento, mis abuelos Pepín y María, por todo lo que me enseñaron mientras pude disfrutar de su compañía.

A mi querida prima Aurora le agradezco su compañía, su ayuda y todos los momentos que hemos pasado juntas en estos últimos años, espero que nunca dejemos de reírnos y de disfrutar de la vida como lo hemos hecho.

Y a Carlos le doy las gracias por todo, por ser mi apoyo en todo momento, por haberme ayudado siempre desde que este viaje comenzó y, sobre todo, por hacer que mi vida sea un poco mejor cada día.

# Índice

- <b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	1
• 1.1 Semiconductores compuestos II-VI. Características y aplicaciones.....	1
• 1.2 Defectos puntuales en semiconductores II-VI.....	4
• 1.3 Estructura, propiedades y aplicaciones del ZnSe y del ZnO.....	6
1.3.1 ZnSe.....	6
1.3.2 ZnO.....	9
• 1.4 Objetivos y organización de la tesis.....	11
- <b>Capítulo 2. Método experimental</b> .....	17
• 2.1 Muestras investigadas.....	17
2.1.1 Monocristales de ZnSe.....	17
2.1.2 Monocristales de ZnO.....	20
2.1.3 Películas delgadas de ZnO.....	21
• 2.2. Técnicas de caracterización.....	22
2.2.1 Catodoluminiscencia (CL) en el microscopio electrónico de barrido.....	22
2.2.2 Corriente inducida por el haz de electrones en modo remoto (REBIC)..	30
2.2.3 Microanálisis de rayos X.....	33
2.2.4 Microscopía y espectroscopía túnel de barrido (STM, STS).....	34
2.2.5 REBIC en el STM.....	43
2.2.6 Catodoluminiscencia en campo próximo (NF – CL).....	44
- <b>Capítulo 3. Caracterización de monocristales de ZnSe en el microscopio electrónico de barrido</b> .....	47
• 3.1 Estudio de la influencia de las condiciones de recristalización en la estructura de defectos.....	47
Resultados.....	49

Discusión de resultados.....	66
• 3.2 Estudio de la formación de maclas de recristalización.....	73
Resultados.....	74
Discusión de resultados.....	81
- <b>Capítulo 4. Caracterización de monocristales de ZnO</b> .....	87
• 4.1 Estudio de la influencia del método de crecimiento en la estructura de defectos del ZnO .....	87
Resultados.....	91
Discusión de resultados.....	98
• 4.2 Propiedades de recombinación electrónica superficial en monocristales de ZnO.....	103
Resultados.....	103
Discusión de resultados.....	110
- <b>Capítulo 5. Caracterización de películas delgadas de ZnO</b> .....	119
• 5.1. Caracterización de películas de ZnO.....	119
Resultados.....	121
Discusión de resultados.....	133
• 5.2 Estudio de las propiedades de recombinación electrónica superficial en películas de ZnO.....	139
Resultados.....	139
Discusión de resultados.....	152
- <b>Capítulo 6. Conclusiones</b> .....	161
- <b>Referencias</b> .....	167

## Capítulo 1

# Introducción

### 1.1 Semiconductores compuestos II-VI. Características y aplicaciones.

Los semiconductores compuestos de la familia de los II – VI han constituido durante las últimas décadas un área de gran interés dentro del campo de la investigación de materiales semiconductores. Son numerosas y variadas las aplicaciones tecnológicas que presentan estos compuestos, lo que hizo de ellos la alternativa más fuerte a los semiconductores de las familias IV y III – V a principios de los años 60. No obstante, aún hoy existen algunas dificultades tanto en su fabricación como en relación con la degradación de los dispositivos construidos que han supuesto un límite para su uso a escala industrial.

Todos los materiales que forman esta familia presentan un intervalo de energías prohibidas directo que varía desde 1.4 eV para el CdTe hasta 3.8 eV para el ZnS. Pueden cristalizar tanto en una estructura cúbica zincblenda como en una hexagonal de tipo wurtzita, aunque a temperatura ambiente una de las dos estructuras es termodinámicamente más estable para cada uno de los materiales. El tipo de estructura adoptado depende del grado de ionicidad del enlace. Las columnas II y VI de la tabla periódica se encuentran



alejadas lo que implica que la diferencia de electronegatividades entre los dos elementos que forman el compuesto sea elevada dando lugar a un grado de ionicidad del enlace mayor que en el caso de los semiconductores III – V. Al aumentar la ionicidad del enlace, se pasa de la estructura cúbica a la hexagonal, por tanto, aquellos compuestos en los que la diferencia en la electronegatividad es mayor, presentan una estructura de tipo wurtzita, mientras que en los que el carácter iónico es menor, la estructura más estable es la de zincblenda. En la tabla que se muestra a continuación, se resumen los materiales más estudiados de esta familia junto con los valores del intervalo de energías prohibidas que presentan a 300 K así como la estructura cristalina típica de cada uno de ellos <sup>1</sup>.

Material	Intervalo de energías prohibidas (eV)	Diferencia de electronegatividad	Estructura cristalina
CdTe	1.475	0.41	Zincblenda
CdSe	1.751	0.83	Wurtzita
ZnTe	2.394	0.43	Zincblenda
CdS	2.50	0.84	Wurtzita
ZnSe	2.7	0.85	Zincblenda
ZnO	3.2	1.77	Wurtzita
ZnS	3.68 (ZB) 3.8 (W)	0.84	Zincblenda y wurtzita (ambas son estables a 300K)

En vista de estas propiedades, la aplicación fundamental de estos materiales en la actualidad la podemos encontrar en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, tanto diodos emisores de luz (Light Emitting Diodes, LED) como diodos láser (Laser Diodes, LD). Esto es así debido a que, como hemos dicho, todos ellos presentan un intervalo de energías prohibidas directo junto con una alta eficiencia cuántica de emisión de luz. Además, se puede abarcar un amplio rango de longitudes de onda utilizando todos los compuestos que forman esta familia, desde el infrarrojo cercano en el caso del CdTe, hasta el ultravioleta con el ZnO y el ZnS.

Sin embargo, como ya hemos mencionado, existen varios problemas que han dificultado la obtención de estos dispositivos y su posterior utilización como fuentes de luz. El primero de ellos es la fuerte restricción impuesta por los fenómenos de autocompensación a la capacidad de dopado de estos materiales. Si exceptuamos el caso del CdTe, el resto de los compuestos de la familia sólo se obtienen con conductividad bien n (ZnSe, ZnO, ZnS, CdS) o bien p (ZnTe). Este fenómeno ha sido un amplio tema de investigación en los pasados años y la hipótesis comúnmente aceptada en la actualidad se refiere a un problema de autocompensación de los elementos dopantes por parte de los defectos nativos del material <sup>2, 3, 4</sup>. Debido a que las anchuras de los intervalos de energías prohibidas de estos materiales son elevadas, desde el punto de vista termodinámico, al semiconductor le resulta energéticamente favorable crear un defecto nativo (aceptor o donador, según el tipo de impureza añadido) que compense los portadores introducidos durante el dopado. No obstante, esto ocurre únicamente en el equilibrio termodinámico <sup>4</sup> por lo que la forma de obtener estos materiales con cualquier tipo de conductividad se ha de buscar en la utilización de métodos de crecimiento fuera del equilibrio como la epitaxia de haces moleculares (MBE, Molecular Beam Epitaxy), la epitaxia en fase vapor de compuestos organo-metálicos (MOVPE, Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy) y la deposición química de vapores de compuestos organo-metálicos (MOCVD, Metal Organic Chemical Vapour Deposition).

El uso de técnicas epitaxiales de crecimiento para obtener estos semiconductores con la conductividad deseada conlleva una necesidad añadida, la búsqueda de los sustratos adecuados para que las películas resultantes posean una calidad cristalina alta de forma que se puedan utilizar para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Este constituye otro de los problemas que ha dificultado el progreso tecnológico en este campo. En la actualidad, los materiales que se suelen utilizar como sustrato para la epitaxia de los II – VI suelen ser los de la familia de los III – V. Sin embargo, aunque en algunos casos el desajuste en los parámetros de red entre el sustrato y la película epitaxial es pequeño, 0.27% para el ZnSe sobre GaAs ó 0.05 % para el CdTe sobre InSb, la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica provoca la aparición de tensiones durante el crecimiento lo que da lugar a una degradación de la intercara y, por tanto, de la película obtenida. La mejor opción para resolver este problema sería, entonces, realizar homoepitaxia, es decir,

utilizar como sustratos monocristales del mismo material que se quiere obtener <sup>5</sup>. Esta posibilidad requiere encontrar métodos de crecimiento de cristales masivos de II – VI con alta calidad cristalina <sup>6</sup> y procedimientos para limpiar y preparar la superficie de los mismos <sup>7</sup> con el fin de conseguir películas semiconductoras con pocos defectos estructurales que puedan degradar y limitar el tiempo de vida de los dispositivos fabricados.

A pesar de estos problemas, los semiconductores II – VI continúan representando una buena opción para la obtención de dispositivos que operen en las regiones verde y azul del espectro visible. Son materiales que se han estudiado ampliamente, por lo que se tiene un extenso conocimiento de muchas de sus propiedades. Además, la tecnología desarrollada en torno a ellos, capas de guiado de luz en estructuras LED, contactos eléctricos, etc., se encuentra muy avanzada. Por otra parte, los dispositivos que se fabrican en la actualidad se integran en los semiconductores III – V utilizados en este momento en microelectrónica, al contrario de lo que ocurre con otros materiales como el GaN y sus aleaciones con In y Al <sup>8</sup>.

Por otra parte, existen estudios que han demostrado nuevas propiedades de estos materiales que los hacen interesantes para nuevas aplicaciones. Entre ellas se puede destacar la obtención de semiconductores magnéticos diluidos (DMS, Diluted Magnetic Semiconductors), en los que la longitud de onda de la luz emitida puede variarse al aplicar un campo magnético <sup>9,10</sup>, o la formación de puntos cuánticos auto-organizados (SODs, Self Organized Dots) que podrían utilizarse para la construcción de nuevos dispositivos optoelectrónicos <sup>11, 12</sup>.

## 1.2. Defectos puntuales en semiconductores II – VI.

Como hemos descrito anteriormente, el fenómeno de la autocompensación en los semiconductores II – VI ha supuesto durante años la principal dificultad para el desarrollo de la tecnología basada en estos materiales. Este fenómeno se produce por la aparición, durante los procesos de crecimiento, de defectos puntuales en las dos subredes del material

que compensan el exceso de carga introducido con el dopado. A continuación, vamos a realizar un breve resumen acerca de estos defectos.

- Vacantes de II: este tipo de defecto suele ser minoritario en estos semiconductores ya que, en la mayor parte de los casos, durante el proceso de crecimiento el elemento II está presente en exceso. Se comporta como un nivel aceptor profundo que puede atrapar uno o dos huecos según el estado de carga en el que se encuentre.
- Intersticiales de II: este defecto se comporta como donador aunque todavía existe controversia en cuanto al papel que juega en estos materiales.
- Vacantes de VI: estos defectos son donadores poco profundos que pueden ceder uno o dos electrones a la banda de conducción. Suelen ser abundantes en estos materiales y se acepta comúnmente que son los principales responsables de los fenómenos de autocompensación.
- Intersticiales de VI: constituyen centros aceptores, pero debido a las bajas presiones de vapor de los elementos VI y a su alta volatilidad no suelen ser muy abundantes.

Otros defectos nativos que podrían aparecer en estos materiales los constituirían los defectos de antiestructura del tipo  $\text{II}_{\text{VI}}$  y  $\text{VI}_{\text{II}}$ , sin embargo, ninguno de los dos son probables debido a la gran diferencia en la afinidad electrónica que existe entre los dos tipos de elemento.

Además de los defectos nativos que hemos mencionado, los semiconductores II – VI suelen presentar impurezas que introducen niveles profundos, como es el caso del Cu, y complejos formados por defectos nativos e impurezas. Como veremos más adelante, ambos tipos de defectos pueden dar lugar a centros de recombinación radiativa y, por consiguiente, a bandas de luminiscencia que, en algunas casos, pueden ser muy intensas.

### 1.3. Estructura, propiedades y aplicaciones del ZnSe y del ZnO.

Dentro de la familia de los semiconductores II – VI, los materiales en los que se ha puesto un mayor esfuerzo investigador en la última década han sido, probablemente, el CdTe, el ZnSe y el ZnO. Estos dos últimos presentan numerosas similitudes en cuanto al tipo de defectos involucrados en el fenómeno de la autocompensación, los dispositivos para los que se pueden utilizar, así como las impurezas que suelen encontrarse en los cristales obtenidos. Por el contrario, poseen estructuras cristalinas diferentes lo que da lugar a que aparezcan diferencias sustanciales en algunas propiedades físicas, por ejemplo en las constantes piezoeléctricas de manera que, en el caso del ZnO, surgen nuevas aplicaciones ligadas a este hecho. A continuación, haremos una breve introducción sobre cada uno de estos dos semiconductores en la que trataremos de dar una visión sobre su estructura, sus propiedades y las aplicaciones tecnológicas derivadas de las mismas.

#### 1.3.1. ZnSe

Como hemos mencionado anteriormente, el ZnSe es un semiconductor de intervalo de energías prohibidas directo cuyo valor a temperatura ambiente es de, aproximadamente, 2.70 eV. Este valor equivale a unos 460 nm, lo que quiere decir que se encuentra en la región azul del espectro visible. La estructura cristalina que suele presentar a temperatura ambiente es la de zincblenda (fig. 1.1), con un parámetro de red de 5.67 Å.

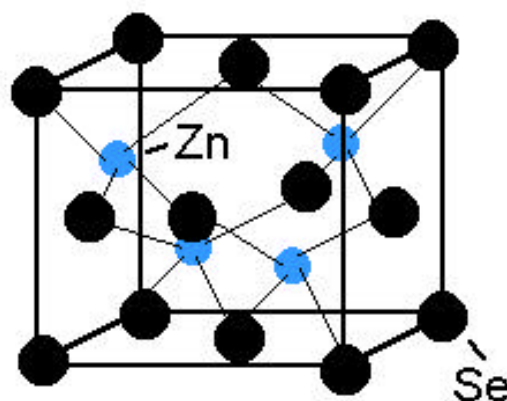


Figura 1.1. Estructura cristalina del tipo zincblenda característica del ZnSe a temperatura ambiente.

En la siguiente tabla se resumen algunas de las características más importantes desde el punto de vista tecnológico de este material, se incluyen propiedades de transporte y algunos datos de interés desde el punto de vista del crecimiento.

<b>Estructura Cristalina</b>	Zincblenda
<b>Parámetro de red a 300K</b>	5.67 Å
<b>Densidad a 300K</b>	5.26 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Temperatura de fusión</b>	> 1100 °C
<b>Conductividad térmica</b>	0.18 W.cm <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup>
<b>Calor específico</b>	0.356 J.g <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup>
<b>Coefficiente de dilatación lineal</b>	7.6 x 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>
<b>Intervalo de Energías Prohibidas a 300K</b>	2.70 eV
<b>Masa efectiva del electrón m*/m<sub>0</sub></b>	0.2
<b>Movilidad Hall de electrones a 300K</b>	500 cm <sup>2</sup> /V.s
<b>Masa efectiva del hueco m*<sub>dos</sub>/m<sub>0</sub></b>	0.6
<b>Movilidad Hall de huecos a 300K</b>	30 cm <sup>2</sup> /V.s
<b>Energía de enlace excitónica</b>	20 meV

El tipo de estructura cristalina y el valor del parámetro de red hacen que, como hemos visto, se puedan crecer películas epitaxiales sobre GaAs ya que el desajuste de red es únicamente del 0.27 %, de forma que este material pueda integrarse en los actuales dispositivos microelectrónicos. Sin embargo, la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica (7.6 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> para el ZnSe frente a 5.7 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> para el GaAs) provoca la aparición de defectos extensos en la intercara que se pueden propagar a través del material, perjudicando seriamente las propiedades luminiscentes de las películas obtenidas. Para subsanar este problema se han desarrollado varios métodos de obtención de monocristales masivos de ZnSe que se puedan utilizar como sustratos, entre ellos el transporte físico de vapores a partir de una semilla (SPVT, Seeded Physical Vapor Transport) <sup>13</sup>. Utilizando esta técnica se pueden obtener cristales de alta calidad, sin embargo, la velocidad de crecimiento es muy baja. Con la recristalización en fase sólida (SPR, Solid Phase Recrystallization), de la que hablaremos en el capítulo 2, se pueden también obtener monocristales de gran tamaño que podrían utilizarse con este fin <sup>14, 15, 16, 17</sup>.

El fenómeno de la autocompensación en este compuesto impidió durante años la fabricación de homouniones. En este caso, obtener el material con conductividad n es relativamente sencillo, mientras que el dopado p está limitado por la formación de defectos puntuales durante el crecimiento, en particular  $V_{Se}$ , que introducen estados electrónicos cerca del borde de la banda de conducción <sup>3</sup>. Este problema quedó resuelto tras los experimentos realizados por Park y col. <sup>18</sup> en los que se consiguieron crecer películas epitaxiales de ZnSe tipo p utilizando un haz de nitrógeno atómico durante el proceso de crecimiento por MBE. La fabricación de uniones p – n con este material dio lugar poco después a la obtención del primer diodo láser basado en ZnSe, cuya emisión de 490 nm a 77 K abría la posibilidad de desarrollar dispositivos optoelectrónicos en la zona azul del espectro visible <sup>19</sup>. El dopado con nitrógeno del ZnSe continúa siendo en la actualidad un tema abierto. El N es una impureza aceptora poco profunda en este material, por lo que interesa que se encuentre aislado para que pueda comportarse como tal. Sin embargo, la formación de complejos  $V_{Se} - N$  durante el crecimiento restringe la concentración de portadores que se puede alcanzar ya que estos complejos compensan el exceso de portadores introducido <sup>20, 21</sup>. Por otra parte, la existencia de un límite de solubilidad para este elemento provoca la aparición de un máximo en el contenido de dopante en el ZnSe <sup>22</sup> que también limita en gran medida la utilización de este material a escala industrial.

Los dispositivos basados en ZnSe continúan desarrollándose, Katayama y col. <sup>23</sup> utilizaron propiedades luminiscentes específicas de este material para construir un LED que emite luz blanca con una eficiencia luminosa comparable a la de los fabricados con aleaciones de InGaN, sin embargo, el tiempo de vida de estos diodos no supera las 1000 h. La degradación que se produce en los dispositivos con el tiempo es otro de los problemas asociados a los emisores de luz basados en ZnSe. Guha y Petruzzello <sup>24</sup> establecieron como la causa de este fenómeno la presencia de dislocaciones y faltas de apilamiento. En las heteroestructuras emisoras de luz dichos defectos actúan como centros de recombinación no radiativa y, además, actúan como fuente de nuevas dislocaciones de forma que provocan la generación y propagación de nuevos defectos en la capa activa del dispositivo que también constituyen centros de recombinación no radiativa. Con el funcionamiento prolongado del diodo, la densidad de estos centros aumenta lo que da lugar a que la eficiencia en la luz emitida decrezca paulatinamente hasta que el dispositivo falla. Por

tanto, queda patente, de nuevo, la necesidad de encontrar monocristales de ZnSe de alta calidad cristalina que puedan utilizarse como sustratos para el crecimiento de dispositivos optoelectrónicos.

### 1.3.2 ZnO

El ZnO es otro de los semiconductores de la familia de los II – VI que más se ha estudiado desde la década de los 60. Como ya se ha mencionado, presenta un intervalo de energías prohibidas directo cuyo valor es 3.2 eV a temperatura ambiente. La diferencia de electronegatividades entre el Zn y el O produce que el grado de ionicidad del enlace sea alto y las nubes de carga de ambos elementos se repelen más que en el caso de un enlace con más carácter covalente. Este hecho provoca que la estructura cristalina más estable sea la wurtzita ya que en ella los átomos se encuentran más alejados. En la figura 1.2 se presenta el esquema de esta estructura en el que se han marcado los planos polares y no polares más importantes de la misma.

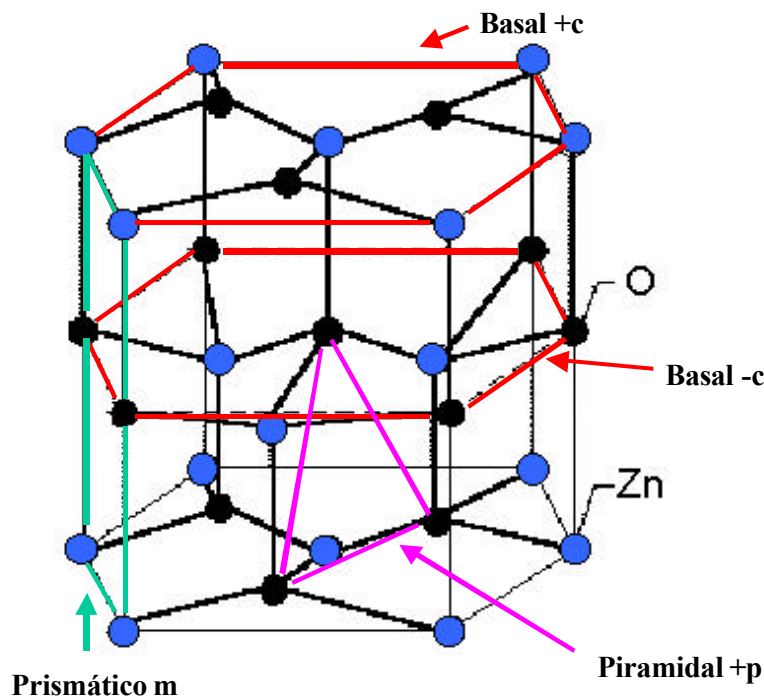


Figura 1.2. Estructura cristalina de tipo wurtzita que presenta el ZnO. Se indican los planos polares y no polares más importantes de la estructura.



Debido a la estructura que presenta, algunas propiedades físicas de este material son anisótropas, en la siguiente tabla se resumen algunas de ellas.

<b>Estructura Cristalina</b>	Wurtzita
<b>Parámetros de red a 300K</b>	a= 3.25 Å c= 5.21 Å
<b>Densidad a 300K</b>	5.606 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Temperatura de fusión</b>	2250 °C
<b>Conductividad térmica</b>	0.6 W.cm <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup>
<b>Coefficiente de dilatación lineal</b>	a: 6.5 x 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> c: 3.0 x 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>
<b>Intervalo de Energías Prohibidas a 300K</b>	3.2 eV
<b>Masa efectiva del electrón m*/m<sub>0</sub></b>	0.28
<b>Masa efectiva del hueco m*<sub>dos</sub>/m<sub>0</sub></b>	0.59
<b>Energía de enlace excitónica</b>	60 meV

De entre todas estas propiedades, cabe destacar la energía de enlace de excitón (60 meV). Este valor es significativamente superior al de la energía térmica a temperatura ambiente, hecho que, como veremos más adelante, puede suponer grandes ventajas para la fabricación de diodos láser.

Las aplicaciones comerciales del ZnO abarcan áreas muy diferentes. Sus propiedades luminiscentes permiten que se utilice como fósforo en sistemas en los que se requiere la desaparición rápida de la emisión. Se utiliza como varistor gracias a que presenta propiedades eléctricas no óhmicas <sup>25, 26, 27</sup>. También se construyen transductores de ondas acústicas en superficie (Surface Acoustic Wave, SAW) y conductores transparentes. Sin embargo, el desarrollo de dispositivos LED y diodos láser estuvo limitado, como en el caso del ZnSe, por los problemas de autocompensación de aceptores que hacen difícil la obtención de este semiconductor con conductividad tipo p. En los últimos años, los progresos realizados en este sentido han llevado a la obtención de ZnO tipo p mediante el dopado con N <sup>28</sup> o con As <sup>29</sup> y a los primeros experimentos realizados para la fabricación de homouniones de este material <sup>30</sup>.

Por otra parte, en la actualidad, gracias a los nuevos métodos de crecimiento desarrollados, como el SPVT y el hidrotérmico <sup>31, 32</sup>, es posible obtener monocristales masivos de alta calidad que se pueden utilizar como sustratos para homoepitaxia. Estos cristales pueden también ser útiles para el crecimiento epitaxial de otros semiconductores como el GaN ya que ambos materiales poseen la misma estructura cristalina y el desajuste de red entre ellos es sólo del 2.2 %.

Como ya hemos mencionado, la ventaja fundamental del ZnO frente a otros semiconductores con intervalos de energías prohibidas similares reside en el valor de la energía de enlace excitónica. Este valor implica que existan mecanismos de ganancia excitónica a la temperatura ambiente y superiores, lo que presenta ventajas para la fabricación de dispositivos láser <sup>33</sup>. De hecho, la acción láser del ZnO a temperatura ambiente ya ha quedado demostrada <sup>34</sup> y existen también trabajos que corroboran la posibilidad de utilizar este material como láser a temperaturas de hasta 550 K <sup>35</sup>. Los métodos de crecimiento de películas delgadas permiten además obtener microcristales hexagonales de ZnO que se auto-ordenan, es decir, se colocan con las caras paralelas unos a otros espontáneamente de manera que se forman cavidades láser de Fabry – Perot naturales <sup>36</sup>.

En resumen, parece justificado el interés que este material ha suscitado en los últimos años. La posibilidad de obtenerlo tanto como monocristal masivo como en película delgada, su resistencia al daño mecánico, que da lugar a que la presencia de dislocaciones no sea un problema tan importante en la degradación de los dispositivos <sup>37</sup>, y su resistencia a la irradiación con electrones de alta energía <sup>38</sup>, hacen de él uno de los materiales con mayores posibilidades para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos tanto en la región azul del espectro como en la ultravioleta.

#### **1.4. Objetivos y organización de la tesis.**

En este trabajo se han caracterizado diferentes muestras de ZnSe y ZnO mediante el uso de técnicas basadas en el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio túnel de barrido (STM). En el caso del SEM, dichas técnicas son fundamentalmente la

catodoluminiscencia (CL), la corriente inducida por el haz de electrones en modo remoto (REBIC) y el microanálisis de rayos X en su versión de dispersión en longitudes de onda (WDX). En el STM, además del modo usual de corriente constante para obtener imágenes de topografía, se ha utilizado la espectroscopía túnel en el modo CITS (Current Imaging Tunnelling Spectroscopy) y la extensión de la técnica de REBIC al caso de este microscopio. Además, se ha hecho uso de otra técnica de caracterización en campo próximo como es la NF – CL (Near Field Cathodoluminescence).

El primer objetivo que nos planteamos fue el de estudiar la naturaleza de los defectos del ZnSe obtenido tras un proceso de recristalización en fase sólida (SPR) en diferentes atmósferas de recocido, examinando la distribución espacial y espectral de las emisiones luminiscentes presentes en el material. La CL es una técnica que se ha utilizado en numerosas ocasiones en este semiconductor, por lo que los conocimientos que se tienen acerca de la identificación de las bandas de emisión y los defectos responsables de las mismas son elevados. Este hecho puede ayudar a comprender mejor los procesos de difusión, creación y aniquilación de defectos que se producen durante la recristalización, de manera que se puedan establecer las bases de los mismos para la posterior mejora de los cristales obtenidos, lo que contribuirá a incrementar las posibilidades de que se puedan utilizar como sustratos para la epitaxia. Además, nos proponemos investigar las propiedades de recombinación electrónica que presentan las maclas que se crean durante el proceso SPR. Estos defectos extensos pueden implicar limitaciones al uso de los monocristales obtenidos, por tanto, el estudio de sus propiedades y la identificación de los defectos implicados en su formación resulta importante desde un punto de vista tecnológico.

Mediante el estudio de los espectros de CL y su evolución con el tiempo transcurrido tras el cese de la excitación, se pretenden estudiar y comparar los defectos existentes en dos tipos de monocristales de ZnO obtenidos por diferentes métodos de crecimiento, flujo alcalino e hidrotérmico. La naturaleza de estos defectos así como su distribución según las distintas caras cristalinas que forman las superficies de estos cristales pueden condicionar cual de ellas puede ser la más adecuada para el crecimiento de otras estructuras semiconductoras sobre este material.

Continuando con la caracterización de estas superficies, nuestro siguiente objetivo es el análisis mediante STM y STS de las propiedades de recombinación electrónica superficial de las caras cristalinas polares y no polares de este material. Los trabajos que se han realizado anteriormente en cerámicas de ZnO han demostrado que tanto el valor del intervalo de energías prohibidas como el tipo de conductividad superficiales se pueden determinar utilizando estas técnicas, lo que puede dar una información más amplia de los procesos que tienen lugar en estas superficies, necesario para poder extender el uso de estos monocristales como sustratos.

Por otra parte, nos proponemos utilizar el STM junto con la CL y la NF – CL para estudiar los procesos de crecimiento de películas delgadas de ZnO obtenidas por deposición asistida por láser pulsado (PLD, Pulsed Laser Deposition) sobre sustratos de InP. Con esta técnica de crecimiento, es posible obtener muestras de distinto grosor y tamaño de grano cuya estructura y propiedades luminiscentes varían. El STM nos permitirá estudiar la morfología de la superficie de cada una de las películas investigadas e intentaremos establecer cuales son las diferencias existentes entre los distintos modos de crecimiento que típicamente presentan las muestras obtenidas por este método. Además, con la luminiscencia pretendemos correlacionar estas morfologías con las emisiones que se observan en cada muestra y determinar si existe un aumento en la calidad cristalina al aumentar el grosor de las películas.

Finalmente, nos planteamos el estudio de las propiedades de recombinación electrónica superficial en estas películas, intentando asociar los comportamientos observados con las características morfológicas de las películas de ZnO. Para ello, las técnicas que utilizaremos están basadas en el STM y corresponden al modo CITS y al REBIC. Ambas se han utilizado en trabajos anteriores realizados en este mismo material en forma de cerámica sinterizada, así que, debido a las aplicaciones potenciales que las películas delgadas pueden tener a la hora de fabricar diodos láser, resulta interesante estudiar los efectos de la microestructura sobre las propiedades del material.

Los resultados obtenidos en este trabajo y sus correspondientes discusiones se encuentran agrupados en seis capítulos. En este primer capítulo de introducción se ha dado

una breve descripción acerca de los semiconductores de la familia de los II – VI, especialmente de las propiedades y aplicaciones más importantes de los dos materiales a estudiar, ZnSe y ZnO.

En el segundo capítulo, se describen los métodos de crecimiento y las características más importantes de las muestras investigadas. Además, se exponen los fundamentos físicos de las técnicas de caracterización empleadas, así como los dispositivos experimentales utilizados.

El tercer capítulo se encuentra dividido en dos secciones. En la primera de ellas, se presentan y discuten los resultados obtenidos en monocristales de ZnSe obtenidos por recristalización en fase sólida. Se analiza el efecto del tratamiento térmico realizado en distintas atmósferas tanto en la estructura de las muestras como en las emisiones luminiscentes del material. Por otra parte, se muestra la evolución del espectro de CL con el tiempo y la temperatura de manera que se pueden identificar algunas de las bandas con defectos concretos y se obtiene más información sobre estas emisiones. En la segunda sección, se presenta el estudio realizado de las maclas de recocido, correlacionando los resultados obtenidos mediante CL, REBIC y microanálisis de rayos X sobre las fronteras de dichas maclas.

El cuarto capítulo contiene los resultados obtenidos en monocristales de ZnO. El análisis de la estructura de defectos de cada tipo de muestra y cada tipo de cara cristalina a través de la técnica de CL se expone en la primera sección, mientras que en la segunda, se presentan y discuten las diferencias que se han encontrado en las propiedades de recombinación superficial de las caras polares y no polares más representativas de este material.

El quinto capítulo, también dividido en dos secciones, está dedicado al estudio de las películas delgadas de ZnO. En la primera parte, se muestra el estudio de la morfología superficial que se ha realizado junto con la correlación encontrada entre esta morfología y la emisión de catodoluminiscencia de las muestras. De esta manera, se comprobará la posible relación existente entre el tiempo de crecimiento y la calidad cristalina de la

película resultante. La segunda sección está dedicada al estudio de las propiedades de recombinación electrónica de las superficies de estas muestras y se lleva a cabo una correlación entre la presencia de fronteras de grano y los comportamientos electrónicos observados.

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



## Capítulo 2

# Método experimental

En este capítulo describimos las muestras que se han investigado en el presente trabajo, así como las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de dichas muestras.

### 2.1 Muestras investigadas.

Se han caracterizado muestras de semiconductores compuestos del grupo de los II-VI, en concreto, se han investigado monocristales de ZnSe y muestras de ZnO en forma monocristalina y de película delgada. A continuación, se detallan las características generales de las mismas.

#### 2.1.1 Monocristales de ZnSe.

Los monocristales de ZnSe se obtuvieron por recristalización en fase sólida a partir de microcristales crecidos por deposición química en fase vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD). La técnica de la recristalización en fase sólida se ha utilizado con frecuencia en metales y aleaciones metálicas para recuperar el daño estructural provocado



por la deformación mecánica. Sin embargo, desde hace aproximadamente 10 años se ha propuesto como una buena técnica de obtención de monocristales de alta calidad de semiconductores tales como el CdTe <sup>39</sup>. En el caso particular del ZnSe, este método permite obtener monocristales masivos que podrían ser adecuados para su utilización como sustratos para crecimiento epitaxial <sup>14,40</sup>.

La recristalización se realiza a partir de material policristalino al que se somete a un proceso a alta presión y alta temperatura. La energía acumulada en las fronteras de grano y en la estructura deformada proporciona la fuerza motriz para el crecimiento de los granos. El proceso consta de dos fases diferenciadas:

- Nucleación

En esta primera fase, se produce la nucleación de nuevos granos, mayoritariamente cerca de las fronteras de grano. Estos granos crecen a expensas de la estructura deformada hasta que el proceso se completa. La información experimental que se tiene se puede resumir en los siguientes puntos <sup>41</sup>:

- se requiere una deformación mínima (crítica) para que la recristalización pueda iniciarse.
- cuanto menor sea el grado de deformación inicial, mayor es la temperatura mínima necesaria para que se dé el proceso.
- el aumento en el tiempo de recocido hace decrecer la temperatura requerida para la recristalización.
- el tamaño de grano final depende fundamentalmente del grado de deformación y, en menor medida, de la temperatura de recocido. Suele ser tanto más pequeño cuanto menor sean el grado de deformación y la temperatura.

- Crecimiento

La estructura obtenida durante la nucleación es metaestable ya que hay una gran cantidad de fronteras de grano y, por tanto, un exceso importante de energía. Idealmente, la

estructura termodinámicamente estable no se conseguirá hasta que no se obtenga un monocristal, así que las fronteras de grano migrarán. Normalmente, todas las fronteras se moverán con la misma velocidad, con el resultado de que el tamaño de grano será uniforme en cualquier fase del proceso. Sin embargo, a veces, la migración está restringida por algún motivo, la presencia de impurezas u otro tipo de defecto dificulta el movimiento de las fronteras, de manera que sólo una parte de éstas puede migrar. De este modo, unos pocos granos se hacen muy grandes a expensas de los demás.

Otro de los fenómenos que ocurre durante el proceso de recristalización es la aparición de maclas de recocido. Este hecho se da frecuentemente en materiales con estructura cúbica centrada en caras, como es el caso del ZnSe. Se presentan como bandas de anchura variable con fronteras rectas y paralelas entre sí, estas fronteras aparecen siempre en los planos {111} de esta estructura. La orientación de la red dentro de la macla está relacionada con la de la matriz por una reflexión especular respecto al plano de coherencia de la macla. Aunque inmediatamente después de que acabe la fase de nucleación hay pocas de estas bandas por grano, su número aumenta a medida que los granos van creciendo.

En el presente trabajo, se han investigado muestras de ZnSe obtenidas a partir de microcristales crecidos por deposición química de vapores (CVD) que fueron sometidos a un proceso de recristalización. La recristalización se llevó a cabo en diferentes atmósferas, Ar o Se, con el fin de estudiar la influencia de las condiciones de recristalización en la microestructura final de las muestras.

Los microcristales iniciales se cortaron a partir de bloques de ZnSe suministrados por II- VI Incorporated, su tamaño aproximado es de  $10 \times 15 \times 10 \text{ mm}^3$ . Estas muestras se limpiaron con disolventes orgánicos y HCl, se lavaron en agua desionizada y secaron en metanol justo antes del proceso de recristalización.

El crecimiento se realizó a una temperatura constante de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , el proceso de recristalización duró 17 días. Se utilizaron tres condiciones de presión diferentes: 10 ó 5 atmósferas de presión parcial de Se y 2 atmósferas de Ar. De los monocristales obtenidos,

se cortaron las muestras de dimensiones de varios  $\text{mm}^3$ . Antes de la caracterización, dichas muestras se pulieron de forma mecánica y mecano – química con una solución de bromo en metanol al 2% y se atacaron en HCl durante unos segundos para limpiar las superficies de los cristales.

Estas muestras fueron crecidas en el Instituto de Ciencia de Materiales de la Universidad de Valencia por el profesor V. Muñoz.

### 2.1.2 Monocristales de ZnO.

Los monocristales de ZnO estudiados en este trabajo se crecieron mediante dos procesos distintos, un conjunto se obtuvo por el método hidrotérmico <sup>42</sup> y el otro por el método de flujo alcalino <sup>43,44</sup>. Todos ellos se obtuvieron en el National Institute for Materials Science (Japón) bajo la supervisión del profesor T. Sekiguchi.

En el método hidrotérmico (muestra etiquetada como HTT), varias semillas suspendidas de un hilo de platino y ZnO sinterizado, que actuará como nutriente, se colocan en un crisol de Pt junto con una solución acuosa de KOH (3M) y LiOH (1M). Las semillas y el nutriente se encuentran separados. El crisol se sella y se coloca dentro de un autoclave, que a su vez se introduce en un horno vertical de dos zonas. La temperatura en el autoclave se eleva hasta  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que hace que la presión aumente hasta un valor de 10 GPa. La temperatura en la región de la semilla se fija en unos  $10\text{ }^\circ\text{C}$  por debajo de la de la zona del nutriente. Las semillas crecen hasta alcanzar unas dimensiones de aproximadamente 10 mm después de dos semanas. El monocristal así obtenido presenta caras en los planos (0001), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1) y (000 $\bar{1}$ ) a los que se les denominará a partir de ahora como +c, +p, m, -p y -c, respectivamente.

Para obtener los cristales crecidos en flujo alcalino, se mezclaron polvos de ZnO (de pureza 99.9 %) y de PbF<sub>2</sub> en una proporción molar de 20:80 dentro de un crisol de platino. La mezcla se calentó a  $1040\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas y después se enfrió lentamente, a una velocidad de  $5\text{ }^\circ\text{C/h}$ , hasta los  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . Se obtienen, de este modo, pequeños monocristales con unas dimensiones aproximadas de  $10 \times 10 \times 0.2\text{ mm}^3$ . La utilización de

varios cristales de este tipo ha permitido caracterizar el mismo conjunto de caras cristalinas que en el caso de la muestra HTT.

### 2.1.3. Películas delgadas de ZnO.

Las láminas de ZnO se obtuvieron por la técnica de deposición con láser pulsado (Pulsed Laser Deposition, PLD) a partir de blancos cerámicos estequiométricos preparados directamente por sinterización de polvos de ZnO deshidratado. Los depósitos se realizaron sobre sustratos (100) InP:Fe sin ataque químico previo en una campana de vacío con una presión residual de  $8 \times 10^{-7}$  mbar. Se utilizó un láser de excímero de KrF ( $\lambda = 248$  nm,  $I_{\max} = 300$  mJ/pulso) operando con una densidad de energía de  $4$  J/cm<sup>2</sup> y una frecuencia de repetición de 10 Hz. El sustrato, colocado a 6 cm del blanco, se calentó con una resistencia hasta los 623 K. Durante el proceso de deposición, la presión se varió en el rango  $10^{-5}$ -  $10^{-6}$  mbar utilizando un flujo de oxígeno molecular del 99.999 % de pureza<sup>45,46</sup>.

En el presente trabajo se han investigado cuatro muestras diferentes, todas ellas orientadas según la dirección [001]. En la siguiente tabla se detallan las características de las mismas.

	Número de pulsos	Grosor de la lámina	Tamaño de grano
<b>Muestra 28</b>	1800	25 nm	13 nm
<b>Muestra 26</b>	9000	150 nm	46 nm
<b>Muestra 35</b>	35000	260 nm	218 nm
<b>Muestra 32</b>	180000	1400 nm	550 nm

Tanto el crecimiento como las medidas de las características estructurales de las muestras fueron realizados en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC) por el Dr. E. Vasco y el Dr. C. Zaldo.

## 2.2 Técnicas de caracterización.

En este trabajo se han utilizado varias técnicas de caracterización que podemos agrupar en dos bloques. El primero de ellos engloba a aquellas técnicas, denominadas de inyección de haces, basadas en el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM), y que incluyen la catodoluminiscencia (CL) tanto en estado estacionario como con resolución temporal, la corriente inducida por el haz de electrones en modo remoto (Remote Electron Beam Induced Current, REBIC) y el microanálisis de rayos X en dispersión de longitudes de onda (Wavelength Dispersive X-ray microanalysis, WDX). El segundo grupo corresponde a las técnicas de microscopía en campo próximo que incluye la microscopía y espectroscopía de efecto túnel (Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy, STM/S), la extensión de la técnica REBIC en el STM (STM-REBIC) y la extensión de la CL a las técnicas de campo próximo, en este caso en un microscopio de fuerzas (Near Field Cathodoluminescence, NF-CL). Las medidas con esta última técnica se efectuaron en el Departamento de Electrónica de la Bergische Universität Wuppertal (Alemania).

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

- *Mecanismos de generación de la señal de CL*

El fenómeno de la catodoluminiscencia (CL) se produce cuando un haz de electrones acelerados interacciona con una muestra provocando la emisión de fotones por parte de ésta. En nuestro caso, el haz de electrones es el del microscopio electrónico de barrido y los potenciales aceleradores pueden variar entre 1 kV y 30 kV. La excitación mediante este haz produce la emisión a través de todos los mecanismos luminiscentes presentes en el material.

La señal de CL surge de la generación y subsiguiente recombinación radiativa de miles de pares electrón – hueco cuyas energías pueden corresponder a emisiones en los rangos ultravioleta, visible o infrarrojo. El mecanismo radiativo dentro de un semiconductor puede ser intrínseco, cuando la transición sea directa banda – banda, o

extrínseco, a través de niveles de energía situados dentro de la banda prohibida de energía asociados a defectos nativos (extensos o puntuales), impurezas o complejos de ambos.

La información que se obtiene mediante esta técnica proviene de un volumen cercano a la superficie del material que es donde los electrones incidentes disipan su energía. Este volumen en el que tiene lugar la disipación se conoce como volumen de generación. Su forma depende del número atómico del material ( $Z$ ), tiene forma de lágrima para  $Z$  pequeño, es aproximadamente esférico para  $15 < Z < 40$  y semiesférico para  $Z$  mayores. Dentro de la aproximación de Gruen, se denomina rango de Gruen al rango de penetración de los electrones primarios dentro del sólido, que se corresponde a la dimensión vertical del volumen de generación. Este rango se ha descrito utilizando diversas expresiones calculadas de forma teórica o empírica, siendo una de las más utilizadas la de Kanaya y Okayama <sup>47</sup>. Según estos autores, el rango de penetración se expresa como:

$$R = (0.0276 A / \tilde{n} Z^{0.889}) E_h^{5/3} (\mu\text{m})$$

donde  $A$  es el peso atómico del material en g/mol,  $\tilde{n}$  es la densidad en g/cm<sup>3</sup> y  $E_h$  es la energía del haz de electrones en keV. La siguiente tabla muestra los valores de  $R$  para el caso de los materiales estudiados en este trabajo.

ENERGÍA (keV)	RANGO ( $\mu\text{m}$ )	
	ZnSe	ZnO
10	0.90	0.82
15	1.84	1.66
20	3.03	2.74
25	4.53	4.09

La resolución espacial de la técnica de CL viene determinada por el tamaño del volumen de generación, así como por la longitud de difusión de los portadores minoritarios del material y el diámetro sobre la muestra del haz de electrones incidente. Típicamente, esta resolución es del orden de 1  $\mu\text{m}$ .

El análisis mediante CL en un SEM proporciona, por tanto, la posibilidad de observar con gran resolución la distribución espacial de centros luminiscentes dentro de la muestra en estudio. El contraste en las imágenes de CL es proporcional a la razón entre la probabilidad de recombinación radiativa y la probabilidad total de recombinación (que incluye también las posibles recombinaciones no radiativas) por lo que viene determinado por variaciones locales en la concentración de centros responsables de recombinaciones radiativas. Sin embargo, en algunos casos, la espectroscopía de CL y la obtención de imágenes monocromáticas permite la identificación de dichos centros. Además, la variación de las condiciones de observación, tales como temperatura, densidad de excitación, etc., permite estudiar el comportamiento de los centros luminiscentes.

Por último, las medidas realizadas con resolución temporal permiten separar los distintos procesos involucrados en la emisión a través de las diferencias en su comportamiento cinético.

La CL es, por tanto, una técnica no destructiva y muy versátil que permite un análisis de los procesos de recombinación radiativos además de la identificación de los centros responsables de dichos procesos. Una excelente monografía sobre esta técnica es la de B. G. Yacobi y D. B. Holt <sup>48</sup>.

- *Obtención de imágenes y espectros de CL.*

Las imágenes y espectros de CL se obtienen a partir de la señal de luminiscencia que se genera cuando el haz de electrones del SEM incide sobre la muestra. Para la obtención de imágenes de CL total (imágenes pancromáticas), esta señal se recoge con un detector adecuado al rango de longitudes de onda deseado y se convierte en una señal eléctrica que convenientemente tratada y amplificada se sincroniza con el sistema de barrido del SEM para obtener un mapa de la distribución de los centros luminiscentes presentes en el material. La obtención de imágenes correspondientes a una única longitud de onda (imágenes monocromáticas) se realiza insertando un monocromador entre la salida del microscopio y el detector. En este trabajo se han utilizado dos SEM, un Leica 440 Stereoscan y un Hitachi S-2500 equipados con un sistema de detección de la señal de CL.

El segundo está provisto de un portamuestras de enfriamiento por nitrógeno líquido y un controlador de temperatura que permite trabajar en un rango de temperaturas entre 80 y 300 K. En la figura 2.1 se muestra un esquema del sistema experimental empleado en la adquisición de imágenes y espectros de CL.

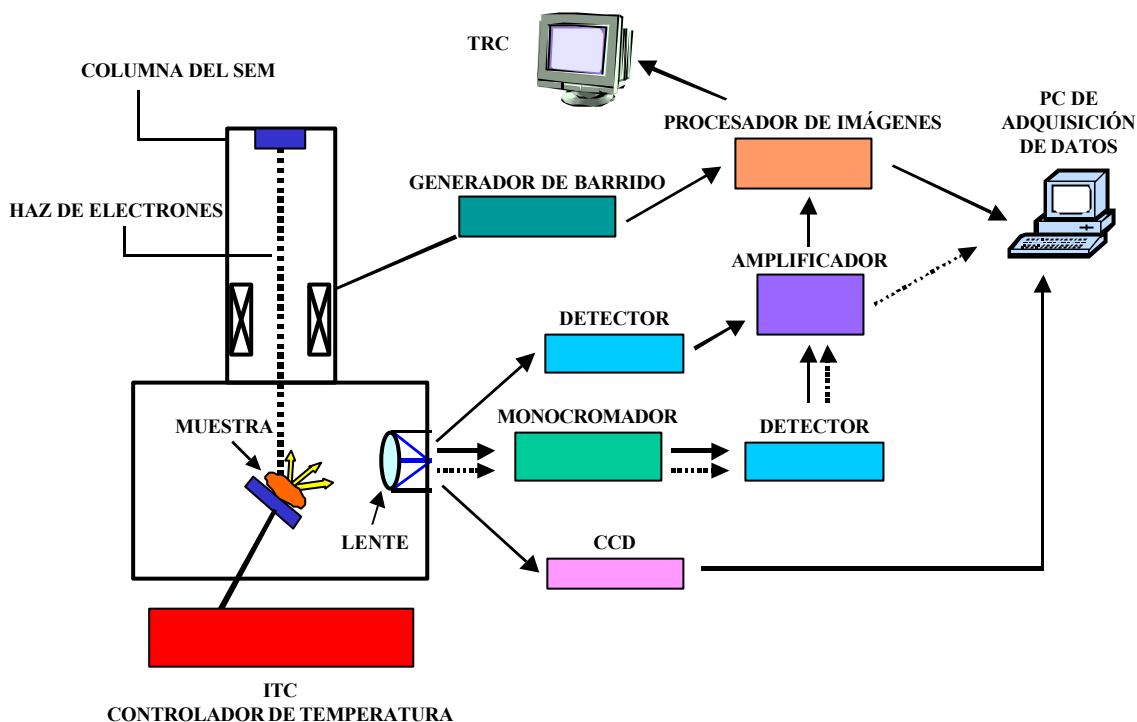


Figura 2.1. Sistema experimental para la obtención de espectros (flechas discontinuas) e imágenes (flechas continuas) de CL.

Las imágenes de CL pancromáticas se obtienen adaptando el detector a una de las ventanas del microscopio donde los fotones emitidos por la muestra se focalizan gracias a una lente de CaF introducida dentro de la cámara del SEM, la adaptación se realiza bien directamente a la ventana o a través de una guía. En el rango visible, el detector utilizado fue un fotomultiplicador de respuesta rápida Hamamatsu R928 sensible a la radiación en el rango de longitudes de onda comprendido entre 300 y 900 nm (1.38-4.13 eV). La detección de las emisiones en el rango infrarrojo se realizó utilizando un detector ADC de Ge enfriado con nitrógeno líquido cuyo rango de sensibilidad comprende desde los 850 nm a los 1900 nm (0.65-1.46 eV). Los fotones que llegan al detector se transforman en una señal eléctrica que se amplifica utilizando un Matelect ISM-5 o un Tektronik AM502. Posteriormente, esta señal amplificada y filtrada de ruidos se lleva hasta un digitalizador de



imágenes donde se sincroniza con el sistema de barrido del microscopio obteniéndose, de esta manera, la imagen de CL.

Las imágenes monocromáticas se obtienen de la misma forma, intercalando un monocromador entre la ventana del microscopio y el detector. Seleccionando la longitud de onda deseada en el monocromador, al detector sólo le llegará la radiación correspondiente a la misma. Por tanto, la imagen así formada sólo estará constituida por una única longitud de onda lo que permitirá analizar la distribución espacial de los centros radiativos que provocan esta emisión.

La adquisición de los espectros de CL se realiza con el sistema descrito en la figura 2.1. Entre la ventana del microscopio y el detector se introduce un monocromador, en nuestro caso un Oriel 78215 controlado por ordenador a través de una conexión RS232. El monocromador está provisto de una red de difracción intercambiable dependiendo del rango espectral que se quiera analizar. En este trabajo, se han empleado dos redes de difracción capaces de cubrir los rangos 200-1200 nm (1200 líneas/mm) y 550-2400 nm (600 líneas/mm).

Un sistema alternativo para la adquisición de los espectros de CL está constituido por una cámara CCD (Hamamatsu PMA-11) que lleva incorporado un espectrógrafo. Una guía de luz pegada a la ventana del SEM recoge los fotones procedentes de la muestra y los lleva al interior de la cámara. La ventaja de este sistema frente al del fotomultiplicador la podemos encontrar en la mejora de la resolución espectral, así como en la velocidad de adquisición ya que ambas son mayores si se utiliza la cámara.

- *Generación y obtención de la señal de CL resuelta en el tiempo*

El número y distribución de portadores de carga en un semiconductor cuando éste está en equilibrio se modifica tras la excitación del material con el haz de electrones. Los estados electrónicos que estaban vacíos se encuentran ahora poblados por electrones, de manera que el equilibrio debe restablecerse por relajación, captura o recombinación de los

portadores. El estudio de la dinámica de estos procesos resulta, pues, muy importante debido a la gran cantidad de información que se puede obtener.

Los distintos centros luminiscentes presentes en el material se comportarán de manera diferente una vez que la excitación sea interrumpida. La diferencia fundamental vendrá dada por el tiempo necesario para que se produzca la vuelta al equilibrio, es decir, el tiempo de vida media asociado a cada una de las emisiones luminiscentes del material. Estos tiempos de vida serán, por tanto, distintos para cada banda lo que permitirá separar las diferentes emisiones procedentes del material si se mide la luminiscencia a distintos tiempos de retardo respecto al final de la excitación.

Por lo tanto, la catodoluminiscencia con resolución temporal va a permitir distinguir entre distintas emisiones debido a los diferentes tiempos de vida media de las mismas y, además, atendiendo al orden de magnitud de este tiempo de vida se va a poder obtener información acerca del tipo de centro de recombinación responsable de dicha emisión. El modelo cinético más simple que se acepta comúnmente para la atenuación de la emisión luminiscente es de tipo exponencial:

$$I_{CL}(t) = I_{CL}(0) \exp(-t / \hat{\tau}_{CL})$$

siendo  $I_{CL}(0)$  la intensidad de CL en el instante en el que se suprime la excitación y  $\hat{\tau}_{CL}$  el tiempo de vida media de la emisión. En el artículo de revisión escrito por V. I. Petrov <sup>49</sup> se puede encontrar un tratamiento más amplio de esta técnica.

En este trabajo, se han realizado tanto espectros como imágenes de CL a distintos tiempos de retardo después de la interrupción de la excitación. La excitación se realizó utilizando el haz de electrones del SEM en régimen pulsado, para ello se colocó, a continuación del cañón de electrones, un sistema que permite interrumpir el haz de forma periódica. Este sistema está formado por dos electrodos de grafito capaces de desviar el haz dentro de la columna del microscopio y que se encuentran conectados a un sistema electrónico constituido por un generador de funciones HP 8131A, que produce un voltaje en forma de onda cuadrada cuyas frecuencias varían entre 1 kHz y 1MHz y con una

anchura de pulso de 500 ns, y una fuente de alimentación HP 6204B que proporciona una componente continua de voltaje de  $-5$  V.

La adquisición de espectros a diferentes tiempos de retardo se realiza modificando el sistema descrito en la sección anterior. La señal procedente del fotomultiplicador se recoge en un integrador box – car PAR, modelo 162, que se encuentra sincronizado con el generador de pulsos. Este tipo de integrador ignora todas las señales que le lleguen fuera de un intervalo de tiempos prefijado que se mide respecto al pulso del haz de electrones. En el integrador se fija la ventana de tiempos deseada al tiempo de retardo seleccionado, de manera que sólo se adquiere la señal correspondiente a estas condiciones. Esta señal se suma 1000 veces para dar el voltaje de salida que se llevará finalmente al ordenador donde se adquirirá el espectro. En este trabajo se han realizado medidas a tiempos de retardo entre  $1 \mu\text{s}$  y  $1 \text{ms}$  y anchuras de la ventana de tiempos entre  $50 \text{ns}$  y  $50 \mu\text{s}$ . La figura 2.2 muestra esquemáticamente los parámetros que se pueden seleccionar en el integrador y en el generador de funciones.

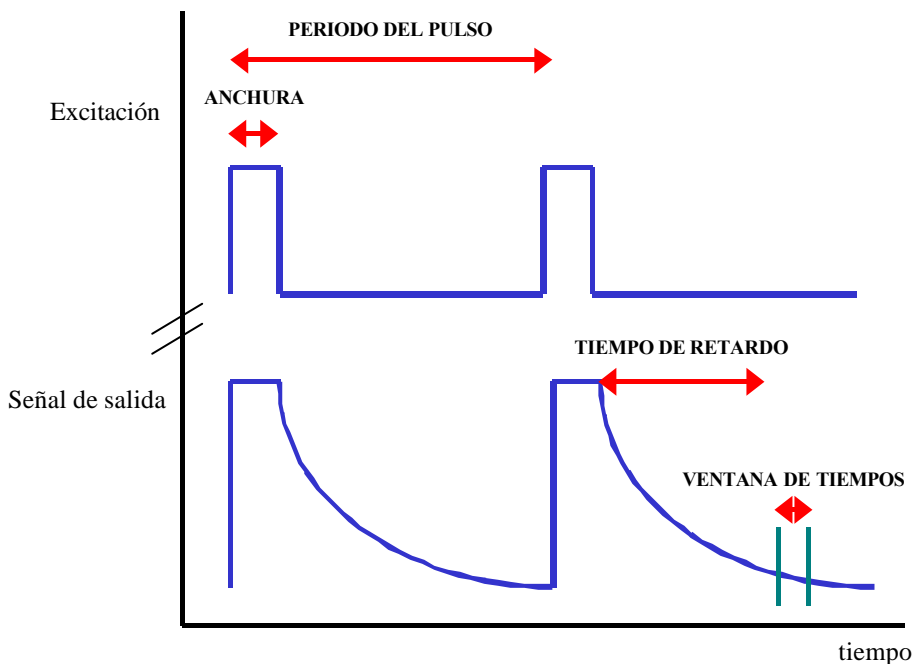


Figura 2.2 Esquema de los parámetros a seleccionar en las medidas de CL con resolución temporal

Para la adquisición de las imágenes, la señal que se obtiene del integrador se recoge en el procesador de imágenes que se encuentra sincronizado al sistema de barrido del microscopio, de esta manera se forma la imagen que se almacena en el ordenador para su análisis posterior.

El sistema permite también la variación de la señal de CL total con el tiempo. Esta medida proporciona la posibilidad de medir los tiempos de vida,  $\tau$ , de las distintas emisiones presentes en el material. Para ello, la señal del fotomultiplicador se lleva a un osciloscopio digital Tektronik 2232 sincronizado con el generador de pulsos, la base de tiempos del osciloscopio servirá para poder medir el tiempo transcurrido desde que cesa la excitación. Un ordenador, a través de una tarjeta de adquisición de datos, recoge esta caída en un archivo digital. La figura 2.3 muestra un esquema del sistema experimental descrito.

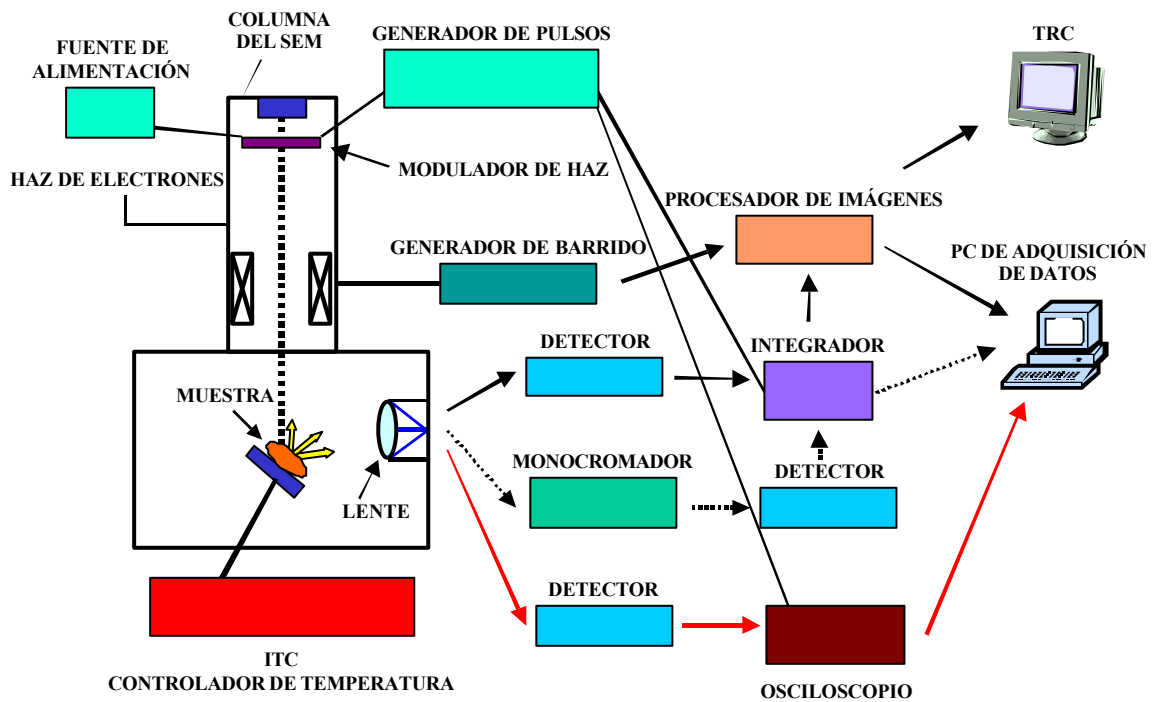


Figura 2.3. Esquema del dispositivo experimental utilizado para la obtención de imágenes (flechas continuas), espectros (flechas discontinuas) y transitorios (flechas rojas) de CL con resolución temporal

### 2.2.2 Corriente inducida por el haz de electrones en modo remoto (REBIC).

- *Generación de la señal de corriente inducida*

La técnica EBIC (Electron Beam Induced Current) o corriente inducida por el haz de electrones es una herramienta muy útil para la caracterización de materiales semiconductores. Permite obtener información sobre los defectos eléctricamente activos presentes en el material y realizar una imagen de su distribución espacial.

Cuando el haz de electrones del SEM incide sobre la muestra se inducen dentro de ella corrientes eléctricas que se podrán recoger a través de unos contactos. El contraste observado en una imagen de EBIC es el resultado de una serie de procesos sucesivos que se producen dentro del material al someterlo al bombardeo electrónico. En primer lugar, los electrones que llegan a la muestra inducen la generación de pares electrón- hueco. El número de pares generado viene determinado por el factor  $G$  que se define como el número total de pares creados por cada electrón incidente y se puede escribir como:

$$G = \frac{(1 - \mu) E_0}{e_i}$$

donde  $e_i$  representa la energía de formación de un par electrón – hueco y  $\mu$  es el factor de retrodispersión que da cuenta de la proporción de electrones retrodispersados con energía media  $\hat{e}E_0$ . A continuación, en ausencia de campo eléctrico, estos pares se difunden dentro del material. Sin embargo, cuando existen barreras de potencial asociadas a la presencia de uniones p-n, contactos Schottky o defectos cargados en la muestra, los electrones y huecos se separan por efecto del campo constituyendo una corriente eléctrica. No todos los pares contribuyen a la corriente ya que algunos de ellos se recombinan a través de los centros asociados a los defectos del material. Por tanto, la corriente EBIC resultante se expresa como una fracción del número de pares creado por el haz:

$$I_{EBIC} = \zeta G I_h$$

donde  $\zeta$  es la eficiencia de la barrera de potencial e  $I_h$  es la corriente del haz de electrones. Tras la separación, se produce la recogida de carga a través de los contactos y su envío a un circuito exterior donde la corriente se amplifica y convierte en una señal adecuada para formar en la pantalla del SEM la imagen EBIC, que se podrá comparar con las de electrones secundarios y CL. Una buena revisión de la técnica EBIC es la de D. B. Holt<sup>50</sup>.

En este trabajo, se ha utilizado una variación de esta técnica denominada EBIC remoto o REBIC que se describirá a continuación. En este caso, se colocan sobre la muestra a estudiar dos contactos óhmicos separados a cierta distancia entre sí (del orden de unos pocos mm). En esta variante no existen barreras de potencial como las uniones p-n o los contactos Schottky, sino que son los defectos cargados presentes en el material los que actúan formando las barreras de potencial.

- *Obtención de las imágenes REBIC*

El dispositivo experimental utilizado para la obtención de las imágenes REBIC se encuentra esquematizado en la figura 2.4. Sobre la muestra se ponen los contactos mediante dos hilos de oro. La señal se lleva hasta un pre-amplificador de corriente adosado al exterior de la cámara del SEM y de éste a un amplificador Matelect ISM-5. Una vez que la señal ha sido amplificada se recoge en el procesador digital para la formación de las imágenes.

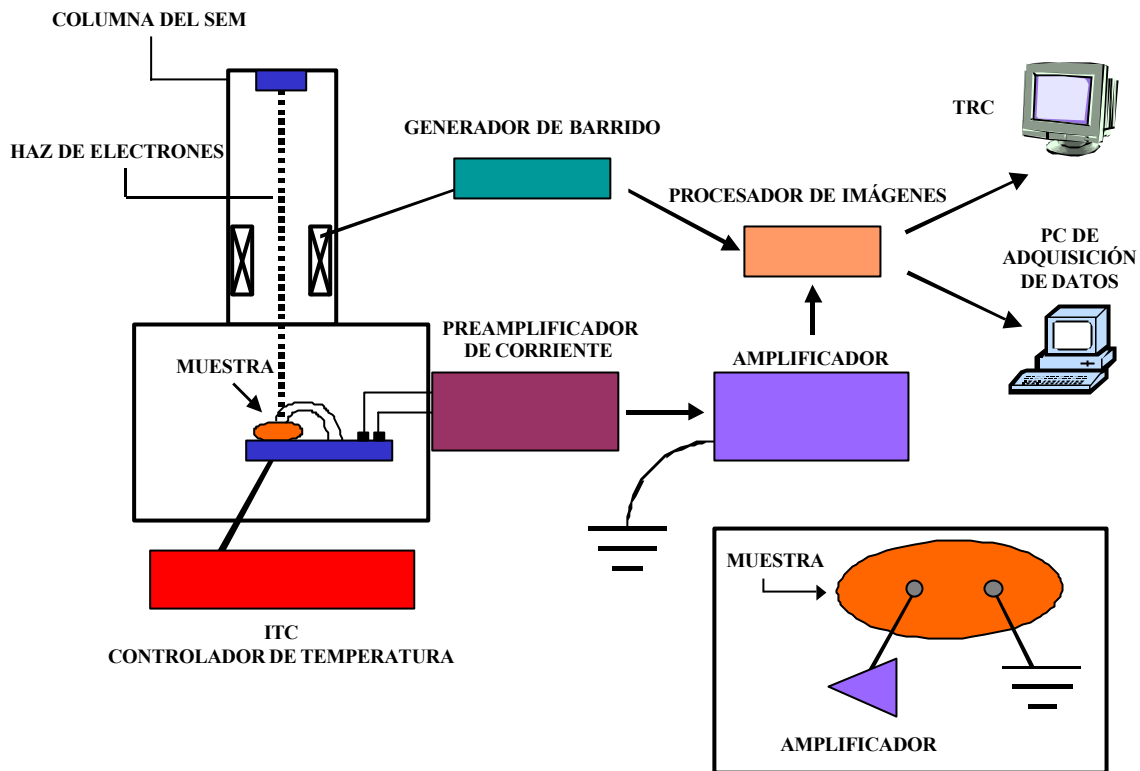


Figura 2.4. Esquema del dispositivo experimental utilizado para la adquisición de imágenes REBIC. El recuadro inferior muestra un detalle de la forma de colocación de los contactos sobre la muestra

La resolución espacial de este modo de operación está condicionada, al igual que en CL, por el diámetro del haz de electrones incidente y su rango de penetración en el material, así como por la longitud de difusión de los portadores minoritarios dentro del material, usualmente dicha resolución es del orden de  $1 \mu\text{m}$ .

El contraste que se observa en las imágenes REBIC se debe a la superposición de varios efectos. Cuando la muestra posee una resistividad uniforme, debido a la separación de los contactos, la señal REBIC a lo largo de una línea de barrido en la muestra corresponderá a un perfil óhmico [figura 2.5 (a)]. En el caso de que existan en el material zonas con distinta resistividades, la pendiente de la recta anterior variará en cada zona [figura 2.5 (b)]. Además, si existen defectos eléctricamente activos en la muestra, el contraste asociado a estos, [figura 2.5 (c)], se superpondrá al anterior dando como resultado el perfil que se muestra en la figura 2.5 (d).

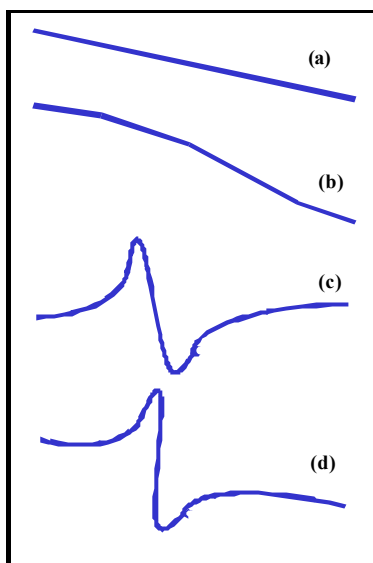


Figura 2.5. Posibles señales integrantes de un perfil REBIC, (a) perfil óhmico, (b) perfil escalón, (c) contraste asociado a defectos cargados y (d) superposición de los anteriores.

### 2.2.3 Microanálisis de rayos X.

- *Generación y obtención de la señal de rayos X*

Cuando los electrones del haz del microscopio inciden sobre la muestra, sufren procesos de pérdidas de energía por colisiones sucesivas con los átomos de la red cristalina. Algunas de estas colisiones pueden inducir la excitación de los electrones más profundos del átomo hacia niveles de energía superiores. Cuando esto sucede, se provocan transiciones internas del átomo y se genera la emisión de rayos X que se identifican con el nombre de la capa atómica ionizada.

Mediante el análisis de los rayos X generados se puede determinar con gran exactitud la composición química de la muestra, ya que cada átomo tiene sus propias emisiones características. Para ello, se mide la longitud de onda o la energía de los fotones producidos. En el presente trabajo, se han realizado microanálisis de rayos X en el modo de dispersión en longitudes de onda (WDX, Wavelength Dispersive X-ray Microanalysis). En esta técnica, la dispersión se lleva a cabo mediante un cristal analizador que difracta los rayos X procedentes de la muestra, un detector (generalmente un contador proporcional)



realiza la medida de la intensidad de los rayos X difractados. El análisis punto a punto de una región de la muestra va a permitir obtener imágenes de la distribución de un determinado elemento en el área seleccionada.

Los estudios se efectuaron en una microsonda Jeol JXA- 8900M utilizando un voltaje acelerador de 20 kV.

#### 2.2.4 Microscopía y espectroscopía túnel de barrido (STM, STS).

- *Fundamento físico.*

La microscopía túnel de barrido (STM) se basa en la formación de una imagen a partir de la transferencia de electrones por efecto túnel entre dos electrodos muy próximos. Según la mecánica cuántica, cuando una partícula de energía  $E$  se encuentra durante su movimiento con una barrera de potencial de altura  $U$  (con  $U > E$ ), existe una probabilidad no nula de que la partícula atraviese esta barrera de potencial. Dicha probabilidad depende fuertemente de la anchura y altura de la barrera.

En los años sesenta, Giaever <sup>51</sup> observó experimentalmente este fenómeno en uniones metal – aislante – metal. Basándose en este fenómeno, G. Binnig y H. Rohrer desarrollaron en 1981 el microscopio de efecto túnel (Scanning Tunneling Microscope, STM) <sup>52,53</sup>. En un STM el papel de los electrodos lo desempeñan una muestra, metálica o semiconductor, y una punta metálica afilada que se coloca sobre la muestra a una distancia del orden de  $\text{Å}$ . Para obtener una imagen, la punta puede desplazarse por la superficie de la muestra, de manera que se obtiene un mapa  $XY$ , y también en dirección perpendicular a la misma, para así obtener la información en altura, todo ello gracias a un dispositivo de barrido constituido por materiales piezoeléctricos. Los voltajes de polarización punta-muestra utilizados suelen variar entre 0.1 y 4 V. Midiendo la corriente entre punta y muestra se pueden obtener imágenes tridimensionales de la superficie con una resolución horizontal de hasta  $2 \text{ Å}$  y vertical de  $0.1 \text{ Å}$ , además de información electrónica de ésta.

Han sido numerosos los estudios teóricos que se han realizado con objeto de calcular la corriente túnel producida en un STM. En primera aproximación y suponiendo una unión túnel unidimensional entre dos electrodos planos <sup>54</sup>, la corriente túnel puede escribirse de la forma:

$$I(nA) \propto (V_t/s) \exp(-1.025\sqrt{\Phi}s)$$

donde  $s$  es la distancia entre los electrodos expresada en Å,  $V_t$  el voltaje de polarización en voltios y  $\Phi$  la altura promedio de la barrera, también expresada en voltios. La dependencia exponencial de la corriente túnel con la distancia  $s$  es la clave que explica la alta resolución espacial alcanzable con el STM ya que pequeñas variaciones en el valor de  $s$  dan lugar a diferencias en la corriente túnel que se pueden medir.

Mediante un cálculo más realista que utiliza la teoría de perturbaciones a primer orden y supone una punta con simetría esférica local, puede obtenerse la siguiente expresión para la corriente túnel <sup>55</sup>:

$$I \propto V_t n_p(E_F) \exp(2R\kappa) \sum_n |\mathbf{j}_n(\mathbf{r}_0)|^2 \mathbf{d}(E_n - E_F)$$

donde  $E_F$  es la energía de Fermi,  $n_p$  la densidad de estados de la punta,  $R$  su radio efectivo y  $\mathbf{r}_0$  el vector de posición de su centro de curvatura;  $\hat{\kappa} = (4\tilde{m}\tilde{O}/\hbar)$  es el llamado factor de decaimiento y  $\tilde{O}$  la altura local de la barrera efectiva;  $\tilde{o}_i$  designa la función de onda que describe un estado electrónico de la superficie de la muestra y  $E_i$  su energía. El sumatorio que aparece en esta expresión se puede identificar con la densidad local de estados en la superficie de Fermi. Debido a que la posición relativa del nivel de Fermi de la punta y de la muestra depende del voltaje túnel aplicado, para un  $V_t$  dado, sólo los estados electrónicos comprendidos entre estos dos niveles de Fermi pueden contribuir a la corriente túnel (fig. 2.6).

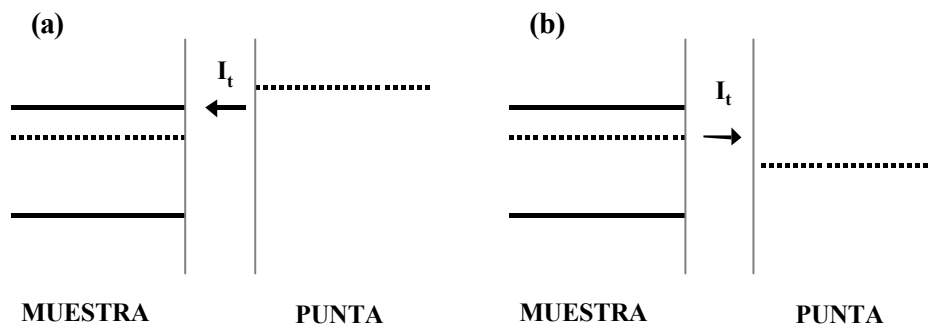


Figura 2.6. Esquema de la estructura de bandas en un STM en el que la muestra es un semiconductor tipo n y la punta metálica en los casos (a)  $V_t$  positivo y (b)  $V_t$  negativo.

- *Modos de operación del STM.*

### Topografía.

En el STM existen dos modos para obtener imágenes de topografía, el modo de corriente constante y el modo de altura constante. En los dos casos, el voltaje túnel entre punta y muestra permanece invariable durante el barrido. En el primer modo de operación, llamado habitualmente modo de topografía, la corriente túnel se mantiene constante gracias a un circuito electrónico de retroalimentación (“*feedback*”). Las variaciones instantáneas en la corriente que se registran con este dispositivo se compensan suministrando al piezoeléctrico que controla el movimiento vertical el voltaje adecuado para que varíe la distancia punta-muestra y, así, mantener la corriente en el valor predeterminado. De esta manera, el recorrido de la punta reproduce la topografía de la muestra según se hace el barrido en la superficie, proporcionando también información cuantitativa en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra. Este es el modo habitual de trabajo para la obtención de imágenes de áreas grandes o de muestras con una corrugación topográfica relativamente elevada.

En el modo de altura constante, también llamado modo de corriente, lo que se mantiene constante es la distancia entre la punta y la muestra mientras se registran las variaciones en la corriente túnel durante el barrido. Este modo de operación sólo se utiliza cuando la superficie de la muestra es muy plana ya que debido a que las distancias a las que se trabaja en un STM son extremadamente pequeñas, cualquier ligera corrugación o

depósito de contaminación provocaría que los dos electrodos entraran en contacto. Por tanto, este método sólo se utiliza en condiciones de ultra alto vacío (UHV) y cuando se barren áreas muy pequeñas de muestras muy planas.

En cualquier caso, y como se observa en la expresión de la corriente túnel, ésta depende de la densidad de estados cerca del nivel de Fermi tanto de la punta como de la muestra, por lo que las imágenes obtenidas no sólo estarán relacionadas con la topografía de la superficie, sino también con su estructura electrónica.

### Espectroscopía túnel de barrido.

Debido a la propia forma de operación del STM, la espectroscopía túnel de barrido es capaz de suministrar información acerca de las propiedades electrónicas superficiales de la muestra con una resolución espacial inaccesible a cualquier otra técnica de espectroscopía conocida. Bajo el nombre de espectroscopía túnel, se engloban todas aquellas técnicas que miden variaciones en la corriente túnel o en algún parámetro relacionado con ella ( $s$ ,  $\ddot{O}$ , etc.) cuando se varía el voltaje túnel aplicado ( $V_t$ ). En el presente trabajo, se han efectuado medidas de corriente túnel al variar  $V_t$  obteniéndose curvas  $I(V)$  estáticas o utilizando el método denominado como CITS (Current Imaging Tunneling Spectroscopy). De esta manera, pueden determinarse las propiedades electrónicas superficiales de la muestra.

Para realizar una  $I(V)$  estática se interrumpe la retroalimentación, manteniendo así la punta a una distancia fija de la muestra sobre el punto de medida. En estas condiciones, se aplica una rampa de voltaje túnel a la muestra mientras se recogen los valores de la corriente túnel detectada para cada voltaje aplicado. El resultado es una gráfica de la intensidad túnel en función del voltaje aplicado que permite distinguir las propiedades de conducción de los diferentes tipos de materiales. En el caso de un metal, la relación  $I - V$  será lineal (si  $V_t \ll \ddot{O}/e$ ) mientras que en un semiconductor se observará un intervalo de voltajes aplicados en el que la corriente túnel detectada será nula. Este rango de voltajes corresponderá al intervalo de energías prohibidas en la superficie del material. Por tanto, será posible determinar este intervalo de energías prohibidas y, además, se podrá

determinar el tipo de conductividad (p ó n) del material en superficie según sea la posición del nivel de Fermi (correspondiente a  $V_t=0$ ) dentro de dicho intervalo. Si nos fijamos en la situación descrita en la figura 2.6, podemos ver que, para voltajes aplicados a la muestra positivos, la corriente túnel fluye desde la punta hacia la muestra, es decir, los electrones pasan de la punta a la muestra, lo que significa que estamos detectando los estados vacíos del semiconductor o lo que es lo mismo, la banda de conducción. Si por el contrario, los voltajes aplicados a la muestra son negativos, los electrones se desplazan desde la muestra hacia la punta y vemos los estados llenos del semiconductor, es decir, la banda de valencia. Por lo tanto, si la curva de conductancia diferencial normalizada está desplazada hacia la derecha (voltajes positivos), el nivel de Fermi se encontrará cerca de la banda de valencia y el comportamiento será tipo p, mientras que si la curva se desplaza hacia la izquierda (voltajes negativos),  $E_F$  estará más cerca de la banda de conducción y el comportamiento será tipo n. Por otra parte, en la curva  $I(V)$ , también quedará reflejada la posible existencia de estados electrónicos dentro de la zanja de energías prohibidas.

Como se ha mostrado anteriormente, la corriente túnel depende de la distancia punta – muestra y de la probabilidad de transmisión de los electrones a través de la barrera de potencial que existe entre los electrodos. En materiales semiconductores, en los que la densidad de portadores no es muy alta, este hecho implica que para apreciar todas las particularidades y estructuras de una curva  $I(V)$  pueda necesitarse un rango dinámico de varios órdenes de magnitud en la intensidad túnel detectada, lo que obligaría a medir estas curvas a diferentes valores de la distancia punta-muestra. Este problema puede subsanarse calculando la conductancia diferencial normalizada,  $(dI/dV) / (I/V)$  <sup>56,57</sup>, que refleja la densidad de estados de la superficie de la muestra <sup>58</sup>. En efecto, según Tersoff <sup>55</sup>, la corriente túnel puede expresarse como:

$$I \propto \int_0^{eV} \mathbf{r}_s(E) \mathbf{r}_t(E - eV) T(E, eV) dE$$

donde  $\tilde{n}_s(E)$  representa la densidad de estados de la superficie,  $\tilde{n}_t$  la densidad de estados de la punta y  $T(E, eV)$  es la probabilidad de transmisión a través de la barrera de potencial al

voltaje  $V$ . Suponiendo la densidad de estados de la punta constante, la conductividad vendrá dada por:

$$\frac{dI}{dV} \propto \mathbf{r}_s(eV) \mathbf{r}_t(0) T(eV, V) + \int_0^{eV} \mathbf{r}_s(E) \mathbf{r}_t(E - eV) \frac{dT(eV, V)}{dV} dE$$

y la conductancia diferencial normalizada se puede expresar como:

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

Se puede observar que el coeficiente de transmisión, que depende fuertemente de la separación punta-muestra y del voltaje aplicado entre ambas, aparece tanto en el numerador como en el denominador de los dos integrandos, por lo que la dependencia de la conductancia diferencial normalizada con  $V_t$  y  $s$  es mucho menor que la que muestran la corriente o la conductancia diferencial ( $dI/dV$ ). De esta manera, se puede escribir esta conductancia diferencial normalizada como <sup>59</sup>:

$$\frac{(dI / dV)}{(I / V)} = \frac{\mathbf{r}_s(eV) \mathbf{r}_t(0) + A(V)}{B(V)}$$

donde  $A(V)$  y  $B(V)$  son funciones que dependen de forma muy suave del voltaje aplicado.

El procedimiento de obtención de curvas  $I(V)$  estáticas lo extendieron R. J. Hamers y col. <sup>60</sup> para dar lugar a un método de espectroscopía túnel con resolución espacial, muy potente conocido como CITS. Esta técnica consiste básicamente en medir una curva  $I(V)$  en cada uno de los puntos preseleccionados de una imagen. Para ello, se utiliza un amplificador que interrumpe la retroalimentación periódicamente. Mientras el circuito de retroalimentación está activado, se adquiere la imagen de topografía ( $I_t$  constante). Cuando

se desactiva, se aplica una rampa de potencial entre dos valores escogidos previamente y se mide la curva  $I(V)$  a una distancia punta – muestra constante. A partir de estos datos, se pueden formar las imágenes de la corriente medida a un determinado voltaje. En nuestro caso, las imágenes están formadas por una matriz de  $128 \times 128$  puntos y las rampas de voltaje constan de 44 pasos. El resultado final es la obtención simultánea de una imagen de topografía y 44 imágenes de corriente tomadas cada una a un voltaje diferente correspondiente a cada uno de los pasos de la rampa. Con el fin de minimizar el ruido, se toman cinco datos de corriente en cada uno de los 44 puntos que componen la curva, presentándose el promedio de estos para cada punto.

Se debe resaltar que las imágenes de corriente obtenidas en una CITS representan, en realidad, la distribución espacial de la diferencia entre la corriente túnel medida a cada voltaje de la rampa y la medida a  $V_t$ , el voltaje al que se adquiere la imagen de topografía.

- *Descripción del sistema STM utilizado.*

El microscopio túnel de barrido que se ha utilizado se fabricó en el Laboratorio de Nuevas Microscopías de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, dirigido por el profesor A. M. Baró. Se encuentra en el interior de la cámara de un SEM por lo que sus dimensiones se redujeron al mínimo para poder adaptarlo y colocarlo en el portamuestras de dicho microscopio.

Debido al rango limitado de movilidad lateral con el que se trabaja en el STM, es difícil localizar las zonas de interés en la superficie del material salvo que éstas se encuentren uniformemente distribuidas. El uso simultáneo de las dos técnicas, STM y SEM, permite situar con gran precisión la punta túnel sobre el área de interés en la muestra, así como comprobar el estado de la misma. Además, el sistema permite realizar microscopía correlativa. Con este término nos referimos a la técnica que permite obtener datos de distinta naturaleza sobre un mismo objeto o particularidad de la muestra utilizando técnicas complementarias, o bien obtener dicha información a diferentes escalas y con distinta resolución. Una de las condiciones necesarias para que se pueda realizar un estudio correlativo es la existencia de un área de intersección en el rango dinámico del área

de barrido de las técnicas utilizadas, con el fin de que la información proporcionada por ambas pueda realmente compararse. En el caso del SEM, dicho rango abarca el intervalo entre  $1 \mu\text{m}^2$  y  $250 \text{mm}^2$ , mientras que en el STM, el área de barrido puede variarse entre unos pocos  $\text{Å}^2$  y unas pocas  $\mu\text{m}^2$ .

El microscopio electrónico que alberga en su interior la unidad STM es un Leica 440 Stereoscan, cuya presión de trabajo es del orden  $10^{-6}$  Torr. El STM se conecta a su unidad de control a través de uno de los pasamuros de la cámara. Debido a sus reducidas dimensiones, todas las operaciones de traslación, rotación y giro pueden efectuarse sobre el STM como si se tratase de una muestra más. Gracias a la existencia del sistema de amortiguamiento del SEM, el STM no necesita ningún sistema especial de aislamiento de vibraciones mecánicas, quedando, además, aislado de las vibraciones sonoras por encontrarse dentro de la cámara de vacío. En la figura 2.7 se muestra un esquema general del microscopio túnel.

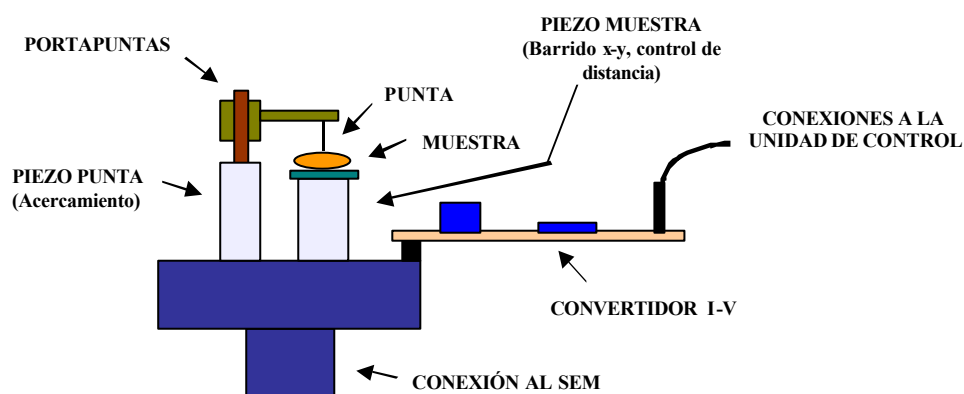


Figura 2.7. Esquema de la disposición de los principales elementos del STM.

Los movimientos de la muestra y de la punta se efectúan mediante dos piezoeléctricos cilíndricos paralelos entre sí, asociados a la punta y a la muestra, respectivamente. El piezoeléctrico de la punta es únicamente responsable del movimiento de acercamiento de la misma a la distancia túnel, mientras que el de la muestra realiza el barrido en x-y, el movimiento en z (variación de la distancia punta y muestra) y el movimiento “grueso” que permite desplazar la muestra y situar la zona a estudiar bajo la punta.



La parte de la electrónica que constituye el convertidor I-V se encuentra integrada junto a los piezoeléctricos y dentro de la cámara del SEM. De esta manera, se consigue minimizar cualquier tipo de ruido, aspecto muy importante si se tiene en cuenta que las corrientes detectadas oscilan en torno a 1 nA. El factor de conversión de esta unidad I-V es de 0.1 V por cada 1 nA, lo que proporciona un rango dinámico muy alto. El diseño de este convertidor permite seleccionar entre las dos opciones de trabajo posibles en un STM, polarizar la muestra o bien polarizar la punta.

La unidad de control se encuentra situada en el exterior de la cámara y se comunica con el convertidor I-V a través de un pasamuros. Está constituida básicamente por un procesador digital de imágenes (DSP) que controla los barridos horizontales, fija  $V_t$  y mantiene conectada la retroalimentación. Todo el sistema se encuentra interconectado a una unidad amplificadora de señal que suministra el voltaje adecuado para que se produzca el movimiento de los piezoeléctricos.

El programa informático de adquisición de datos también fue desarrollado en la Universidad Autónoma de Madrid y proporciona, además, la posibilidad de analizar y procesar los datos obtenidos. Debido a que la punta del STM no es siempre exactamente perpendicular a la muestra, aparece en las imágenes de topografía una pendiente ficticia, por lo que se hace necesario ajustar un plano por mínimos cuadrados a los datos originales y restárselo después con objeto de maximizar el contraste.

El material utilizado para la fabricación de las puntas es una aleación de Pt-Ir (20% Ir) ya que presenta una baja reactividad y alta rigidez mecánica, características indispensables para trabajar en condiciones de alto vacío. Las puntas se obtuvieron por afilado mecánico o ataque electroquímico.

Se puede encontrar una descripción más detallada tanto del dispositivo experimental utilizado como de los métodos de fabricación de las puntas en el trabajo realizado por C. Díaz-Guerra <sup>61</sup>.

### 2.2.5 REBIC en el STM.

Dentro de las posibilidades para realizar microscopía correlativa, se encuentra la opción de extender la técnica REBIC al microscopio túnel de barrido (STM-REBIC) de manera que se pueda obtener información de los defectos cargados existentes en un material con una resolución espacial mayor que en el caso del microscopio electrónico de barrido.

En la técnica STM-REBIC se utiliza la punta del microscopio túnel como fuente de electrones primarios. La energía con la que estos electrones pueden acelerarse depende del sistema experimental utilizado, en nuestro caso puede alcanzar un valor de 150 V. Se trata, por lo tanto, de energías de dos órdenes de magnitud menores que las características de los electrones del haz del SEM en una medida REBIC convencional. Este hecho va a permitir una resolución espacial mucho mayor y, por tanto, obtener información de zonas más localizadas de la muestra, pero también va a presentar un problema, debido a que las corrientes inducidas en el material serán muy pequeñas. Esto obliga a disponer de un sistema de detección muy sensible que sea capaz de trabajar con este tipo de señal. Por otra parte, conviene trabajar con voltajes túnel lo suficientemente elevados como para inducir la generación de pares electrón-hueco dentro del material, siendo estos voltajes mayores que los necesarios para obtener imágenes de topografía con el STM lo que puede provocar problemas de inestabilidad en la corriente túnel debido al elevado campo eléctrico que se produce bajo la punta. Además, se plantea el problema de la naturaleza de los materiales investigados. Las medidas EBIC o REBIC se realizan normalmente sobre materiales semiconductores o semiaislantes, cuya conductividad no es la indicada para que se puedan observar en un STM. Las condiciones de medida que garanticen una corriente túnel estable no tienen por qué ser las mismas que aquellas que proporcionan una señal STM-REBIC apreciable, por lo que es necesario en cada caso particular buscar un compromiso entre ambas.

En la figura 2.8 se muestra un esquema del dispositivo experimental utilizado en las medidas STM-REBIC. La punta del STM se sitúa entre los dos contactos óhmicos fabricados en la superficie de la muestra. Mediante dos hilos de oro de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro,

la muestra se conecta a un amplificador de corriente (Keithley 428) a través de uno de los pasamuros de la cámara del SEM. El resto del montaje es análogo al empleado en una medida REBIC convencional. Esta vez, la señal del amplificador se lleva a la entrada de un canal externo de la electrónica del STM en vez de a un canal externo del SEM. La señal que se introduce en este canal ha de ser una señal de voltaje comprendida entre + 3 V y - 3 V, siendo el ruido característico de la electrónica inferior a 0.1 V. Como se ha mencionado con anterioridad, el máximo voltaje de polarización punta-muestra que se puede aplicar con el sistema utilizado es de  $\pm 150$  V.

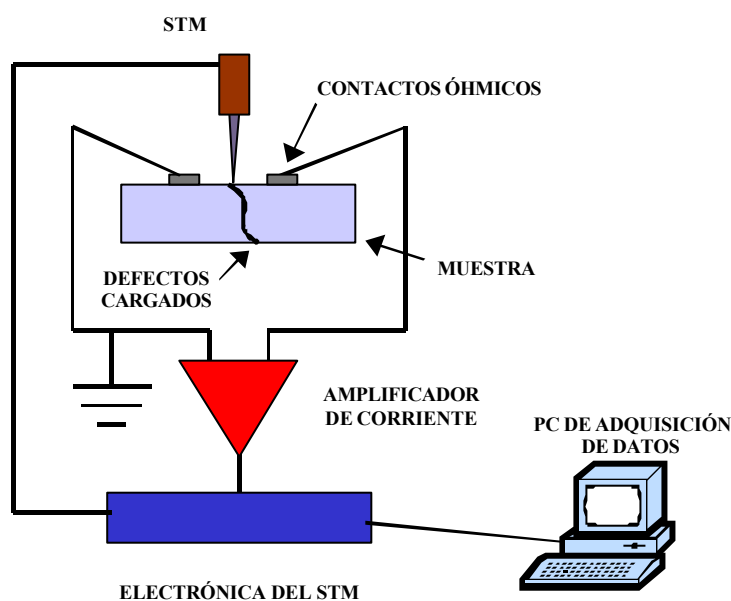


Figura 2.8 Esquema del montaje utilizado para la adquisición de imágenes STM-REBIC.

El equipo permite obtener de forma simultánea y en tiempo real las imágenes de topografía y STM-REBIC. Las condiciones de medida óptimas dependen del material que se esté estudiando y pueden variar también de una región a otra de la muestra.

### 2.2.6 Catodoluminiscencia en campo próximo (NF-CL).

Una de las posibilidades que se presentan para ampliar la técnica de catodoluminiscencia en un SEM de forma que se aumente la resolución espacial que se puede alcanzar supone extender esta técnica a las llamadas microscopías de campo

próximo (Scanning Probe Microscopies, SPM) <sup>62</sup> que incluyen tanto a la microscopía túnel de barrido como a la microscopía de fuerzas en sus distintas variantes. Como se ha mencionado anteriormente, esta resolución espacial depende del diámetro del haz de electrones, el tamaño del volumen de generación y la longitud de difusión de los portadores minoritarios dentro del material. Por tanto, la extensión puede realizarse de dos formas, bien excitando en campo próximo y detectando la señal luminiscente en campo lejano, este sería el caso cuando se utilizase un STM, o bien excitando en campo lejano y detectando la señal en campo próximo, que es lo que ocurre en la técnica denominada catodoluminiscencia en campo próximo (Near- Field Cathodoluminescence, NF-CL).

En la técnica NF-CL, se utiliza el haz de un microscopio electrónico de barrido para la generación de los pares electrón-hueco dentro del material y la señal luminiscente procedente de la muestra se recoge utilizando la fibra óptica de un microscopio óptico de barrido en campo próximo (Scanning Near-Field Optical Microscope, SNOM). Como ocurre en esta técnica, la resolución espacial que se obtiene dependerá únicamente del tamaño de la apertura de la fibra y la distancia entre la muestra y la punta (ver ref. 62). Además, también es posible obtener las imágenes de topografía correspondientes a las imágenes de NF-CL ya que, gracias a un sistema de piezoeléctricos, la punta del SNOM actúa como sonda de un microscopio en modo de fuerza lateral.

Las medidas que se presentan en este trabajo se realizaron en el Departamento de Electrónica de la Bergische Universität Wuppertal (Alemania) utilizando un prototipo de SPM TopoMetrix Observer para SEM que incluye una cabeza de SNOM. Este sistema se encuentra colocado en el portamuestras del microscopio electrónico de barrido (CamScan S2). La muestra se excita con el haz de electrones de forma constante mientras se realiza el barrido de la fibra óptica a través del sistema de piezoeléctricos del SPM. Las puntas están fabricadas de fibra de vidrio, se afilan estirando en caliente y, a continuación, se recubren con aluminio. Para obtener la apertura nanométrica, se cortan unos 10 nm de su extremo utilizando un haz de iones enfocado. La separación entre la punta y la muestra se controla utilizando el método descrito por K. Karrai y R. D. Grober <sup>63</sup>, la fibra óptica se pega a una de los lados de un diapasón de cuarzo, para excitar la resonancia mecánica del mismo, éste se monta sobre un tubo piezoeléctrico cerámico. El sistema se hace oscilar

paralelo a la superficie de la muestra, de forma que, al aproximarse a su superficie, la amplitud de la vibración varía. La señal de esta vibración se recoge y se lleva a un sistema de medición “lock – in” que, junto con un sistema electrónico de retroalimentación, permite obtener la imagen de topografía de la muestra. La señal de CL se recoge a través de la fibra y se mide con un fotomultiplicador (Hamamatsu S20) que se encuentra pegado a una de las ventanas del SEM. La señal eléctrica que se obtiene se lleva a la electrónica de control del SPM de manera que se pueden obtener simultáneamente las imágenes de topografía y de CL. La figura 2.9 muestra un esquema de este montaje experimental. Se puede encontrar una descripción más detallada del dispositivo utilizado en el trabajo realizado por R. M. Cramer y col.<sup>64</sup>

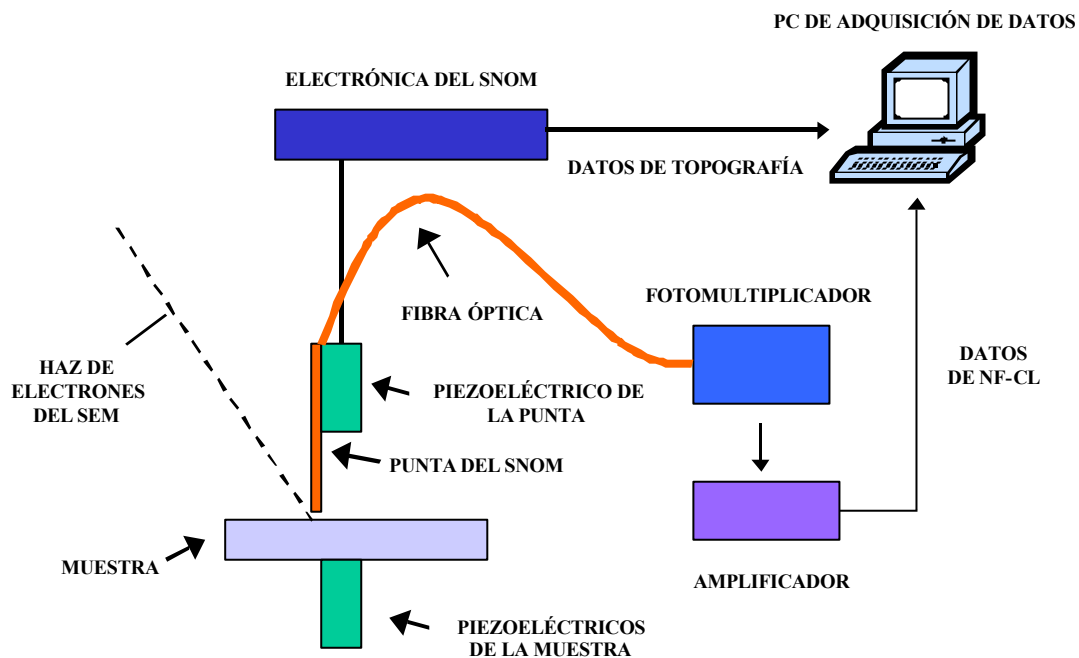


Figura 2.9. Esquema del dispositivo experimental utilizado para la realización de las medidas de la técnica NF-CL.

## Capítulo 3

# Caracterización de monocristales de ZnSe en el microscopio electrónico de barrido.

A lo largo de este capítulo se describen los resultados obtenidos en monocristales de ZnSe. Como se ha descrito anteriormente, los cristales investigados se obtuvieron por recristalización en fase sólida a partir de muestras policristalinas crecidas por CVD. La recristalización se llevó a cabo en diferentes atmósferas, con sobrepresiones de 10 ó 5 atm de Se y 2 atm de Ar. Para la caracterización de dichas muestras, se utilizaron las técnicas de CL, REBIC y WDX en el microscopio electrónico de barrido.

### 3.1. Estudio de la influencia de las condiciones de recristalización en la estructura de defectos.

Los monocristales de ZnSe tienen como aplicación fundamental su utilización como sustratos epitaxiales, en este sentido, la recristalización en fase sólida puede ser una técnica adecuada para obtener muestras de alta calidad que puedan utilizarse con este fin. Sin embargo, es necesario establecer los procesos que tienen lugar durante el tratamiento y que pueden afectar a la estructura de defectos del material y, por tanto, a la calidad final de

las muestras obtenidas. En el presente trabajo, se han estudiado cuatro tipos de cristales diferentes, el primero de ellos se utilizó como muestra de referencia ya que no había sido sometido al tratamiento de recristalización. Los monocristales recristalizados se obtuvieron en distintas atmósferas, la sobrepresión de Ar (atmósfera inerte) se utilizó para poder investigar de forma aislada el tratamiento térmico, de forma que la estructura de defectos sólo se viera alterada por el aumento de temperatura y presión y sin que se actuase de ningún modo en la estequiometría del material. Las dos sobrepresiones de Se (5 y 10 atm, respectivamente) se emplearon con el fin de actuar sobre una de las dos subredes que forman el material y, así, provocar un cambio en las condiciones estequiométricas de las muestras.

La estructura final de defectos de las muestras se ha investigado mediante la catodoluminiscencia en el microscopio electrónico de barrido ya que, como describimos en el capítulo anterior, la técnica permite tanto un análisis espacial como espectral de la emisión de luminiscencia del material asociada a los defectos existentes en las muestras. Además, la CL se ha utilizado en numerosas ocasiones en el ZnSe, por lo que los conocimientos sobre las bandas que componen su espectro de CL y las asociaciones que existen entre estas componentes y determinados defectos son muy amplios. Parece claro, entonces, que esta herramienta puede ser muy útil en la caracterización de las muestras investigadas y nos va a permitir estudiar con detalle las propiedades luminiscentes de los monocristales de ZnSe recristalizados en fase sólida.

Se han realizado tanto imágenes como espectros de CL en los rangos visible e infrarrojo del material sin recristalizar (muestras de referencia) y del material recristalizado en las distintas atmósferas. Los espectros de luminiscencia se han adquirido a distintas temperaturas y utilizando la técnica de CL con resolución temporal en el rango visible. De esta forma, se obtiene la información necesaria para identificar determinados defectos en el material tras la recristalización, así como para estudiar el comportamiento de las bandas de emisión con la temperatura y su comportamiento cinético.

- Resultados

Las muestras de referencia son policristales con granos de forma irregular de tamaño aproximado de 10  $\mu\text{m}$ . Esta estructura puede observarse en las imágenes de CL del rango visible [fig. 3.1 (a)]. En ellas, se aprecia un contraste negro correspondiente a las fronteras de grano, así como puntos oscuros en el interior de los granos que, posiblemente, se deban a la existencia de dislocaciones aisladas en el interior de los mismos. Además, se observa una estructura de celdas de dislocaciones. Estas estructuras son muy comunes en semiconductores y se producen con objeto de liberar tensiones en el material <sup>65, 66</sup>.

Tras el proceso de recristalización, las imágenes de CL reflejan cambios en la estructura de granos que se hacen más grandes. Ahora, se pueden apreciar tres conjuntos de líneas oscuras paralelas entre sí, los ángulos que forman estas familias de líneas son de, aproximadamente,  $90^\circ$  y  $60^\circ$  [fig. 3.1 (b)]. Estas líneas no se observan en las imágenes de topografía realizadas con el SEM (no mostradas aquí), por lo que, debido a que siguen direcciones cristalográficas determinadas, podemos afirmar que se trata de bandas de deslizamiento de dislocaciones, es decir, los planos cristalográficos en los que las dislocaciones se han movido durante el tratamiento térmico. En la estructura de zincblenda característica de este material, estos planos de deslizamiento son los  $[110]$  <sup>67</sup> que forman entre sí ángulos como los que observamos en las imágenes de CL. Estas bandas son más abundantes y se definen mejor en las muestras sometidas a mayor sobrepresión de Se.

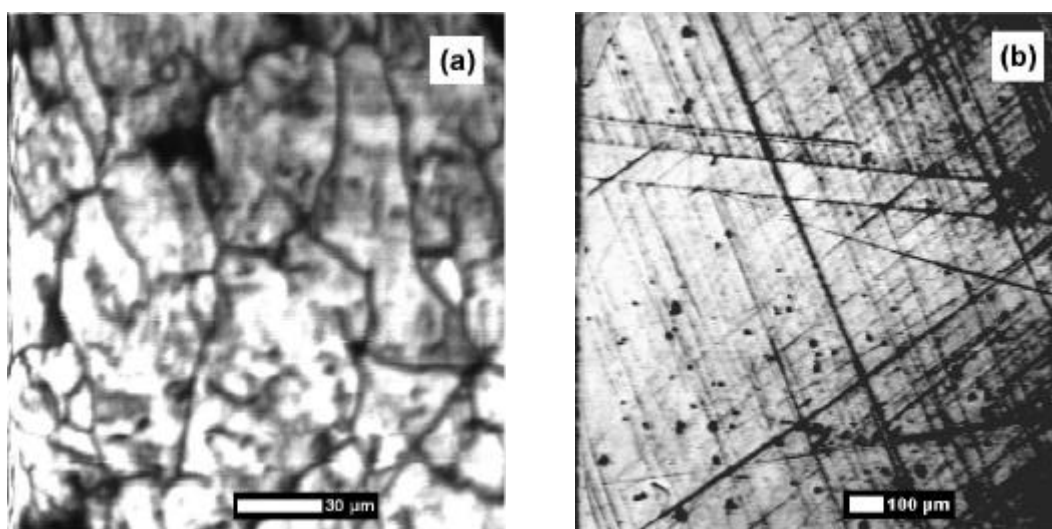


Figura 3.1. Imágenes de CL en el rango visible de (a) una muestra sin recristalizar y (b) una muestra recristalizada en atmósfera de selenio.



Se han realizado espectros de CL en el visible de todas las muestras investigadas. Con objeto de optimizar la emisión correspondiente al borde de banda o la correspondiente a los niveles profundos del material, se realizaron espectros con diferente densidad de excitación; alta densidad de excitación en el primer caso y baja densidad de excitación en el segundo. Este cambio se realiza desenfocando el haz de electrones sobre la muestra de forma que disminuye el número de electrones inyectados por unidad de área. Los niveles profundos constituyen trampas electrónicas muy eficientes, pero su concentración es baja. Cuando la densidad de excitación es elevada, estas trampas se llenan y se saturan, los electrones en exceso que no pueden ser atrapados por estos centros producen la aparición de la emisión del borde de banda. Al disminuir la densidad de excitación, son menos los electrones inyectados por lo que los niveles profundos no llegan a saturarse y por lo tanto el exceso de electrones que se recombina a través del borde de banda es menor. De esta forma la intensidad de la emisión del borde de banda también decrece y se pueden observar con mayor claridad las bandas correspondientes a los defectos. Este tipo de efecto se ha observado en otros semiconductores compuestos, tanto III – V <sup>68</sup> como II- VI <sup>69</sup>, y se suele utilizar en la caracterización de defectos de estos materiales.

Los espectros de CL de las muestras sin recristalizar se presentan en la figura 3.2. En el espectro de la parte (a), alta densidad de excitación, se observa una emisión intensa centrada en 2.84 eV correspondiente al borde de banda, una emisión en 2.64 eV con un hombro en 2.52 eV y una banda compleja en la zona de centros profundos que se extiende desde 1.9 hasta 2.4 eV. Al disminuir la densidad de excitación, parte (b), la intensidad relativa de la emisión del borde de banda es menor y se puede resolver la componente de 2.52 eV. Además, continúa observándose la banda de niveles profundos que pasa a ser la dominante con el máximo en 2.24 eV, su deconvolución demuestra la existencia de al menos tres componentes dentro de esta emisión cuyos picos se encuentran centrados en 2.20, 2.27 y 2.32 eV.

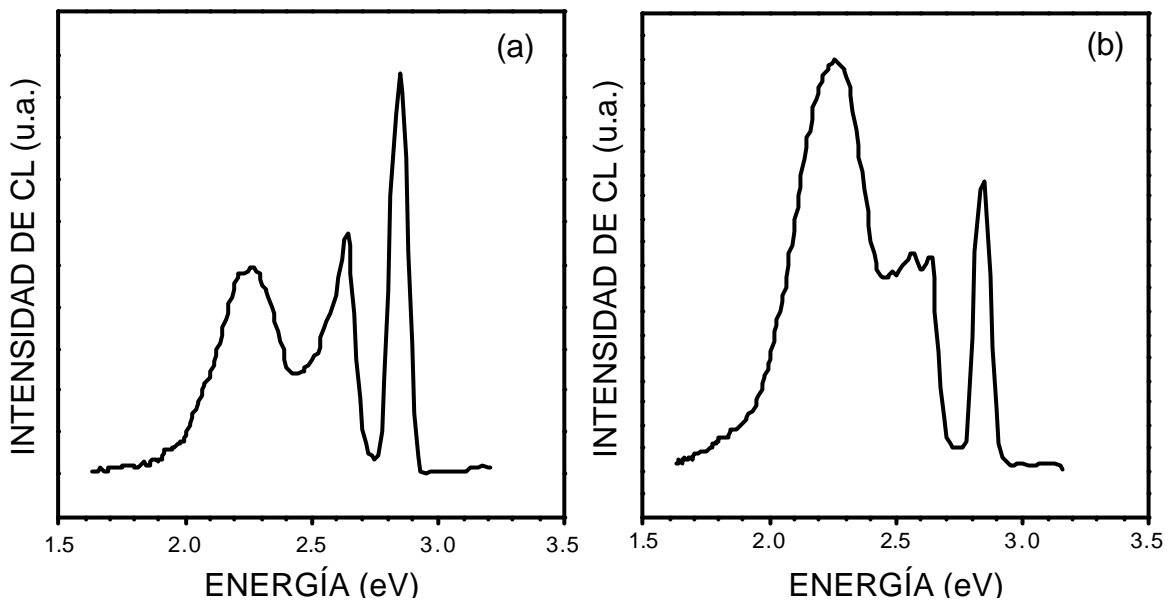


Figura 3.2. Espectros de CL adquiridos a 85 K en una muestra microcristalina en condiciones de (a) alta densidad de excitación y (b) baja densidad de excitación.

Se han tomado, también, los espectros de CL a distintas temperaturas. En la figura 3.3 se presentan dichos espectros. Hasta una temperatura de 95 K, aproximadamente, las bandas asociadas a centros profundos son más intensas que las emisiones del borde de banda, sin embargo, por encima de esa temperatura, el borde de banda crece en intensidad relativa, hasta que se llega a 200 K, en donde es la única emisión que se puede apreciar en el espectro. En todo momento, las dos componentes centradas en 2.52 y 2.62 eV aparecen resueltas, aunque la intensidad de la emisión de menor energía decrece más rápido con la temperatura. Por otra parte, se observa que la emisión del borde de banda se desplaza a menores energías a medida que la temperatura aumenta.

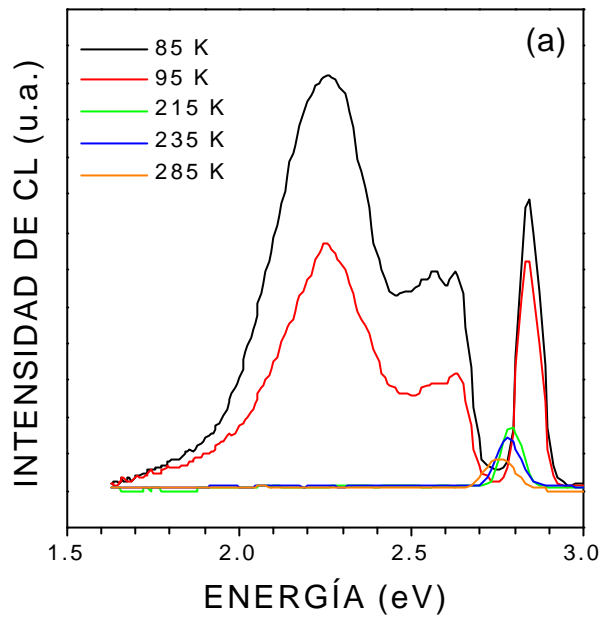


Figura 3.3. Evolución con la temperatura del espectro de las muestras de referencia realizado en condiciones de baja densidad de excitación.

La figura 3.4 muestra la variación con la temperatura de la intensidad de las bandas centradas en 2.52 y 2.64 eV de los policristales de referencia. Según el modelo de coordenada configuracional, la intensidad de una banda de emisión variará con la temperatura siguiendo una relación exponencial del tipo <sup>70</sup>:

$$I = \frac{I_0}{1 + c \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}$$

donde  $c$  es una constante y  $E$  es la energía de activación térmica del proceso. Por tanto, con objeto de linealizar la dependencia de la intensidad con la temperatura, se ha representado  $\ln(I_0/I - 1)$  frente al inverso de la temperatura, tomando  $I_0 = I(85 \text{ K})$ . Además, se muestra el ajuste a los datos experimentales a partir del que se ha obtenido una estimación de la energía de activación asociada a cada emisión.

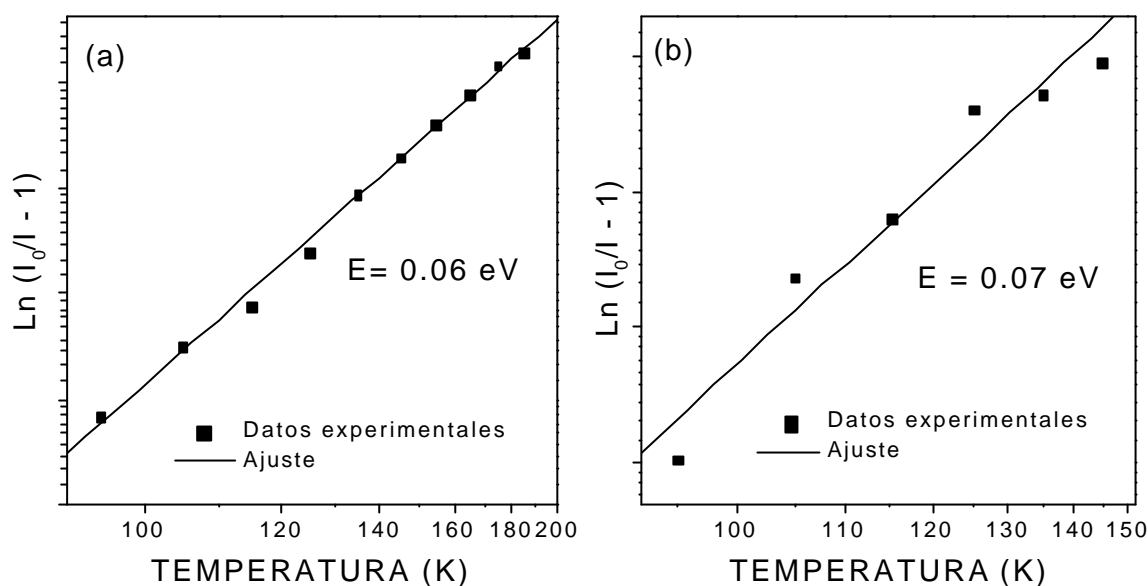


Figura 3.4. Variación de la intensidad de CL con la temperatura de las bandas de (a) 2.64 eV y (b) 2.52 eV en las muestras de referencia. Los valores de  $E$  que se presentan se han obtenido a partir del ajuste lineal de los datos experimentales.

Los espectros tomados en las muestras recristalizadas en 5 y 10 atm de Se se presentan en la figura 3.5 (líneas roja y azul, respectivamente), se han representado también los espectros de los microcristales de referencia para su comparación.

En la figura 3.5 (a) se presentan los espectros de las tres muestras en condiciones de alta densidad de excitación. Se puede observar un pequeño desplazamiento de la emisión del borde de banda hacia menores energías en los monocristales recristalizados, así como diferencias en las bandas de menor energía (2.0- 2.4 eV), aunque estas diferencias son más claras en el espectro obtenido con baja densidad de excitación.

Al disminuir la densidad de excitación [fig. 3.5 (b)], el principal cambio observado en el espectro de los monocristales recristalizados es el incremento de la intensidad relativa de las emisiones en la región entre 2.4 y 2.5 eV, este crecimiento es mayor en las muestras recristalizadas en una sobrepresión de Se mayor. Se observa, también, una disminución de la intensidad relativa de la emisión de 2.36 eV. Además, en ambos espectros se resuelve una componente asociada a centros profundos en torno a 2.0 eV.

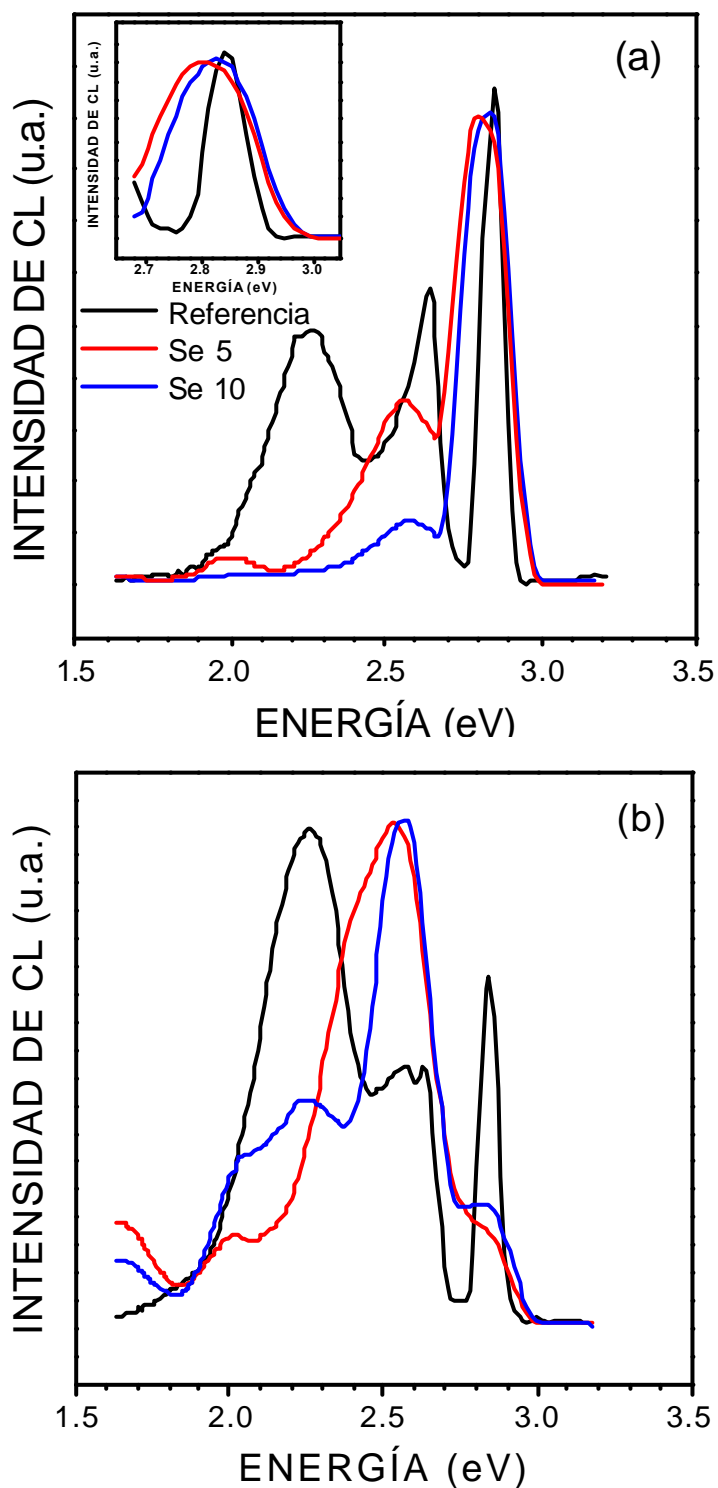


Figura 3.5. Espectros de CL adquiridos a 85 K en muestras sin recrystalizar (línea negra) y recrystalizadas en 5 (línea roja) y 10 (línea azul) atm de Se tomados con (a) alta densidad de excitación y (b) baja densidad de excitación. El recuadro de la parte (a) muestra una ampliación de la región de la emisión del borde de banda.

El hecho de que el comportamiento cinético de cada una de las componentes de la emisión sea distinto nos permite resolver la estructura de la banda por medio de las medidas realizadas con resolución temporal.

Particularizando en la banda de centros profundos, la figura 3.6 representa los espectros en condiciones de baja excitación. Se puede observar claramente la existencia de distintas bandas y la diferencia en la evolución de la intensidad de cada una de ellas con el tiempo de retardo. Cabe resaltar que, en los dos casos, está presente una emisión centrada en torno a 1.67 eV que no se observa en el espectro de las muestras de referencia. Esta emisión se puede apreciar incluso a tiempos de 100  $\mu$ s.

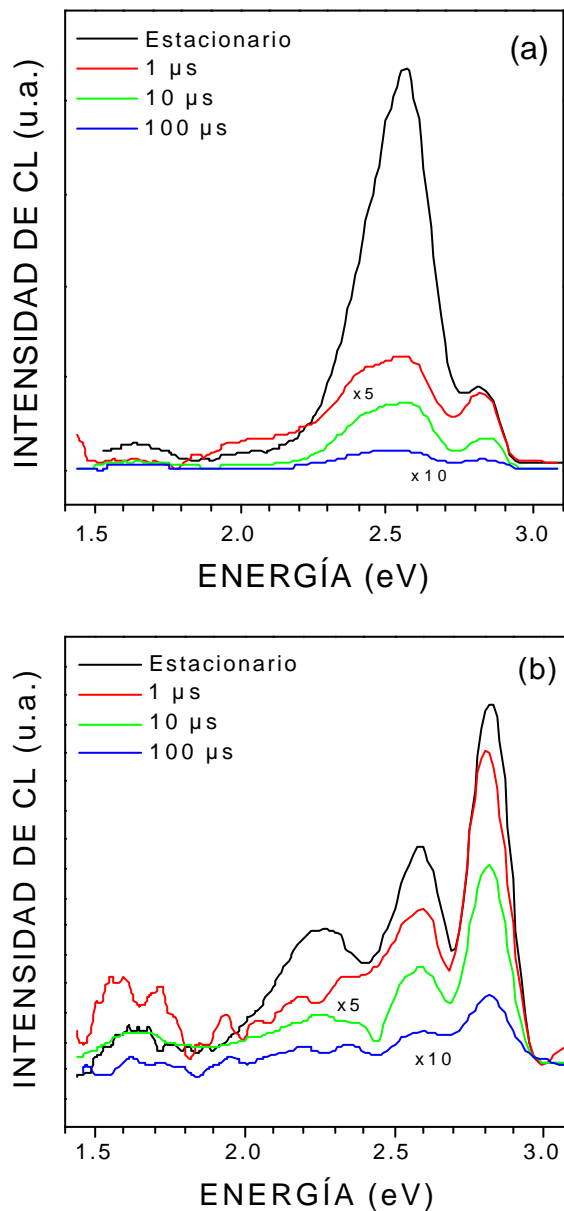


Figura 3.6. Espectros de CL a 85 K adquiridos con baja densidad de excitación y diferentes tiempos de retardo en una muestra recrystalizada en (a) 5 atm de Se y (b) 10 atm de Se.

La deconvolución de dichos espectros permite estimar la posición de cada una de las diferentes componentes, habiéndose encontrado hasta siete bandas de emisión en la región comprendida entre 1.9 y 2.6 eV cuyos máximos están centrados en 1.90, 2.03, 2.20, 2.35, 2.45, 2.52 y 2.62 eV. En la figura 3.7 se presentan estas deconvoluciones en las muestras recristalizadas en una sobrepresión de 5 atm de Se, la línea negra corresponde al espectro experimental, se han elegido para la representación el espectro adquirido en estado estacionario y los adquiridos con tiempos de retardo de 1  $\mu$ s, 10  $\mu$ s y 10 ms.

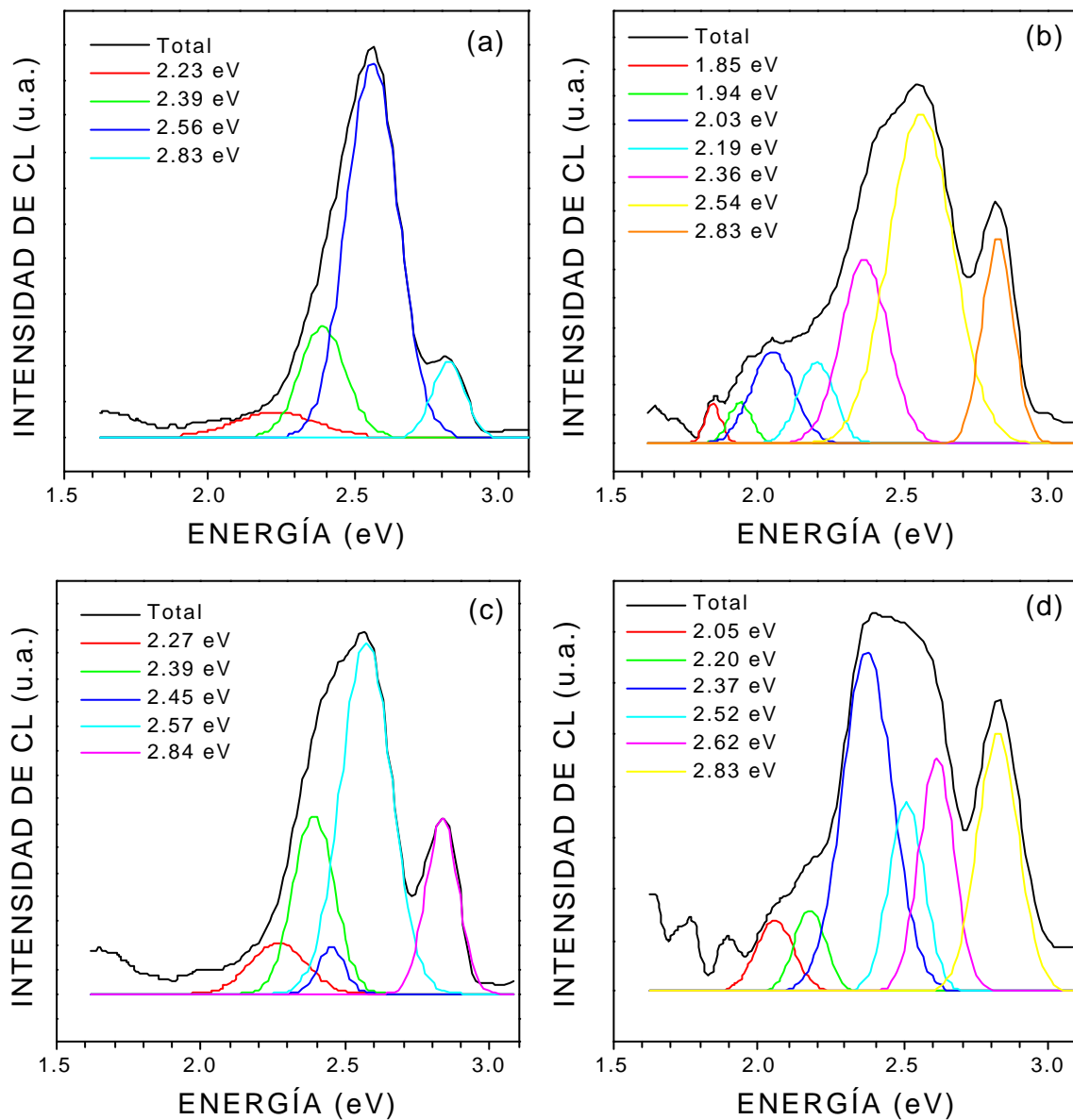


Figura 3.7. Deconvolución de los espectros de CL adquiridos a 85 K en una muestra recristalizada en 5 atm de Se y tomados (a) en estado estacionario, (b) con un tiempo de retardo de 1  $\mu$ s, (c) con un tiempo de retardo de 10  $\mu$ s y (d) con un tiempo de retardo de 10 ms. La línea negra corresponde al espectro experimental, los ajustes realizados se obtuvieron con un índice de correlación en torno a 0.999.

En las muestras recristalizadas en una sobrepresión de 10 atm de Se, las deconvoluciones de los espectros presentan seis bandas en la región de centros profundos con máximos en 1.90, 2.00, 2.20, 2.30, 2.45 y 2.59 eV, aproximadamente. Estos espectros junto con los resultados de la deconvolución se presentan en la figura 3.8, se muestran tanto el espectro adquirido en estado estacionario como los obtenidos con tiempos de retardo de 1  $\mu$ s, 10  $\mu$ s y 100  $\mu$ s.

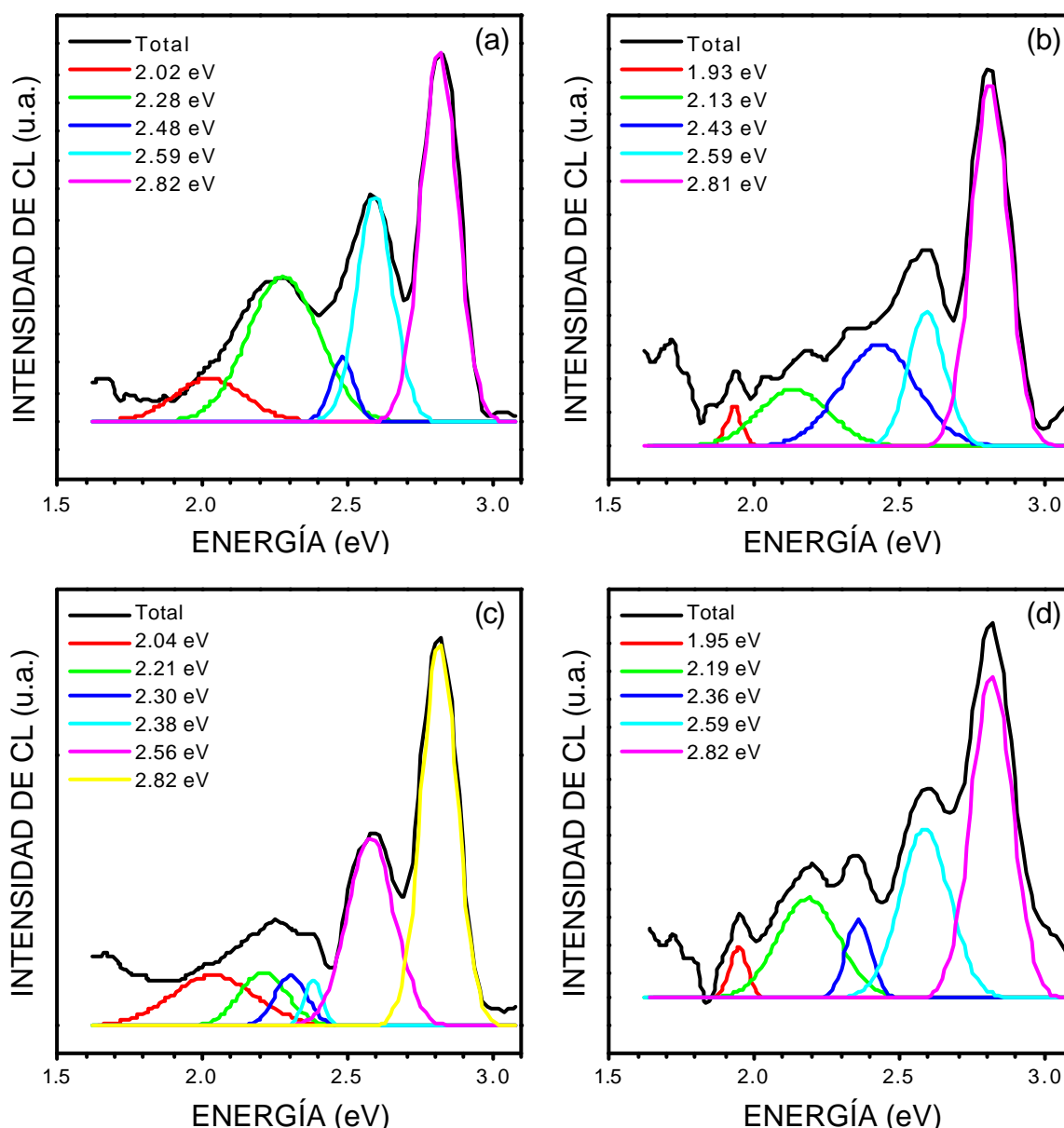


Figura 3.8. Deconvolución de los espectros de CL adquiridos a 85 K en una muestra recristalizada en 10 atm de Se y tomados (a) en estado estacionario, (b) con un tiempo de retardo de 1  $\mu$ s, (c) con un tiempo de retardo de 10  $\mu$ s y (d) con un tiempo de retardo de 100  $\mu$ s. La línea negra corresponde al espectro experimental, los ajustes realizados se obtuvieron con un índice de correlación en torno a 0.999.



La deconvolución de los espectros permite observar, también, algunas diferencias en el comportamiento de las distintas bandas. Cuando se realiza el espectro con tiempos de retardo superiores a 10  $\mu\text{s}$  en el monocristal recristalizado en 5 atm de Se aparece la emisión de 2.62 eV [fig. 3.7. (c)], este hecho parece indicar que la componente de menor energía es más intensa y su tiempo de vida más corto. Sin embargo, en las muestras recristalizadas en 10 atm de Se, no llega a observarse para ningún tiempo de retardo la emisión de 2.62 eV. La emisión de 2.45 eV aparece con una intensidad relativa mayor en la recristalizada a mayor sobrepresión, de hecho, en el espectro tomado a 10  $\mu\text{s}$  [fig. 3.8.(c)] se aprecia un hombro en esta energía, algo que no es posible hacer en ninguno de los espectros del monocristal recristalizado en 5 atm. En ambos casos, esta banda deja de observarse a partir de los 100  $\mu\text{s}$ , aproximadamente. La banda de 2.35 eV está presente en los dos cristales aunque, quizá, en la muestra de 10 atm su intensidad sea un poco menor. En el rango de energías entre 1.8 y 2.2 eV, existen varias componentes, como hemos mencionado antes, aunque, debido a que se encuentran muy próximas unas a otras, es difícil precisar cual de ellas es la más intensa en cada caso.

La evolución con la temperatura del espectro tomado con baja densidad de excitación de las muestras recristalizadas en las distintas sobrepresiones de Se se muestra en la figura 3.9. De nuevo, se puede apreciar el carácter complejo de las bandas asociadas a defectos, así como el distinto comportamiento que presenta cada una de las emisiones existentes. Mientras que a baja temperatura las bandas dominantes se encuentran en el intervalo comprendido entre 2.3 y 2.6 eV, a temperatura intermedia, las componentes centradas entre 1.5 y 2.0 eV son las más intensas. Al alcanzar la temperatura ambiente, el espectro está dominado por la banda de 2.0 eV y la emisión del borde de banda. Se puede apreciar que esta última se desplaza hacia menores energías al ir aumentando la temperatura, como ya ocurría en el caso de las muestras de referencia. En el caso de estos monocristales, las emisiones de 2.52 eV y 2.64 eV no se observan resueltas por lo que no ha sido posible obtener una estimación de sus energías de activación. Por otra parte, la existencia de varias componentes muy próximas entre sí no nos permite separar las contribuciones de cada una de ellas a la intensidad de CL, algo que también ocurría al realizar los espectros con resolución temporal. Por esta razón, las representaciones de la variación de la intensidad con la temperatura no permiten obtener una estimación de E

fiable. Sin embargo, se puede observar claramente en las dos muestras recristalizadas cómo una de las componentes situada en la región en torno a 2.3 eV experimenta una caída abrupta en su intensidad al alcanzar una temperatura aproximada de 150 K.

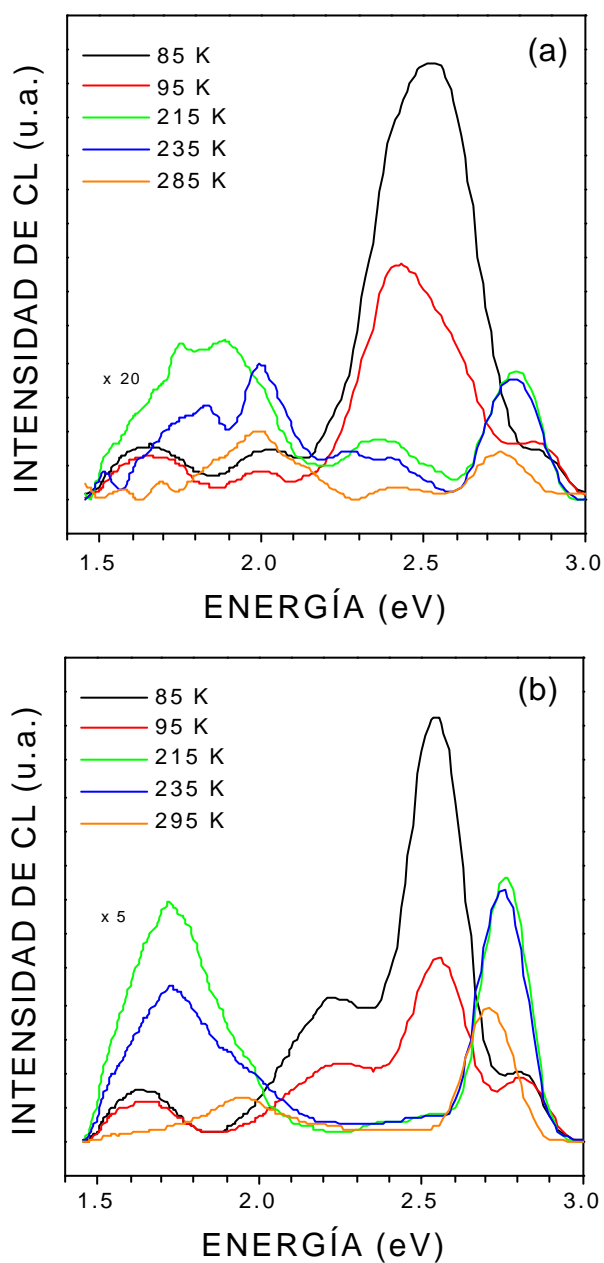


Figura 3.9. Evolución con la temperatura del espectro de CL adquirido con baja densidad de excitación en una muestra recristalizada en (a) 5 atm de Se y (b) 10 atm de Se.

Otro conjunto de muestras fue sometido al proceso de recristalización en una atmósfera inerte (Ar). Los espectros de CL en el rango visible correspondientes se muestran en la figura 3.10 junto con los de las muestras de referencia. La parte (a) contiene

los espectros tomados con alta densidad de excitación y la (b) los adquiridos con baja densidad de excitación.

Al realizar los espectros con alta densidad de excitación [fig. 3.10 (a)], observamos que la emisión del borde de banda se ensancha ligeramente en las muestras recristalizadas. Respecto a las emisiones asociadas a defectos, continúa observándose la banda situada en 2.5 – 2.6 eV, aunque con menor intensidad relativa respecto a las muestras de referencia. Lo mismo ocurre en la región comprendida entre 2.0 y 2.5 eV.

Vemos, por tanto, que los cambios más importantes tienen lugar en la región de menor energía, por lo que se aprecian de forma más clara en el espectro con baja densidad de excitación [fig. 3.10 (b)], como ya ocurría en el caso de las muestras recristalizadas en Se. Junto con un ligero desplazamiento de la emisión del borde de banda hacia menores energías, se puede observar un decrecimiento en la intensidad relativa de la componente de 2.62 eV y un aumento relativo de la de 2.52 eV. En la zona correspondiente a los centros profundos, la emisión de 2.32 eV es la dominante y se define claramente la banda centrada en 2.0 eV.

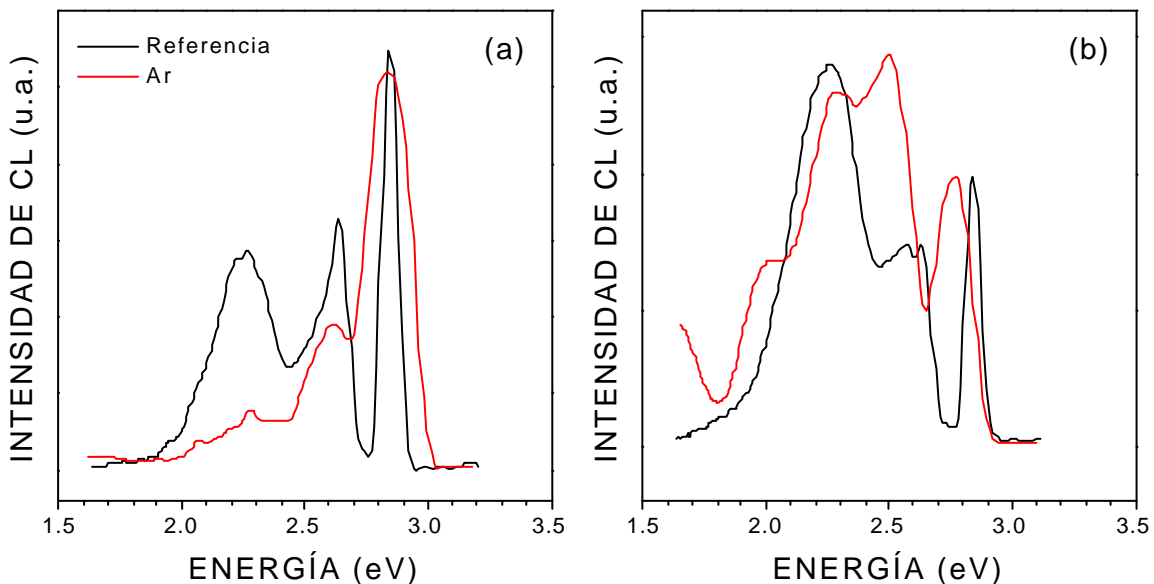


Figura 3.10. Espectros de CL en el rango visible adquiridos a 85 K en una muestra sin recristalizar (línea negra) y recristalizada en Ar (línea roja) tomados en condiciones de (a) alta densidad de excitación y (b) baja densidad de excitación.

El análisis de los espectros de CL con resolución temporal [fig. 3.11] permite distinguir las componentes existentes en la región de centros profundos. En este caso, aparecen emisiones en 2.05, 2.20, 2.32, 2.52 y 2.62 eV. Cabe resaltar que en ninguno de los espectros realizados en estas muestras se puede observar la componente de 2.45 eV presente en los monocristales recristalizados en Se. Por otra parte, se puede comprobar que la emisión de 2.62 eV posee una intensidad relativa mayor en las muestras recristalizadas en Ar que en las sometidas a sobrepresión de Se.

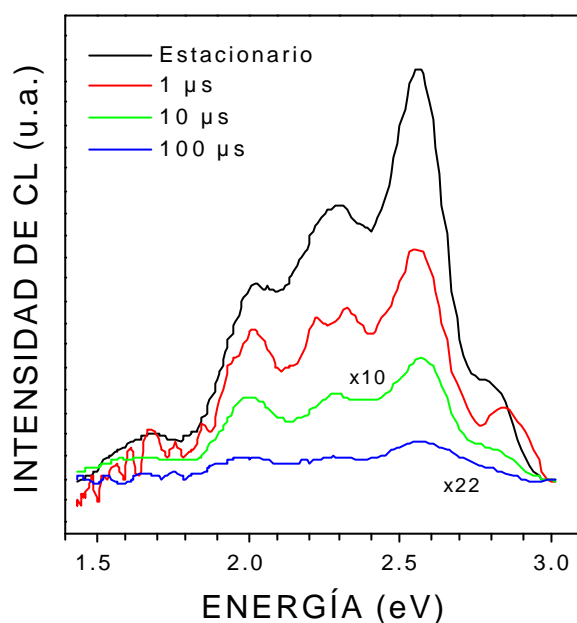


Figura 3.11. Espectros de CL de una muestra recristalizada en Ar tomados a 85 K con baja densidad de excitación en estado estacionario y diferentes tiempos de retardo.

La evolución con la temperatura del espectro de estas muestras [fig. 3.12] es similar a la de las recristalizadas en Se. A baja temperatura, las componentes dominantes se encuentran en la región entre 2.3 y 2.6 eV, sin embargo, en este caso, las bandas centradas en 2.2 – 2.3 eV continúan observándose a temperatura intermedia junto con la de 2.0 eV. A temperatura ambiente, sólo se aprecian las bandas de 2.0 eV y la correspondiente al borde de banda. Esta última sufre un desplazamiento de su máximo hacia menor energía a medida que aumenta la temperatura. Aparece, también, la emisión de 1.67 eV que no está presente en las muestras de referencia.

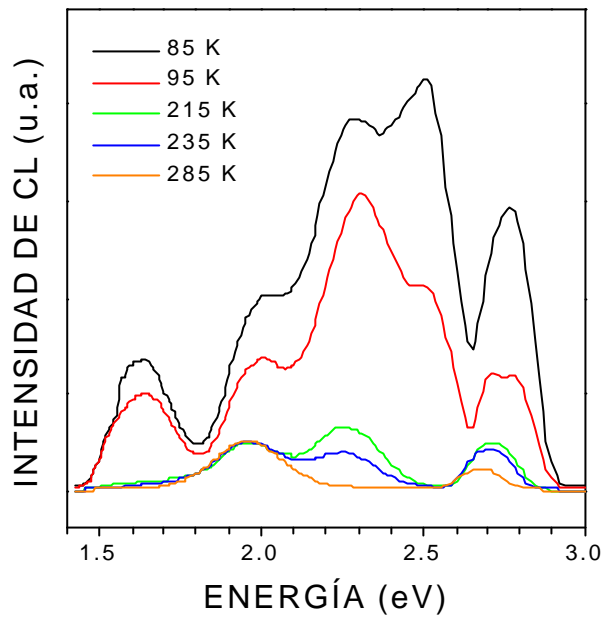


Figura 3.12. Evolución con la temperatura del espectro adquirido con baja densidad de excitación de una muestra recristalizada en atmósfera de Ar.

Debido a que en estas muestras se resuelven mejor las distintas emisiones, se ha podido estimar la energía de activación a partir de la variación de la intensidad con la temperatura, como se hizo en los microcristales de referencia. La emisión entre 2.5 – 2.6 eV presenta una caída exponencial con un valor de  $E$  similar al obtenido en el caso de las muestras sin recristalizar [fig. 3.13 (a)]. Las bandas de 2.32 y 1.67 eV muestran dos regiones lineales diferenciadas a las que se les puede asociar dos valores distintos de la energía de activación [fig. 3.13 (b) y (d)]. En la banda de 2.0 eV sólo se observa una zona con comportamiento exponencial seguida de una región casi plana donde la intensidad apenas varía con la temperatura [fig. 3.13 (c)].

El tipo de dependencia de la intensidad con la temperatura observado para la emisión de 1.67 eV y para la banda de 2.5 – 2.6 eV es similar al que se obtiene en las muestras recristalizadas en Se, aunque, como ya se mencionó anteriormente, en estas últimas, la existencia de más componentes en el espectro dificulta la obtención de unos valores de  $E$  exactos. Por otra parte, en todas las muestras recristalizadas analizadas, la banda de 1.67 eV muestra un comportamiento en la variación de la posición del máximo con la temperatura contrario al del borde de banda, es decir, el máximo de intensidad se desplaza hacia mayores energías a medida que crece la temperatura.

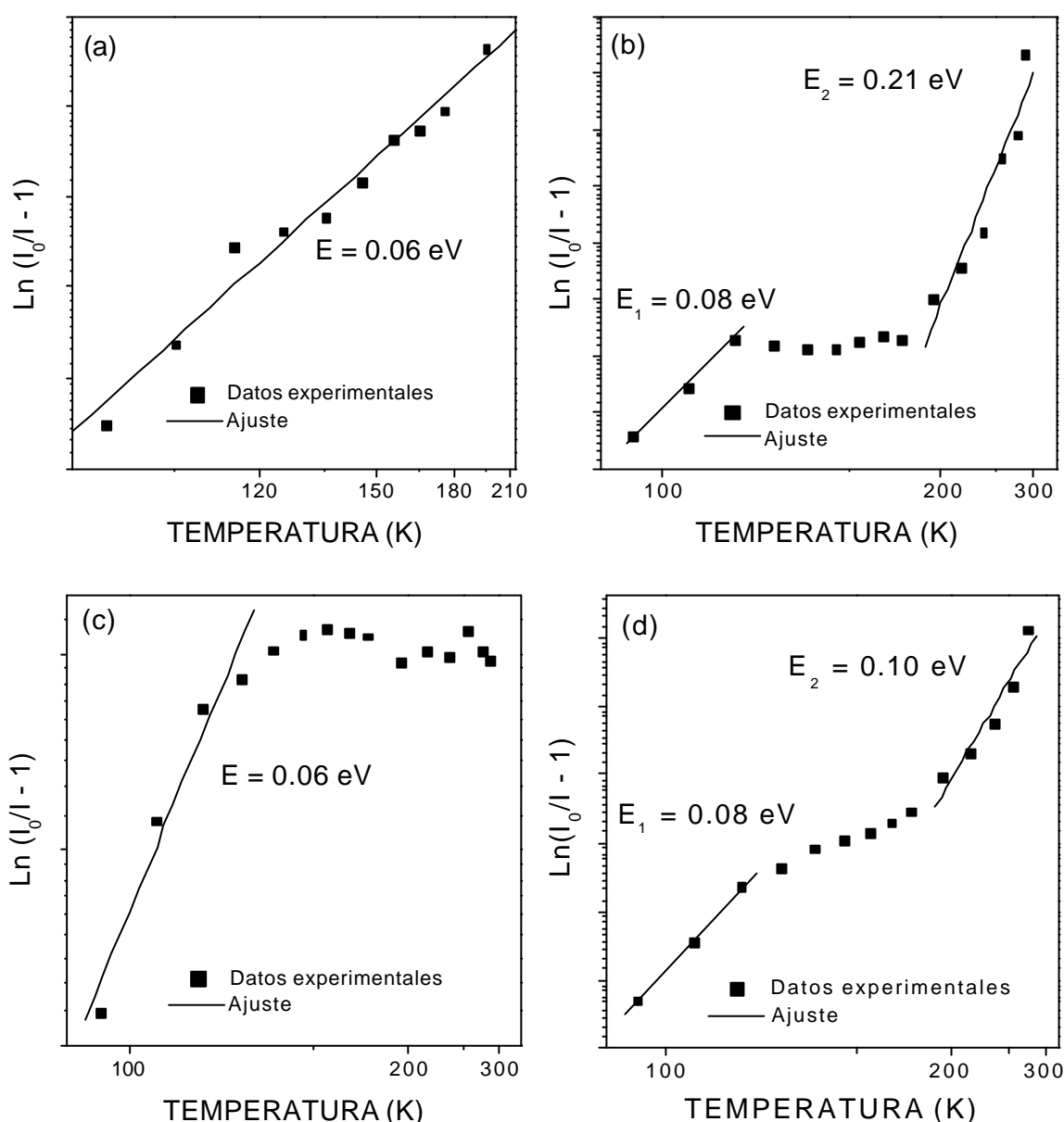


Figura 3.13 Evolución de la intensidad con la temperatura de las bandas de (a) 2.5 – 2.6 eV, (b) 2.32 eV, (c) 2.0 eV y (d) 1.67 eV en una muestra recristalizada en atmósfera de Ar. Se muestran los ajustes lineales utilizados para estimar la energía de activación.

Finalmente, se han realizado espectros de las muestras investigadas en el rango infrarrojo. En la figura 3.14 pueden observarse estos espectros de las muestras de referencia y las recristalizadas en Se. En la parte (a) se representan los espectros adquiridos con alta densidad de excitación. El espectro de los microcristales presenta una banda ancha que se extiende desde 0.7 eV hasta 1.6 eV y que incluye varias componentes cuyos máximos se encuentran ubicados en torno a 0.9, 1.1 y 1.3 eV, respectivamente. Se puede

también apreciar una emisión centrada en 1.55 eV. Después de la recristalización, aumenta la intensidad de las emisiones comprendidas entre 1.2 y 1.8 eV y se resuelven tres picos situados en 1.3, 1.4 y 1.5 eV, aproximadamente. Podemos apreciar que a medida que la sobrepresión de Se aumenta, la componente de 1.5 eV crece en intensidad. Por el contrario, en la zona de 0.8 – 1.1 eV la intensidad cae en las muestras recristalizadas.

En el espectro de las muestras de referencia adquirido con baja densidad de excitación [fig. 3.14 (b), línea negra], la banda de menor energía continúa siendo la dominante, sin embargo, hay un aumento en la intensidad relativa de las emisiones situadas en la región comprendida entre 1.4 y 1.7 eV, lo que permite resolver dos componentes situadas en 1.45 y 1.65 eV, respectivamente. En las muestras recristalizadas (líneas roja y azul), la intensidad es mayor en la región comprendida entre 1.1 y 1.8 eV y se resuelven, claramente, los picos de 1.35 y 1.5 eV, además, se puede apreciar un pequeño hombro en torno a 1.25 eV. La componente de mayor energía dentro de esta banda compleja corresponde a la emisión de 1.67 eV que ya mencionábamos al describir los espectros en el rango visible [fig. 3.6]. Por otra parte, en la zona de menor energía, sí que existen diferencias claras entre las dos muestras recristalizadas. En la muestra recristalizada en 5 atm de Se aparece una banda en torno a 0.9 eV con un hombro alrededor de 0.8 eV, la intensidad relativa de estas componentes es similar a la de la emisión de mayor energía. Sin embargo, al realizar la recristalización en 10 atm de Se esta banda de 0.9 eV desaparece y sólo se aprecia un pequeño hombro en 0.8 eV.

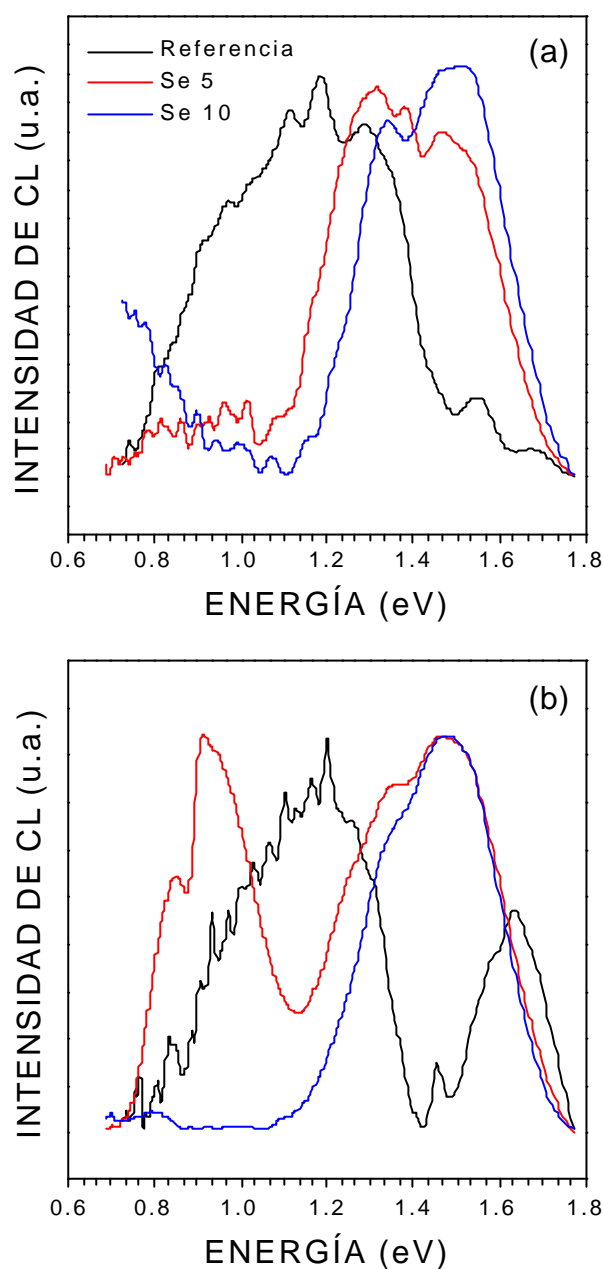


Figura 3.14. Comparación de los espectros de CL en el rango infrarrojo de las muestras sin recristalizar (línea negra), recristalizada en 5 atm de Se (línea roja) y en 10 atm de Se (línea azul) adquiridos a 85 K en condiciones de (a) alta densidad de excitación y (b) baja densidad de excitación.

La figura 3.15 muestra los espectros de CL en el rango infrarrojo obtenidos en las muestras recristalizadas en Ar, se presentan también los de las muestras de referencia para su comparación. Puede observarse cómo el espectro es muy similar al adquirido en los monocristales sometidos a una sobrepresión de 5 atm de Se. Las emisiones dominantes se encuentran en la región entre 1.3 y 1.7 eV tanto en los espectros realizados en condiciones



de alta densidad de excitación (parte a) como en los adquiridos con baja densidad de excitación (parte b).

En la parte (a), vemos cómo las intensidades relativas de las componentes de 1.45 y 1.55 eV crecen después de la recristalización. La componente de 1.3 eV apenas varía y, como ocurría en las recristalizadas en Se, las emisiones situadas en la región comprendida entre 0.8 y 1.1 eV no aparecen.

Al disminuir la densidad de excitación [fig. 3.15 (b)], no existen cambios significativos en la región de mayor energía. Pero, en la zona de menor energía, aparecen tras la recristalización las emisiones de 0.8 y 0.9 eV que ya veíamos en las muestras recristalizadas en 5 atm de Se. Sin embargo, en el caso de la recristalización en Ar, estas componentes presentan una intensidad relativa menor que la que encontramos entonces.

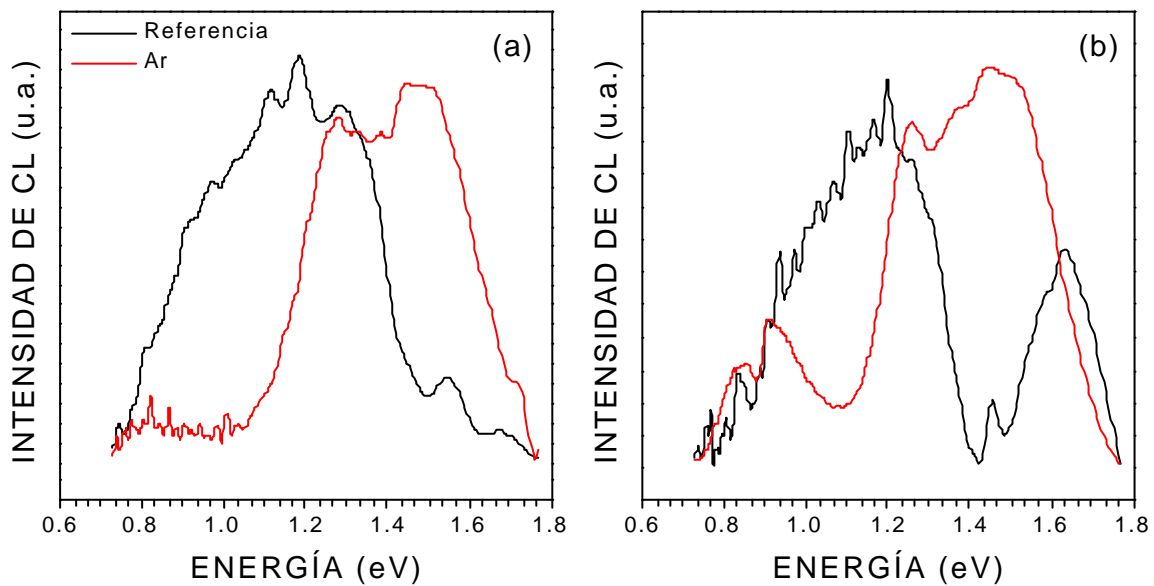


Figura 3.15. Espectros de CL en el rango infrarrojo adquiridos a 85 K en una muestra de referencia (línea negra) y una recristalizada en Ar (línea roja) en condiciones de (a) alta y (b) baja densidad de excitación.

- Discusión de resultados

El comportamiento que se ha descrito anteriormente es muy complejo y no se puede atribuir a un único efecto, sino que debe tenerse en cuenta la combinación de varios

factores que influyen en las emisiones luminiscentes observadas. El recocido que se produce durante el proceso de recristalización puede provocar cambios importantes en la distribución y estructura de los defectos puntuales, que, además, dependerán de las condiciones en las que se haya realizado el tratamiento. Por otra parte, como ya se discutió en el capítulo anterior, el proceso de recristalización necesita de la existencia de un cierto grado de deformación en el material, lo que influye en la distribución de defectos puntuales y puede inducir la aparición de defectos estructurales extensos y el movimiento de los que ya existentes.

El ZnSe presenta dos bandas relacionadas con la existencia de dislocaciones, conocidas en la literatura como bandas Y y S y que se encuentran centradas en 2.62 y 2.52 eV, respectivamente <sup>71, 72</sup>. En concreto, la banda Y se atribuye a un efecto de decoración por defectos puntuales cerca de las dislocaciones y no a la dislocación en sí misma <sup>71</sup>. Como se puede apreciar en la figura 3.2, en los espectros de las muestras sin recristalizar están presentes ambas bandas, aunque no son las dominantes. Debido a que estas muestras son policristalinas, cabe esperar que existan dislocaciones tanto en las fronteras de grano como de forma aislada en el interior de los propios granos. Esto se observa en las imágenes de catodoluminiscencia [fig. 3.1 (a)] en las que los puntos negros localizados dentro de los granos corresponderían a estas dislocaciones aisladas y las paredes o zonas oscuras a las celdas de dislocaciones que hemos mencionado anteriormente.

En las muestras recristalizadas, tanto en sobrepresión de Ar como de Se, las emisiones de la región entre 2.5 y 2.6 eV aparecen con una intensidad relativa mayor. Este hecho no implica que sea mayor el número de dislocaciones. Si bien puede suceder que baje la intensidad de las otras emisiones produciendo un aumento de la intensidad relativa de la región entre 2.5 y 2.6 eV, otra posibilidad es que las dislocaciones se hayan redistribuido de forma que se encuentren en el entorno adecuado para formar los centros responsables de dichas transiciones. En particular, en las muestras de referencia las dislocaciones se encuentran mayoritariamente en las fronteras de grano donde el alto grado de desorden que puede tener lugar imposibilita la formación de estos centros. Por otro lado, la evolución de la intensidad de CL con la temperatura no permite distinguir entre las contribuciones correspondientes a cada una de ellas [figs. 3.9 y 3.11]. Este hecho puede

deberse a que los valores de la energía de activación térmica de ambas bandas son muy similares, como se ha podido comprobar en el caso de las muestras de referencia, en las que ambas bandas aparecen resueltas y donde los valores estimados de  $E$  son, efectivamente, muy parecidos (fig. 3.4). Sin embargo, en los espectros de las muestras recristalizadas sí que se puede apreciar que la banda que aparece en esta región entre 2.5 y 2.6 eV aparece ligeramente desplazada hacia la zona de menos energía [figs. 3.5 (b) y 3.10 (b)] lo que pone de manifiesto que la emisión de 2.52 eV es, en todos los casos, más intensa que la de 2.62 eV. Los procesos de difusión que tienen lugar durante el recocido pueden inducir la redistribución de los defectos puntuales alrededor de las dislocaciones, de manera que las atmósferas de Cottrell pueden disolverse parcialmente o reordenarse provocando el decrecimiento en la intensidad de la banda Y que se observa. La migración de defectos no sólo se verá favorecida por el efecto térmico, sino también por la existencia de deformación plástica durante el proceso de recristalización. Las imágenes de catodoluminiscencia de las muestras recristalizadas [fig. 3.1 (b)] refuerzan la idea de que esta deformación plástica juega un papel importante en el proceso de recristalización. En estas imágenes, se observan, claramente, bandas de deslizamiento que, como se ha mencionado anteriormente, se definen mejor y son más abundantes en los monocristales sometidos a una mayor sobrepresión.

Además, si los defectos que inicialmente se encuentran ligados a las dislocaciones de redistribuyen, pueden actuar en procesos de recombinación distintos. En particular, en las muestras recristalizadas se observa un desplazamiento de la emisión del borde de banda hacia menores energías que puede deberse al hecho de que estos defectos puntuales pasen a formar centros poco profundos involucrados en transiciones con energía ligeramente inferior a la del intervalo de energías prohibidas.

Respecto a la banda correspondiente a los niveles profundos, el ZnSe presenta varias componentes relacionadas con diferentes defectos puntuales existentes en las dos subredes del material. Los espectros mostrados en la figura 3.5 (b) reflejan un decrecimiento de las componentes de mayor energía de esta banda después de la recristalización en Se. Al realizar los espectros de CL con resolución temporal en las muestras recristalizadas en 5 atm de Se, se ha podido comprobar la existencia de dos

emisiones centradas en torno a 2.36 y 2.45. La primera de ellas aparece también en las muestras recristalizadas en Ar, mientras que no está presente en las muestras sometidas a mayor sobrepresión de Se. Este comportamiento indica que esta componente puede estar asociada a la existencia de los niveles relacionados con la  $V_{Se}$ . El recocido en Se provocaría la aniquilación de este tipo de defectos y la consiguiente disminución de la intensidad de esta banda, este efecto será más acusado en los monocristales recristalizados en una sobrepresión mayor. A través de medidas de DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy), varios autores han encontrado tres niveles relacionados con la  $V_{Se}$  que dan lugar a transiciones en el intervalo comprendido entre 2.36 y 2.44 eV <sup>73, 74, 75</sup>, de acuerdo con lo observado en nuestro caso.

El comportamiento de la componente de 2.45 eV es diferente. En este caso, la emisión apenas se aprecia en las muestras recocidas en Ar y la intensidad es mayor al aumentar la sobrepresión de Se. En la literatura, se cita la existencia de dos bandas ligadas a la presencia de Cu en el material situadas en torno a 2.3-2.4 y 1.90 eV que se denominan banda verde y banda roja del Cu, respectivamente <sup>76, 77, 78, 79</sup>. Según los estudios realizados por Stringfellow y Bube <sup>76</sup>, el recocido en Se favorece la aparición de la emisión verde del Cu, por lo que podría relacionarse la banda de 2.45 eV que se observa en las muestras recristalizadas con esta emisión verde del Cu. Además, el comportamiento observado en la variación de la intensidad de CL de las muestras recocidas en Se en la región de 2.3-2.4 eV en la que existe una caída abrupta en torno a 150 K, corrobora esta idea ya que los resultados obtenidos por los mismos autores muestran que la banda verde del Cu sufre un bloqueo térmico a esta misma temperatura.

En los espectros de los monocristales recristalizados en Ar (fig. 3.10), se observa que la intensidad relativa de la banda de 2.0 eV crece después del tratamiento térmico. Aunque no se puede descartar la posibilidad de que la concentración de vacantes de Zn cambie durante el recocido, este comportamiento también se puede explicar sobre la base de la migración de los átomos de Cu hacia posiciones sustitucionales en la subred de Zn. El centro  $Cu_{Zn}$  es el responsable de la banda roja del Cu, mientras que la banda verde se genera por la aparición del complejo  $V_{Zn} - Cu$  <sup>77, 78</sup>, por tanto, la migración de los átomos de Cu para rellenar las posiciones del Zn vacías explicaría la reducción de la intensidad

relativa de la banda verde respecto de la de la roja. De hecho, como se ha mencionado anteriormente, en las muestras recristalizadas en una mayor sobrepresión de Se la banda verde posee una intensidad relativa mayor.

En la evolución de la intensidad de la banda de 2.0 eV con la temperatura [fig.3.13 (c)], se observan dos regiones diferenciadas. La primera de ellas muestra un comportamiento lineal a partir del cual se ha realizado una estimación de la energía de activación. A partir de 120 K aproximadamente, la variación es muy pequeña, observándose una línea recta con una pendiente muy cercana a cero. La presencia de estas dos regiones indica que son dos los centros responsables de esta transición con distintos valores de E. El hecho de que exista una región con pendiente casi nula podría indicar que uno de los centros es un nivel poco profundo. La figura 3.16 muestra la situación suponiendo que el nivel desde el cual se produce la transición es un donador. La transición se produciría entonces entre dos niveles, el nivel superior debe estar ionizado para que al bombardear el material con el haz de electrones del SEM, sea posible llenarlo. Si la energía de activación es muy próxima a cero, el nivel debe estar muy cerca de la banda de conducción para que a cualquier temperatura el donador ceda sus electrones a la banda, por eso debe tratarse de un nivel poco profundo. El nivel inferior debe ser profundo como corresponde a una energía de transición de 2.0 eV, en estas condiciones, la energía de activación térmica representa la energía necesaria para que este centro se encuentre vacío, es decir, para que un electrón sea capaz de saltar a él. Este tipo de comportamiento en el que existen dos energías de activación se ha observado también en monocristales de ZnSe dopados con Ag crecidos por el método Bridgman<sup>80</sup>, los autores de este trabajo asocian cada uno de los valores de E a la energía de ionización térmica del aceptor y el donador involucrados en la transición.

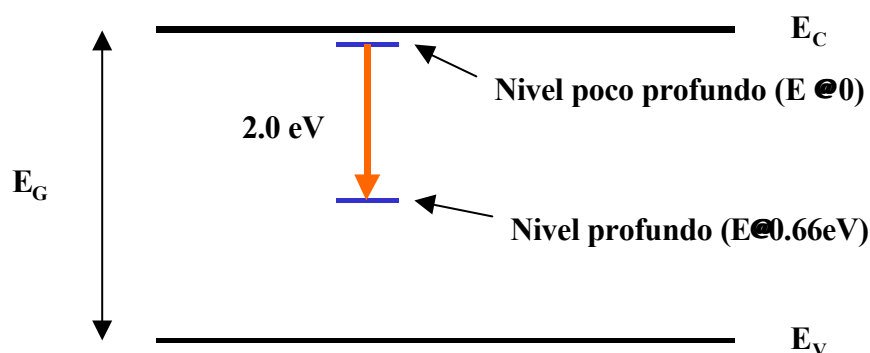


Figura 3.16. Esquema de niveles de energía involucrados en la transición correspondiente a la emisión luminiscente de 2.0 eV.

En estas mismas muestras recristalizadas en Ar, se observa también una banda centrada en torno a 2.32 eV. En los espectros obtenidos con resolución temporal, se resuelven dos emisiones en esta región situadas en 2.2 y 2.32 eV. La primera de ellas aparece en todas las muestra analizadas. En la zona del espectro comprendida entre 1.9 y 2.3 eV, se han detectado por diversas técnicas varias emisiones en el ZnSe asociadas a diferentes complejos del tipo  $V_{Zn}$  – impureza, estos niveles suelen denominarse centros A y dan lugar a distintas bandas de luminiscencia autoactivadas cuya posición depende del tipo de impureza que forme el complejo <sup>81, 82, 83</sup>. Por tanto, se puede suponer que la componente de 2.2 eV puede ser la banda autoactivada que aparece en este material. La segunda emisión se asocia a la presencia de  $V_{Se}$ , ya que, como muestran los espectros, la intensidad de esta banda decrece al recocer en atmósfera de Se. La evolución de la intensidad de esta banda con la temperatura [fig. 3.13 (b)] permite obtener dos valores de la energía de activación que corresponderían a cada una de las dos emisiones. Es decir, al no ser posible distinguir las dos bandas en los espectros adquiridos a distintas temperaturas, la evolución de la intensidad con la temperatura puede reflejar el comportamiento conjunto de las dos bandas. Sin embargo, como las dos energías de activación son muy diferentes y el comportamiento con el tiempo de ambas emisiones también difiere, es posible separar las dos contribuciones y afirmar que se trata de dos componentes distintas.

Si se comparan los espectros en el rango infrarrojo de las muestras de referencia y de las recristalizadas en Se (fig. 3.14), se observa que tras el proceso de recristalización las

emisiones dominantes se encuentran en el intervalo 1.3 – 1.7 eV. La intensidad relativa de la parte de menor energía de esta banda decrece al aumentar la sobrepresión de Se. Los trabajos de DLTS realizados por Karai y col.<sup>73</sup> muestran la existencia de algunos niveles relacionados con la vacante de Se que podrían estar involucrados en las transiciones de la región 1.2 – 1.3 eV, así como en las del intervalo 2.1 – 2.3 eV. El comportamiento que se observa en los espectros de CL está de acuerdo con la presencia de estos niveles. Después del recocido en Se, ambas regiones del espectro (1.2 – 1.3 eV y 2.1 – 2.3 eV) poseen una intensidad relativa menor, este decrecimiento es más acusado en los monocristales obtenidos en una sobrepresión de Se mayor. Este hecho va acompañado de un crecimiento de las emisiones de 1.5-1.7 eV. Estas últimas componentes se han observado en trabajos anteriores y suelen atribuirse a la presencia de impurezas<sup>73, 84</sup>. De hecho, en todas las muestras recristalizadas se observa una banda similar que crece en intensidad respecto a las muestras de referencia. Este crecimiento puede deberse a la difusión de impurezas durante el recocido hacia posiciones de la red en las que formen los centros correspondientes a dichas emisiones. Como ocurre en el caso de la banda de 2.0 eV, la evolución de la intensidad con la temperatura presenta dos regiones lineales que dan lugar a dos valores de la energía de activación [fig. 3.13 (d)]. De nuevo, los espectros realizados con resolución temporal muestran la existencia de sólo una emisión, lo que pone de manifiesto que son dos los centros que necesitan estar activos para que se produzca la transición y tendríamos una situación similar a la descrita en la figura 3.16, aunque en este caso uno de los dos niveles no está tan cercano al borde de banda, ya que la energía de activación ya no es tan próxima a cero. Por otra parte, la posición del máximo de esta banda se desplaza hacia mayores energías al aumentar la temperatura, comportamiento contrario al que siguen las emisiones del borde de banda. Este tipo de comportamiento sugiere la posibilidad de que la transición se produzca entre un nivel excitado y el fundamental de la misma impureza. A medida que la temperatura aumenta, crece la probabilidad de que estén poblados niveles excitados de mayor energía y, de este modo, la transición tendría lugar con una energía mayor. Esta situación se esquematiza en la figura 3.17.

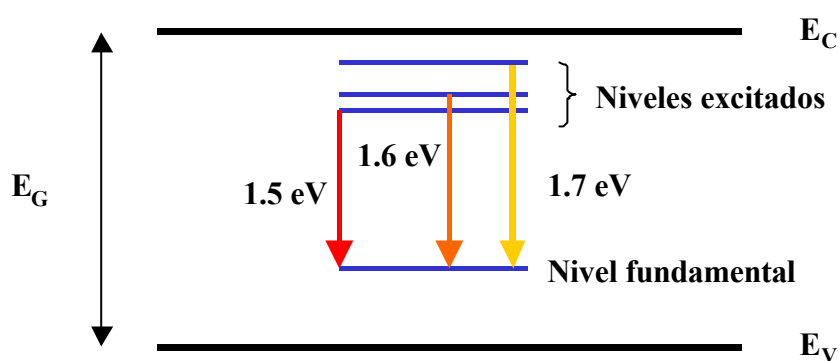


Figura 3.17. Esquema de niveles de energía donde se muestra la situación correspondiente a la emisión de 1.5 – 1.6 eV, a medida que aumenta la temperatura la población de los niveles excitados será mayor y, por tanto, la transición se realizará a una energía también mayor.

En los espectros tomados en condiciones de baja excitación [fig. 3.14 (b)], los monocristales obtenidos en 5 atm de Se presentan una banda resuelta en la región entre 0.8 y 1.1 eV. Esta banda contiene varias componentes, la más intensa de ellas se encuentra centrada en torno a 0.95 eV y puede observarse otro pico en 0.84 eV. Estas energías son compatibles con transiciones en las que estarían involucrados dos niveles relacionados con el Cu cuyas posiciones dentro del intervalo de energías prohibidas se han determinado mediante ODMR (Optically Detected Magnetic Resonance) <sup>77</sup>. Sin embargo, estas emisiones no se observan en las muestras recristalizadas en mayor sobrepresión de Se y están presentes, pero con menor intensidad, en las obtenidas en Ar. Aunque estas diferencias en los espectros de las muestras recristalizadas podrían asociarse a cambios en la estructura de los defectos puntuales que podrían ocurrir durante el tratamiento térmico, se necesitarían trabajos adicionales en este sentido para poder explicar este comportamiento.

### 3.2. Estudio de la formación de maclas de recristalización.

El proceso de recristalización en fase sólida necesita que existan tensiones en el interior del material ya que éstas constituyen la fuerza motriz del proceso. Una de las formas en que estas tensiones se relajan es mediante la formación de maclas de recristalización. En aleaciones metálicas y en semiconductores no polares, estas maclas tienen un alto grado de coherencia con el resto del cristal y, por tanto, no suelen presentar diferencias en sus propiedades eléctricas. Sin embargo, cuando el material sobre el que se



realiza la recristalización es compuesto y polar (como es el caso del ZnSe), estos defectos extensos, y en particular sus fronteras, poseen diferentes propiedades de recombinación electrónica. En este trabajo se han utilizado la catodoluminiscencia y REBIC en el microscopio electrónico de barrido con el fin de estudiar estas propiedades. También se han realizado mapas de microanálisis de rayos X para analizar las posibles diferencias en la estequiometría asociadas a la existencia de estas maclas.

- Resultados

Después del tratamiento térmico, se pueden observar maclas de recristalización en todas las muestras investigadas, sin embargo, en los monocristales obtenidos en atmósfera de Ar, estas maclas son mayores y más abundantes. Por otra parte, las medidas de CL y REBIC revelan que el comportamiento eléctrico de las fronteras de las maclas es diferente de unas muestras a otras.

En las muestras recristalizadas en Ar, las fronteras de las maclas presentan un contraste negro en las imágenes de CL, mientras que en las medidas REBIC se observa el típico contraste negro – blanco característico de la presencia de defectos cargados (fig. 3.18). Por otra parte, los mapas de microanálisis de rayos X (partes c y d de la misma figura) revelan la existencia de un decrecimiento acusado de la concentración de Se en el entorno de estas fronteras. En el caso del Zn, también es posible observar un decrecimiento en la concentración de este elemento, pero es menos claro que para el Se.

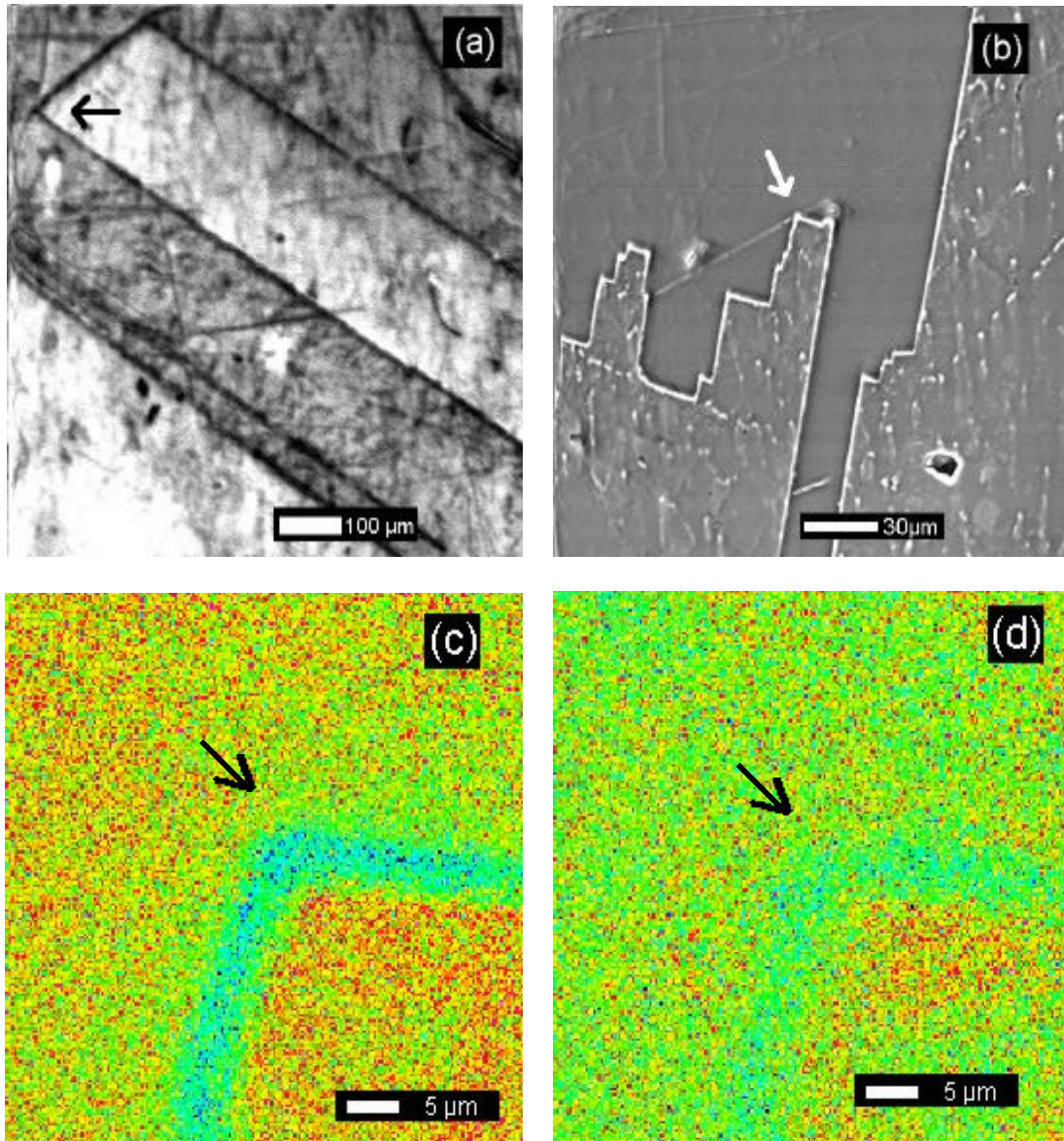


Figura 3.18. Imágenes de CL (a), REBIC (b) y WDX de Se (c) y de Zn (d) de las fronteras de macla en las muestras recristalizadas en Ar. Los tonos azules en (c) y (d) corresponden a un menor contenido del elemento analizado. Las flechas indican posiciones iguales dentro de la frontera.

En vista de los resultados obtenidos en los mapas de rayos X, se han realizado espectros de CL en puntos localizados en las fronteras de las maclas. En la figura 3.19 se muestra uno de estos espectros junto con el obtenido en una zona fuera de la frontera, ambos tomados en condiciones de alta densidad de excitación. Las diferencias se producen en las emisiones asociadas a niveles profundos. Puede observarse que las componentes comprendidas entre 2.3 y 2.4 eV presentan una intensidad relativa mayor en el espectro tomado en la frontera de macla.

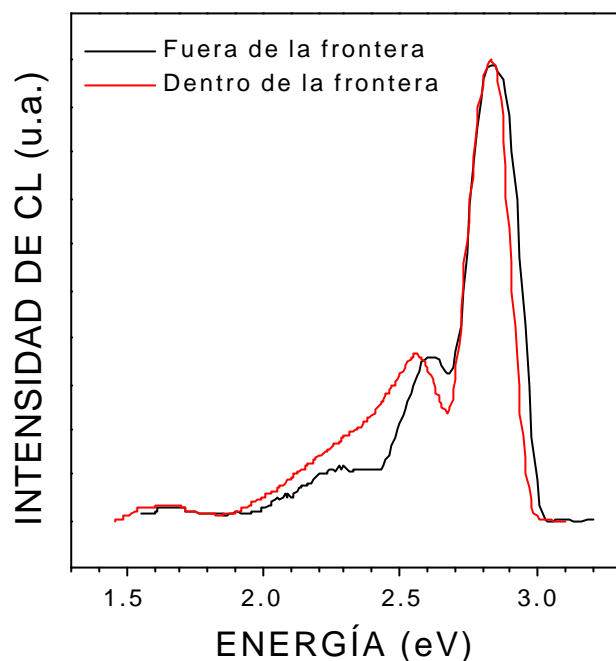


Figura 3.19. Espectros de CL tomados a 85 K y en condiciones de alta densidad de excitación adquiridos fuera (línea negra) y dentro (línea roja) de una frontera de macla en una muestra recristalizada en Ar.

Los monocristales obtenidos en las distintas atmósferas de Se presentan un comportamiento cualitativo muy similar, aunque las diferencias que se observan en la muestra recristalizada en mayor sobrepresión son menos acusadas. Las fronteras que limitan los dos lados de una misma macla poseen diferencias en su estequiometría. Los mapas de rayos X muestran este efecto (fig. 3.20). La frontera del lado derecho de la imagen (d), que se ha marcado con una flecha negra, aparece en tonos azules esto significa que exhibe una falta de Se. En el caso de la frontera del otro lado (marcada con una flecha blanca) se presenta en tonos rojos y, por tanto, tiene un exceso de este elemento. Sin embargo, el contenido de Zn apenas varía en las fronteras, así que no se muestran las imágenes correspondientes, únicamente cabe mencionar que se puede apreciar un pequeño descenso de su concentración en el interior de la macla.

Puede observarse, también, que el contraste de CL en las fronteras ricas en Se es más oscuro [fig. 3.20 (a), flecha blanca], de hecho, los espectros adquiridos en puntos localizados de este tipo de fronteras, que mostraremos a continuación, revelan una intensidad de emisión menor. La señal REBIC de estas fronteras muestra, de nuevo, el contraste blanco – negro en el que la línea negra pasa a ser más oscura a medida que se

aumenta la intensidad de excitación (partes (b) y (c) de la misma figura). En las fronteras pobres en Se, el contraste oscuro de las imágenes de CL no es tan marcado como en las ricas en Se [fig. 3.20 (a), flecha negra]. Por otra parte, en las medidas REBIC no se observa el contraste blanco – negro, sino que las fronteras aparecen como líneas negras cuyo contraste disminuye al aumentar las condiciones de excitación.

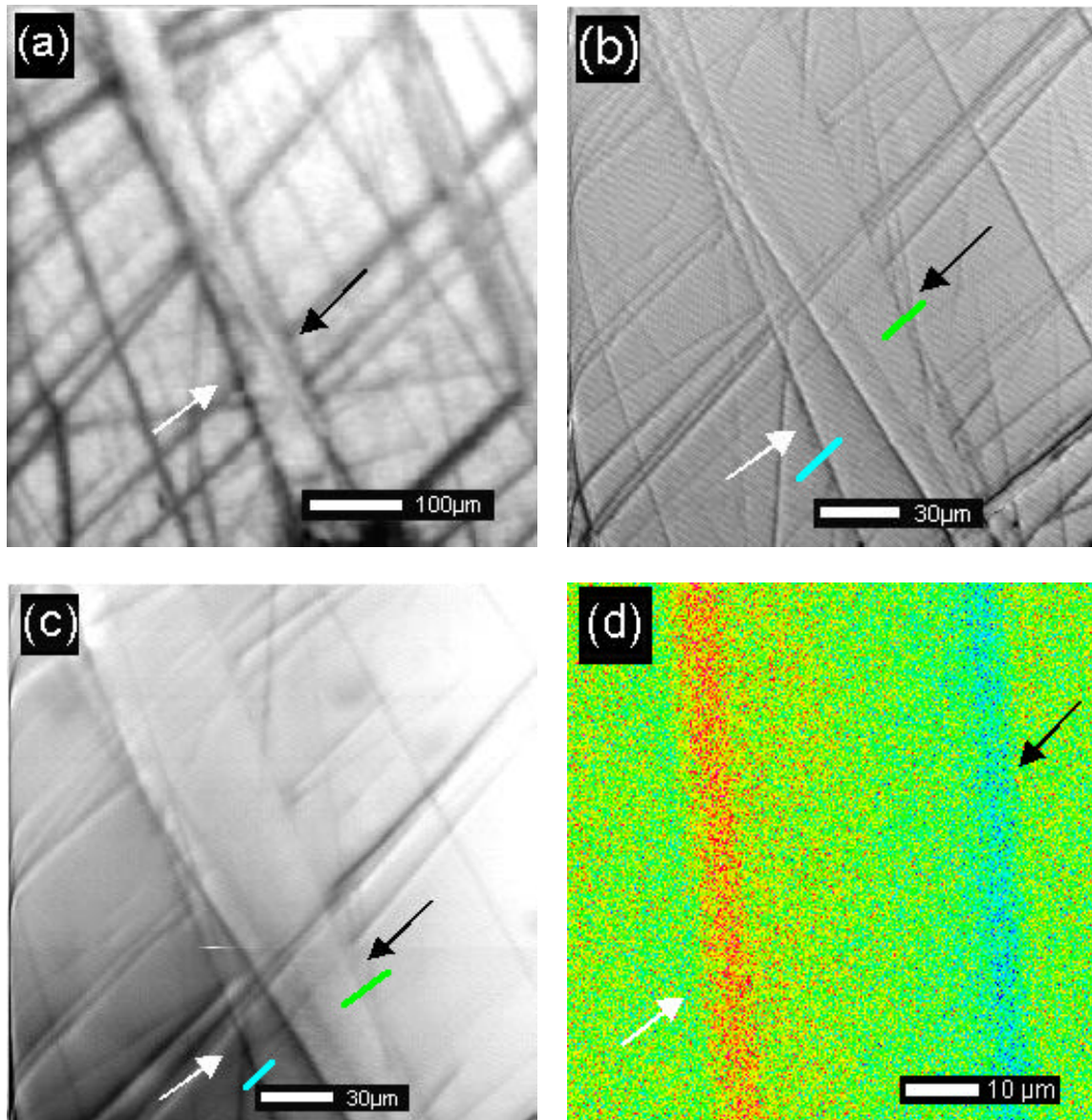


Figura 3.20. Imágenes de (a) CL, REBIC en condiciones de (b) baja excitación y (c) alta excitación y (d) mapa de WDX de Se en ambos tipos de fronteras de macla en una muestra recristalizada en 5 atm de Se. Los tonos azules en (d) corresponden a un menor contenido de Se. Las flechas indican ambos tipos de fronteras.

Las diferencias existentes entre los perfiles de la señal REBIC de un tipo de frontera y otro, así como los cambios que experimentan los mismos al variar las condiciones de excitación se pueden observar en la figura 3.21. En ella, se puede comprobar lo mencionado anteriormente, la frontera rica en Se (flecha blanca de la figura 3.20) presenta un contraste blanco – negro cuya parte negra se hace mayor al aumentar la excitación. Por el contrario, la frontera deficitaria en Se (flecha negra de la figura 3.20) da un contraste negro que pasa a ser menos acusado al aumentar la excitación.

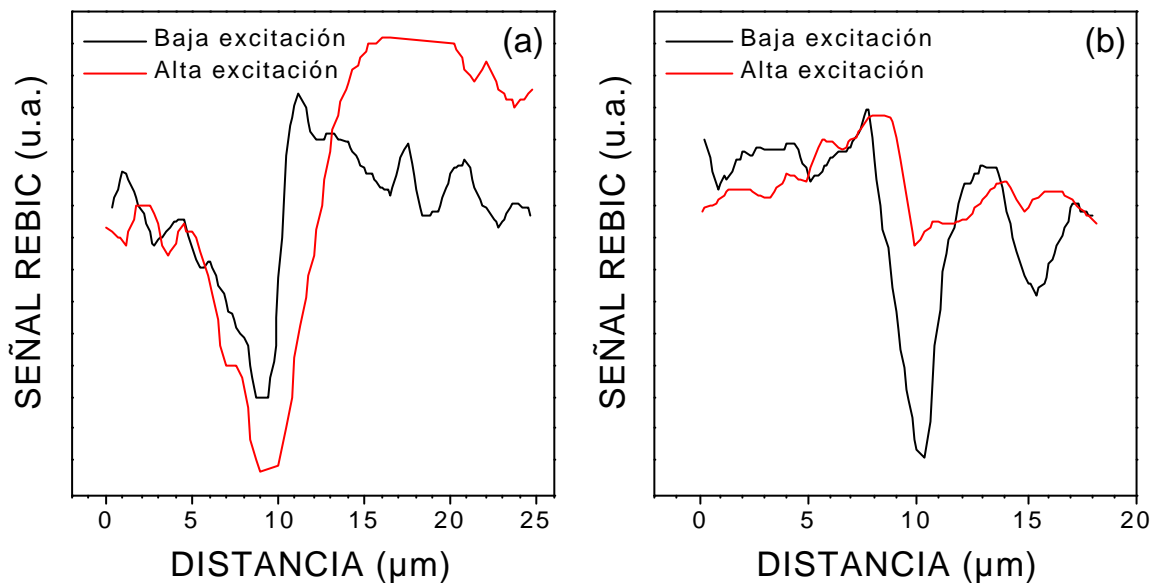


Figura 3.21. Perfiles de señal REBIC realizados sobre las líneas azul y verde marcadas en las imágenes (b) y (c) de la figura 3.20. La línea negra representa la señal adquirida en condiciones de baja excitación mientras que la roja corresponde a alta excitación. La parte (a) corresponde a los perfiles sobre una frontera rica en Se y la (b) sobre una deficitaria en Se.

Desde el punto de vista de los espectros de CL, la característica más importante encontrada es el incremento, respecto al borde de banda, de la intensidad de las bandas asociadas a las dislocaciones (las bandas Y y S que mencionábamos en la sección anterior del presente capítulo) en los espectros adquiridos en puntos localizados de las fronteras. Asimismo, se puede apreciar un ligero aumento de la intensidad en torno a 2.2 – 2.3 eV. La figura 3.22 muestra estos espectros tomados en los dos tipos de fronteras así como el adquirido en una zona fuera de las maclas. Se observa, además, que la intensidad de emisión en las fronteras ricas en Se es menor que en las otras, algo que podíamos apreciar también en las imágenes de CL que mostrábamos anteriormente [fig. 3.20 (a)].

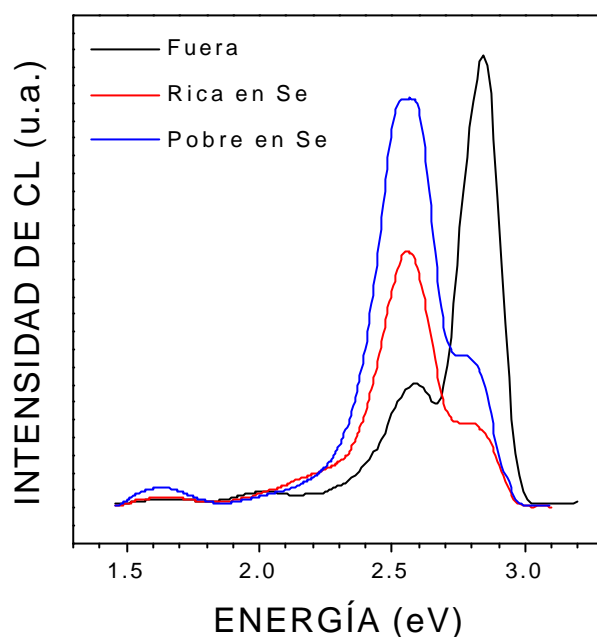


Figura 3.22. Espectros de CL adquiridos a 85 K fuera (línea negra) y dentro (líneas roja y azul) de ambos tipos de fronteras de macla en una muestra recristalizada en 5 atm de Se.

En estas muestras se ha podido observar la situación particular en la que las fronteras de las maclas están en contacto con una subfrontera de grano. En este caso, la frontera de grano en sí misma no presenta diferencias en la estequiometría, como muestran los mapas de rayos X [fig. 3.21 (d)], sin embargo, el segmento que está en contacto con la frontera de macla presenta un enriquecimiento de Se. Se han realizado imágenes de CL con resolución temporal para poder observar la distribución de la luminiscencia al variar el tiempo de retardo. Estas imágenes permiten identificar las zonas de la muestra en la que existe un mayor número de defectos, ya que, para los tiempos de retardo que se han seleccionado, las emisiones más intensas son las asociadas a niveles profundos, como mostraban los espectros presentados en la sección anterior de este capítulo. Estas imágenes se muestran en la figura 3.23 junto con la adquirida en estado estacionario. El recuadro azul marcado en la parte (a) indica la zona sobre la que se realizaron el resto de las imágenes, se indican con una flecha posiciones iguales en cada una de las micrografías para facilitar la comprensión de las mismas.

La figura 3.23 (a) corresponde al estado estacionario, se aprecia claramente el contraste negro asociado a la subfrontera de grano junto con algunas líneas oscuras debidas, probablemente, a daño mecánico residual. Además, la zona del interior de la

macla aparece ligeramente más brillante. Las imágenes adquiridas con un tiempo de retardo de  $1\ \mu\text{s}$  y  $100\ \mu\text{s}$  [figs. 3.23 (c) y (d), respectivamente] permiten observar tanto la subfrontera como zonas atravesadas por líneas con contraste claro y, de nuevo, la zona interna de la macla más brillante que su entorno.

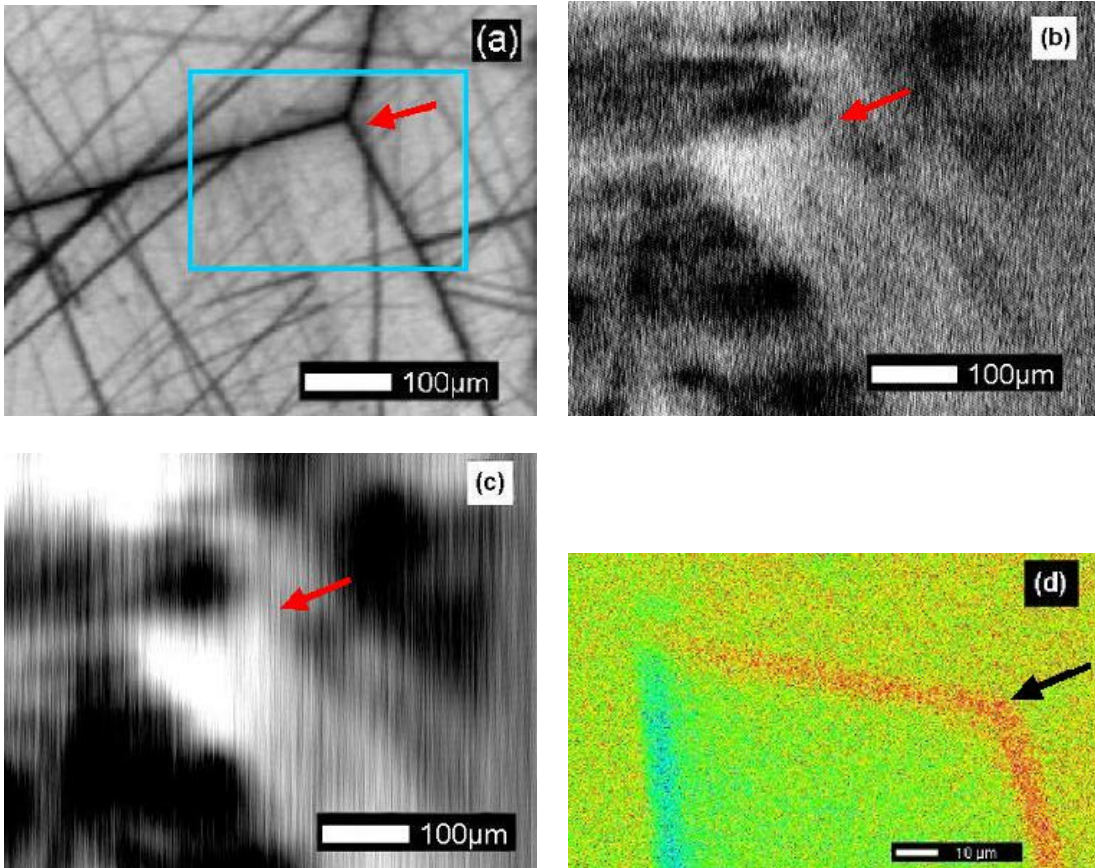


Figura 3.23. Imágenes de CL en (a) estado estacionario, (b) con retardo de  $1\ \mu\text{s}$  y (c) con retardo de  $100\ \mu\text{s}$  y mapa de Se realizado por WDX (d) en una muestra recristalizada en 5 atm de Se. El recuadro azul de la parte (a) corresponde a la zona donde se adquirieron las otras imágenes, las flechas indican la misma zona de la muestra en cada una de las imágenes. Los tonos azules en (d) indican una menor concentración de Se.

En las muestras recristalizadas en mayor sobrepresión de Se las diferencias que se observan en las zonas en las que hay maclas son menos acusadas. En los mapas de rayos X, las variaciones en el contenido de Se asociadas a las fronteras de maclas continúan observándose, persiste la alternancia entre fronteras ricas y deficitarias en este elemento, aunque el contraste es más homogéneo. Ocurre lo mismo en las imágenes REBIC y CL en las que las fronteras no producen un contraste tan marcado como en los casos anteriores.

- Discusión de resultados

Tanto las imágenes de CL como las obtenidas por REBIC sugieren la presencia de algún tipo de defecto asociado a estas fronteras que provoque la aparición de contraste. Los resultados que se han obtenido muestran claramente que las fronteras de las maclas presentan un comportamiento eléctrico que afecta fuertemente a las propiedades de recombinación electrónica.

En las muestras recristalizadas en atmósfera de Ar, las fronteras de macla presentan en las imágenes REBIC el típico contraste blanco – negro. Como mencionábamos en el capítulo 2, la aparición de este tipo de contraste REBIC se debe a la existencia en el material de defectos eléctricamente activos. Panin y Yakimov <sup>85</sup> realizaron un estudio de muestras de CdTe, HgCdTe y PbTe con esta técnica, los resultados de este trabajo muestran que tanto las fronteras de grano como las inclusiones y precipitados existentes en el material producen un contraste blanco – negro que se puede atribuir a que el campo eléctrico tiene direcciones opuestas a ambos lados del defecto. En muestras policristalinas de ZnSe, Holt y col. <sup>86</sup> observaron un contraste similar asociado a las fronteras de grano, en este caso, además, pudieron comprobar que la señal procedente de algunas fronteras era asimétrica y que incluso podía invertirse a lo largo del mismo defecto, es decir pasar de ser blanco – negro a negro – blanco. El modelo de barrera de energía potencial equivalente a la producida por el defecto cargado fue propuesto por Russell y col. y corresponde a la provocada por dos barreras Schottky enfrentadas <sup>87</sup>. Esta situación, junto con el contraste REBIC resultante, se esquematiza en la figura 3.24.



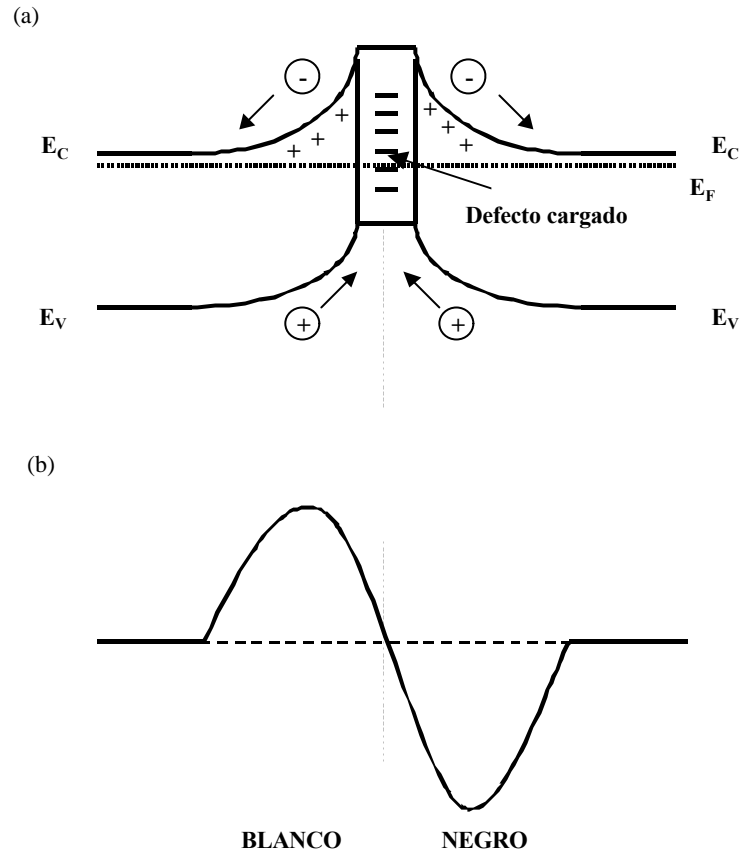


Figura 3.24. (a) Esquema de los niveles de energía que se produce cuando en un semiconductor tipo *n* aparece un defecto cargado y una barrera de potencial asociada al mismo y (b) contraste REBIC resultante.

Por otra parte, en las imágenes de CL estas fronteras provocan un contraste oscuro. Por tanto, los resultados de ambas técnicas muestran la existencia de actividad eléctrica relacionada con las fronteras. Este hecho puede deberse a un efecto de decoración por defectos puntuales. Los mapas de rayos X realizados en las mismas regiones indican que existe un marcado decrecimiento del contenido en Se en las fronteras y, también, del contenido en Zn, aunque este último es menos acusado. Esta desviación en la estequiometría podría ser la responsable del incremento de la intensidad relativa en la región entre 2.2 y 2.4 eV observado en los espectros de CL adquiridos en las fronteras, ya que, como se ha mencionado anteriormente, en estas emisiones se encuentran involucrados varios centros relacionados con las  $V_{Se}$  y las  $V_{Zn}$ .

Las muestras recristalizadas en atmósfera de Se presentan dos tipos diferentes de frontera de macla. En el caso de las fronteras de macla que no se encuentran en contacto

con fronteras de grano, los mapas de rayos X muestran cómo se alternan las fronteras ricas en Se con las deficitarias en este elemento. Ambos tipos de fronteras dan lugar a la aparición de contraste tanto en CL como en REBIC. Sin embargo, en este último caso, no se observa el contraste blanco – negro típico de este tipo de señal, sino sólo líneas oscuras. Este hecho ha sido observado en otros trabajos <sup>86, 87</sup>, en principio, un defecto cargado produciría siempre un campo eléctrico alrededor y, por consiguiente, un contraste blanco – negro. Sin embargo, si la barrera asociada al defecto no es simétrica o si se encuentra inclinada respecto a la dirección de barrido, la señal REBIC sólo reflejaría la línea blanca o la negra. En estas imágenes también se observa que al aumentar la excitación, el contraste blanco – negro de la frontera rica en Se pasa a ser sólo negro. De nuevo, esta situación se puede explicar atendiendo a la formación de la barrera de potencial asociada al defecto cargado, el aumento de la excitación es equivalente a aplicar un voltaje adicional a la muestra, de esta manera, se puede conseguir que una de las barreras de potencial que existen a los lados del defecto pueda ser superada por los portadores de carga o que a un lado del defecto se consiga doblar las bandas de energía hasta conseguir una situación de bandas planas <sup>88</sup>. El esquema que se muestra a continuación corresponde a esta situación.

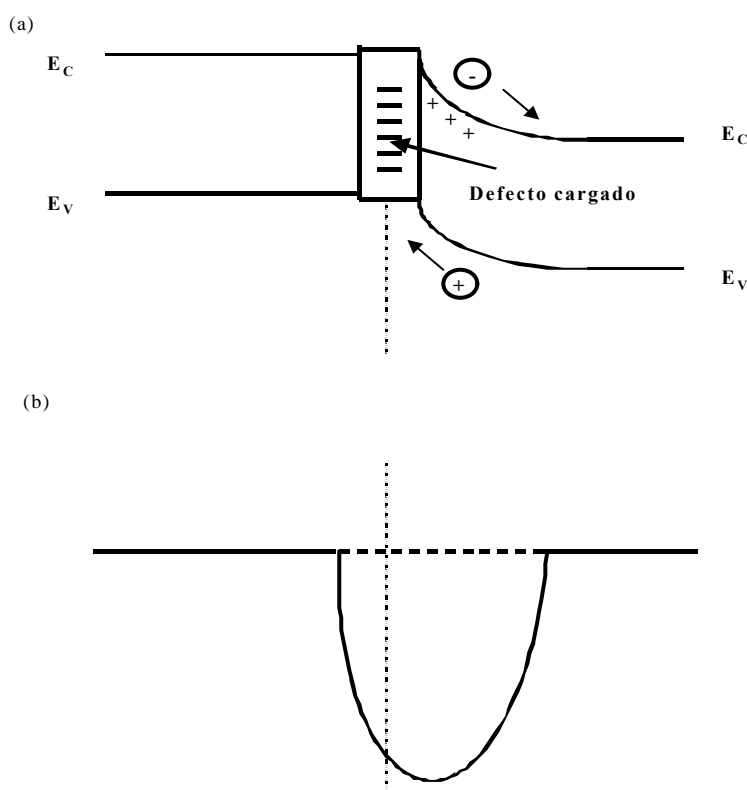


Figura 3.25. (a) Diagrama de niveles de energía producido por la aplicación de un voltaje adicional (o aumento de la excitación) sobre un defecto cargado, de forma que en uno de los lados se produce la condición de bandas planas y (b) contraste REBIC resultante.

Desde el punto de vista de los espectros de CL, el cambio más importante que se observa es el del incremento relativo de las emisiones asociadas a las dislocaciones. Este hecho está de acuerdo con el modelo propuesto por Cutter y col.<sup>89</sup>, según estos autores la formación de maclas en este tipo de material se debe a la aparición de dislocaciones parciales y su paso de forma sucesiva a lo largo de planos [111], que son, también, los planos de macla en esta estructura. La presencia de estas dislocaciones parciales podría ir acompañada de la aparición de faltas de apilamiento, dando lugar a las desviaciones observadas en la estequiometría. Tanto los mapas de rayos X como los espectros de CL adquiridos en puntos localizados de las fronteras sustentan esta idea.

La situación que se observa en las fronteras de macla que se encuentran en contacto con una frontera de grano es diferente. En las imágenes de CL en estado estacionario y de REBIC, la frontera de grano da lugar a un contraste oscuro. Sin embargo, al realizar las imágenes de CL con distintos tiempos de retardo, se observa una inversión de contraste, la frontera pasa a dar una línea brillante. Como se mostró en el apartado 3.1. de este capítulo, las emisiones dominantes en los espectros de CL adquiridos fuera del estado estacionario son aquellas que están asociadas a la presencia de dislocaciones. Por tanto, las zonas brillantes que se observan en estas imágenes corresponderán a regiones en las que existan este tipo de defectos. Por otro lado, los mapas de microanálisis de rayos X muestran que sólo la zona de la frontera de grano que se encuentra en contacto con la macla presenta una desviación de la estequiometría, de manera que parece que el efecto de las fronteras de macla es más importante que el de las fronteras de grano en cuanto a la concentración de Se en el interior del material.

Por último, cabe resaltar que en las muestras recristalizadas en 10 atm de Se los efectos que las fronteras de macla provocan en las señales de CL, REBIC y WDX son menos acusados. Este hecho puede deberse a que las diferencias en la estequiometría entre unas zonas y otras sean menores, la sobrepresión de Se a la que han sido sometidos estos monocristales es mayor, por lo tanto, el número de átomos de este elemento que han podido pasar desde la atmósfera al interior del material también es más elevado. De esta forma, el exceso de átomos ha podido difundirse hacia las fronteras de macla deficitarias en Se provocando que el número de defectos puntuales relacionados con esta subred en

estas zonas sea menor. Por otra parte, si uno de los lados de la macla deja de tener el carácter polar tan marcado, el otro debe de hacer lo mismo para poder conservar cierto grado de neutralidad eléctrica en el material final por lo que tampoco se observarían las fronteras con exceso de Se que hemos visto anteriormente.



## Capítulo 4

# Caracterización de monocristales de ZnO

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos en monocristales de ZnO. Se han utilizado dos tipos de muestras, un conjunto de ellas se obtuvo por el método de flujo alcalino y el otro por el método hidrotérmico. En ambos casos, las medidas se han efectuado en las distintas caras cristalinas del material, utilizando la técnica de CL en el microscopio electrónico de barrido, tanto en estado estacionario como con resolución temporal, y la microscopía y espectroscopía túnel de barrido.

### **4.1. Estudio de la influencia del método de crecimiento en la estructura de defectos del ZnO.**

Como se ha descrito en el capítulo 2 de la presente memoria, el método por el que se ha obtenido cada conjunto de monocristales es diferente. Tanto las semillas de ZnO utilizadas, pastillas sinterizadas en las muestras HTT y polvos en el caso del método de flujo alcalino, como el ambiente y tratamiento térmico con los que se crecieron pueden influir en la distribución final de defectos de las muestras.

La catodoluminiscencia y la fotoluminiscencia son técnicas que se han utilizado en numerosas ocasiones para la caracterización de ZnO tanto en forma monocristalina como policristalina. El espectro de luminiscencia típico de este material en estado puro presenta varias bandas en el rango visible del espectro. A continuación resumiremos las características más importantes de estas bandas así como el origen de las mismas.

La primera banda que nos encontramos se encuentra en la zona ultravioleta y su máximo se sitúa en torno a 3.4 eV a la temperatura del nitrógeno líquido. La información disponible acerca de esta emisión es muy amplia, las medidas realizadas a temperaturas inferiores permiten resolver varias líneas que se atribuyen a transiciones banda – banda, tanto excitones libres como excitones ligados a impurezas residuales <sup>90</sup>, y a transiciones del tipo donador- aceptor donde los dos niveles son, también, poco profundos <sup>38</sup>. Además, los trabajos de fotoluminiscencia realizados por Sheriff y col. <sup>91</sup> sobre monocristales de ZnO obtenidos por el método de transporte físico de vapor a partir de una semilla han mostrado que la intensidad relativa de estas líneas de emisión varía al cambiar la cara cristalina expuesta al haz láser. Este hecho pone de manifiesto que el entorno cristalino local de los átomos en cada una de las caras es diferente, lo que afecta significativamente al comportamiento de cada una de las transiciones. Por otra parte, también se ha estudiado el comportamiento cinético de estas emisiones con lo que se ha determinado que los tiempos de vida de las mismas son inferiores a los nanosegundos tanto para el ZnO en forma de monocristal <sup>91, 92</sup> como en polvos de este material <sup>93</sup>.

En la zona verde del espectro existe otra banda de emisión ancha cuyo máximo se encuentra centrado entre 2.3 y 2.4 eV. El origen de esta banda ha dado lugar a numerosos trabajos debido a que la aparición de la misma se relaciona con la existencia de defectos en el interior del material. En los estudios realizados por Dingle <sup>94</sup>, en los que se correlacionan medidas de fotoluminiscencia y EPR (Electron Paramagnetic Resonance) efectuados sobre monocristales de ZnO, se atribuye esta banda a la presencia de impurezas de Cu en posiciones de Zn. Sin embargo, en los últimos años, Vanheusden y col. <sup>95</sup>, utilizando las mismas técnicas sobre varios tipos de polvos de ZnO, han encontrado que las  $V_O$  también juegan un papel importante en esta emisión por lo que, probablemente, es el complejo  $V_O - Cu$  el defecto involucrado en la transición. Posiblemente, la hipótesis más adecuada sea la

indicada por Reynolds y col.<sup>96</sup> que sugieren que son varios los centros responsables de la emisión, ya que la posición del máximo de esta banda no siempre es la misma, variando ligeramente según el tipo de muestra y los tratamientos térmicos y de dopado que se hayan efectuado sobre ella.

En los espectros de emisión del ZnO suele aparecer otra banda, llamada habitualmente la banda amarilla – naranja, centrada en 2.0 eV aproximadamente. Esta emisión también se atribuye, como en el caso anterior, a la presencia de defectos en el interior del material. Esta banda suele identificarse con una transición entre un donador poco profundo desconocido y un aceptor profundo. Gerbshtein y Zelikin<sup>97</sup> realizaron medidas de luminiscencia sobre ZnO sometido a diversos tratamientos térmicos, mediante la comparación de los espectros obtenidos sobre cada muestra dedujeron que el aceptor correspondía a  $h\nu_{V_{Zn}}$ , sin embargo, posteriormente, estudios en los que se utilizó la técnica de ESR (Electrón Spin Resonance) indicaron que era la impureza de Li la responsable de la emisión<sup>98, 99</sup> y esta es la idea que se acepta en la actualidad.

Finalmente, en algunas ocasiones es posible observar bandas en las regiones del rojo e infrarrojo cercano. La emisión que aparece en 1.70 eV se ha atribuido a la existencia de impurezas residuales, como el Na, y de  $V_{Zn}$ <sup>100</sup>. Por otra parte, la adición de Bi o Mn en ZnO sinterizado provoca la aparición de bandas en torno a 1.9 eV<sup>101</sup>, mientras que la formación de centros  $Fe^{3+}$  en las posiciones del Zn da lugar a una emisión situada en 1.8 eV, aproximadamente.

En el presente trabajo se han utilizado estos conocimientos para realizar un estudio de la distribución de defectos en cada tipo de monocristal, observándose diferencias significativas en los procesos de incorporación de impurezas y en la presencia de defectos extensos, tales como dislocaciones. Los espectros de CL se han adquirido tanto a temperatura ambiente como a la temperatura del nitrógeno líquido, utilizando la técnica en estado estacionario y con resolución temporal, lo que permite un análisis amplio de las emisiones. A partir de las imágenes de CL, se han correlacionado algunas de las emisiones observadas con características estructurales específicas de las muestras.



Los monocristales analizados presentan distintas geometrías, se ha realizado el análisis espectral de las emisiones luminiscentes en cada una de las caras cristalinas presentes en cada tipo de muestra. En el capítulo 1 de la presente memoria describíamos la estructura hexagonal de tipo wurtzita que presenta el ZnO e indicábamos la posición de los planos cristalográficos más importantes de dicha estructura [fig. 1.2]. En la figura 4.1. podemos observar la correspondencia de estos planos en las muestras que se han estudiado, en la parte (a) se describe la situación en los monocristales obtenidos por el método hidrotérmico y en la (b) lo que ocurre en los crecidos en flujo alcalino.

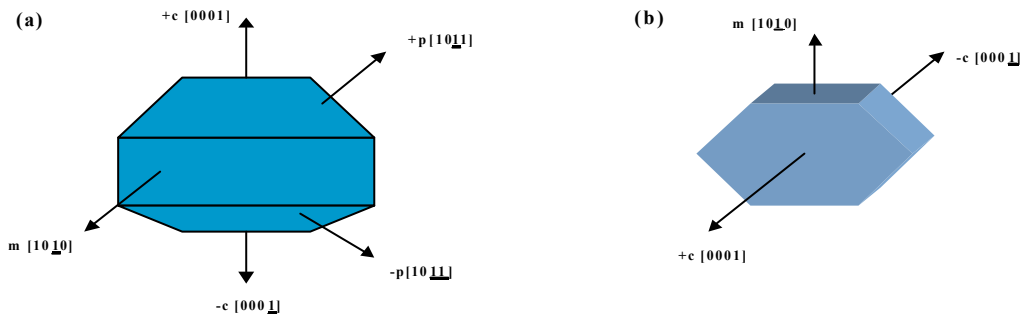


Figura 4.1. Esquema de la morfología de los monocristales estudiados, (a) crecidos por el método hidrotérmico y (b) crecidos por flujo alcalino. Se indican las distintas caras cristalinas que se han investigado en cada caso.

Si correlacionamos esta figura con la estructura wurtzita, podemos observar que las caras etiquetadas como +c y -p corresponden a planos polares formados por átomos de Zn, mientras que las caras -c y +p están acabadas en átomos de O. Por el contrario, las caras m tienen igual número de átomos de O y Zn por lo que son no polares. La morfología de las muestras obtenidas por el método hidrotérmico permite realizar estudios sobre cualquiera de estas caras, sin embargo, en el caso de los monocristales crecidos en flujo alcalino, sólo es posible efectuar medidas sobre tres de estas caras, +c, -c y m.

El interés de realizar los análisis en las distintas caras es la comparación entre las características del material obtenidas a través de CL y STM y los conocimientos que se tienen acerca de las diferencias en las propiedades físicas y químicas de cada una de estas superficies, que vienen determinadas por el tipo de átomos que forman cada cara, en

definitiva por la polaridad. En la literatura podemos encontrar numerosos trabajos que dan cuenta de estas diferencias. Mariano y Hanneman <sup>102</sup> comprobaron que la respuesta al ataque químico realizado con una disolución de HNO<sub>3</sub> sobre las caras +c, -c y m es totalmente distinta. Por una parte, el ataque era más rápido sobre la superficie -c que sobre las otras y, además, la morfología resultante también difería. En las caras +c, el ataque se produce preferentemente en las zonas en las que las dislocaciones intersectan la superficie, lo que da lugar a una estructura de pozos hexagonales, sin embargo, en las caras -c, el ataque se produce de forma uniforme en la superficie con lo que se obtiene una estructura de mesetas. El ataque en las caras m provoca la aparición de depresiones alargadas con un vértice apuntando hacia la superficie de Zn. La función trabajo de cada una de estas caras también es diferente, experimentos realizados por Moormann y col. <sup>103</sup> muestran que los valores de esta magnitud a temperatura ambiente para las caras +c, -c y m son 4.25, 4.95 y 4.64 eV, respectivamente. Por último, los estudios teóricos realizados por Ivanov y Pollmann <sup>104</sup> demuestran que también la estructura de bandas en la superficie de estas tres caras es diferente. La atención que se ha prestado a las propiedades tanto físicas como químicas de las caras p, planos piramidales, es mucho menor por lo que no hemos encontrado en la literatura información acerca de sus propiedades.

- Resultados

Los espectros de luminiscencia adquiridos a 85 K de todas las muestras constan de dos bandas intensas centradas alrededor de 3.4 eV (banda ultravioleta) y 2.3 eV (bandas verde y naranja), respectivamente. Como describimos anteriormente, la primera corresponde a las emisiones del borde de banda de este material, mientras que la segunda está asociada a recombinación en niveles profundos provocados por la aparición de defectos en el material. Esta última es bastante ancha, lo que indica la presencia de varias componentes en ella. Como se discutirá más adelante, la intensidad relativa de las dos bandas del espectro de CL parece depender tanto del método de crecimiento de los monocristales como del tipo de plano atómico que forma la cara que se estudia. En la figura 4.2 se presentan estos espectros, tomados en los dos tipos de muestras y en las distintas caras cristalinas. En ambos tipos de muestra los espectros obtenidos en los planos basales y los piramidales de la misma polaridad son similares así que, con objeto de

simplificar la figura, sólo se han representado los correspondientes a caras no polares y a los dos tipos de polaridad. Los espectros adquiridos en los planos formados sólo por Zn o sólo por O sí son muy diferentes de los espectros de los planos prismáticos (no polares).

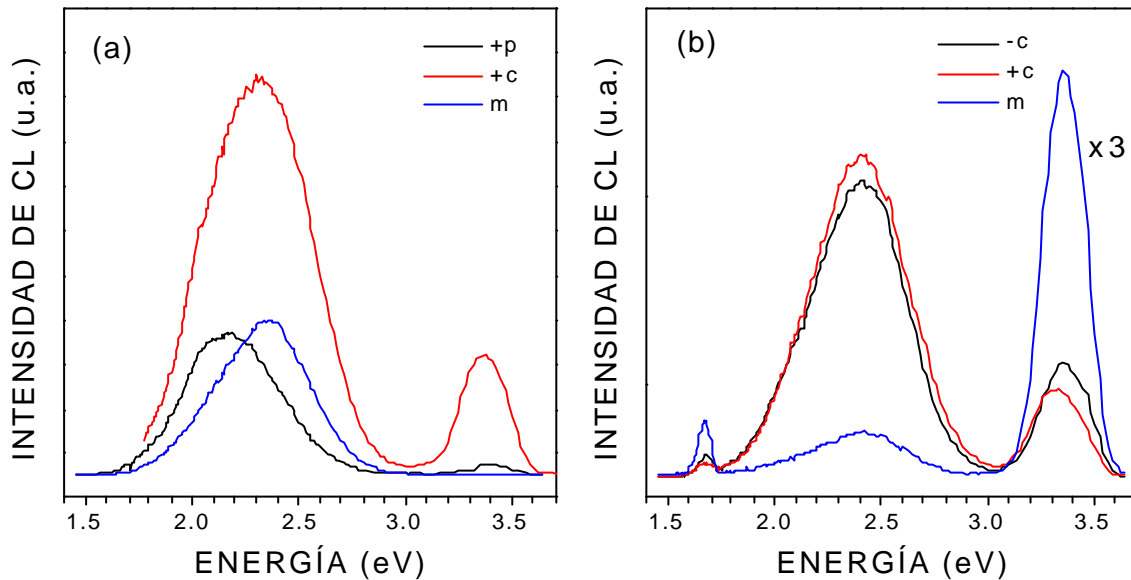


Figura 4.2. Espectros de CL adquiridos a 85 K en las diferentes caras de (a) un monocristal obtenido por el método hidrotérmico y (b) monocristales obtenidos por flujo alcalino.

En la parte (a) de esta figura se comparan los espectros adquiridos en los tres tipos de caras de las muestras crecidas por el método hidrotérmico. Podemos observar que los planos polares (+p y +c) presentan una intensidad relativa mayor de la banda de 3.2 eV en comparación con lo que ocurre en el caso de las caras m. Además, en la región correspondiente a los niveles profundos, también existen diferencias, en las caras +p, la banda naranja es más intensa como indica el desplazamiento del máximo de la emisión hacia menores energías. En el caso de los cristales crecidos en flujo alcalino [parte (b)], las caras  $[10\bar{1}0]_m$  presentan una emisión ultravioleta intensa, mientras que en las caras polares, la emisión dominante corresponde a la banda verde – naranja. Los espectros muestran, también, que la intensidad y, en algunos casos, la posición de las emisiones del borde de banda varía de una muestra a otra, dependiendo del método de crecimiento. En general, podemos decir que los cristales obtenidos por flujo alcalino presentan una intensidad relativa mayor de la emisión de 3.2 eV, así como el pico desplazado hacia

menores energías, en comparación con las muestras HTT. Este hecho se muestra de forma más clara en la figura 4.3.

En la parte (a) de la figura 4.3 se comparan los espectros adquiridos en las mismas condiciones experimentales sobre las caras +c (polares) de los dos tipos de muestras. Se puede observar que mientras que en las muestras HTT la emisión del borde de banda se encuentra centrada en 3.4 eV, en las muestras crecidas por flujo alcalino esta emisión presenta su máximo en 3.3 eV, aproximadamente. En la banda asociada a niveles profundos se aprecia, también, un desplazamiento. En los monocristales HTT el máximo está centrado en 2.3 eV y en los obtenidos por flujo alcalino esta banda está centrada en 2.4 eV. La parte (b) de la figura presenta la comparación de los espectros realizados en las caras m (no polares) de ambas clases de monocristales. En este caso, la diferencia más significativa la podemos encontrar en las intensidades relativas de las dos bandas. En las muestras crecidas en flujo alcalino, la emisión del borde de banda es mucho más intensa que la de niveles profundos, por el contrario, en las muestras HTT no se observa borde de banda y la banda de defectos tiene una intensidad muy alta.

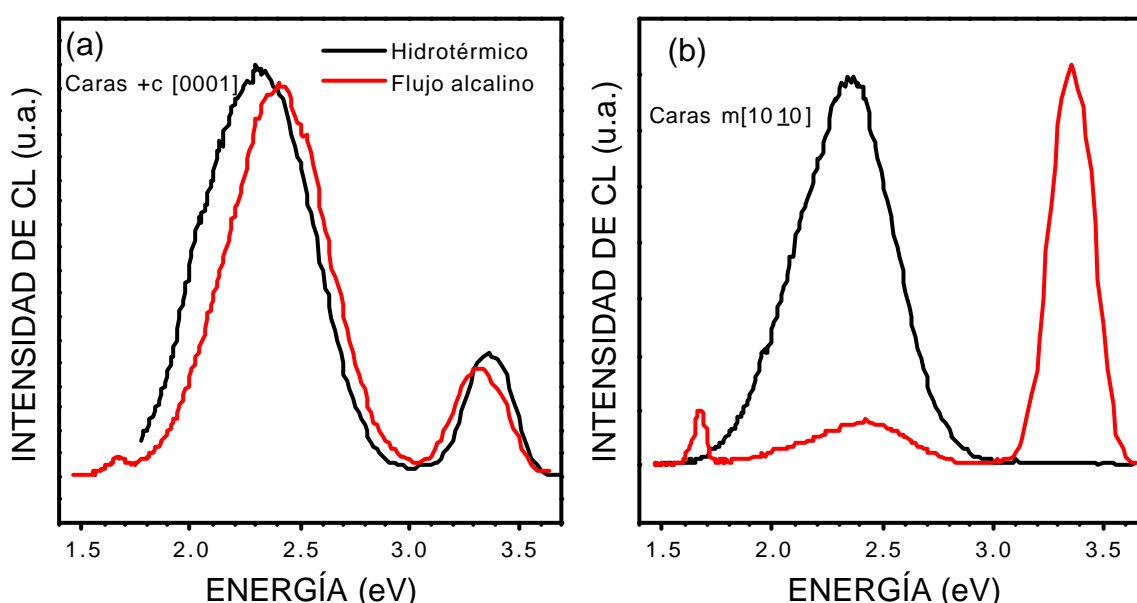


Figura 4.3. Espectros de CL adquiridos a 85 K sobre la cara (a) +c y (b) m de ambos tipos de monocristales.

El comportamiento descrito anteriormente sugiere la presencia de varias componentes en las dos emisiones principales observadas en todos los espectros. Con el fin

de obtener mayor información acerca de dichas componentes, se han adquirido los espectros de CL con resolución temporal en las distintas caras de los dos tipos de muestras. La técnica de CL con resolución temporal permite separar estas componentes, en función de su comportamiento cinético. La figura 4.4 muestra los espectros tomados a 85 K en los cristales crecidos por flujo alcalino. En ellos se puede observar que a medida que el tiempo de retardo es mayor, la banda correspondiente a los niveles profundos se desplaza a menores energías. En estado estacionario el pico se encuentra centrado alrededor de 2.4 eV, a 10 $\mu$ s comienza a observarse otra componente centrada en torno a 2.1 eV que pasa a ser la dominante en el espectro adquirido con un tiempo de retardo de 100 $\mu$ s. Por otra parte, las emisiones correspondientes al borde de banda se observan claramente incluso a tiempos de retardo de 10  $\mu$ s.

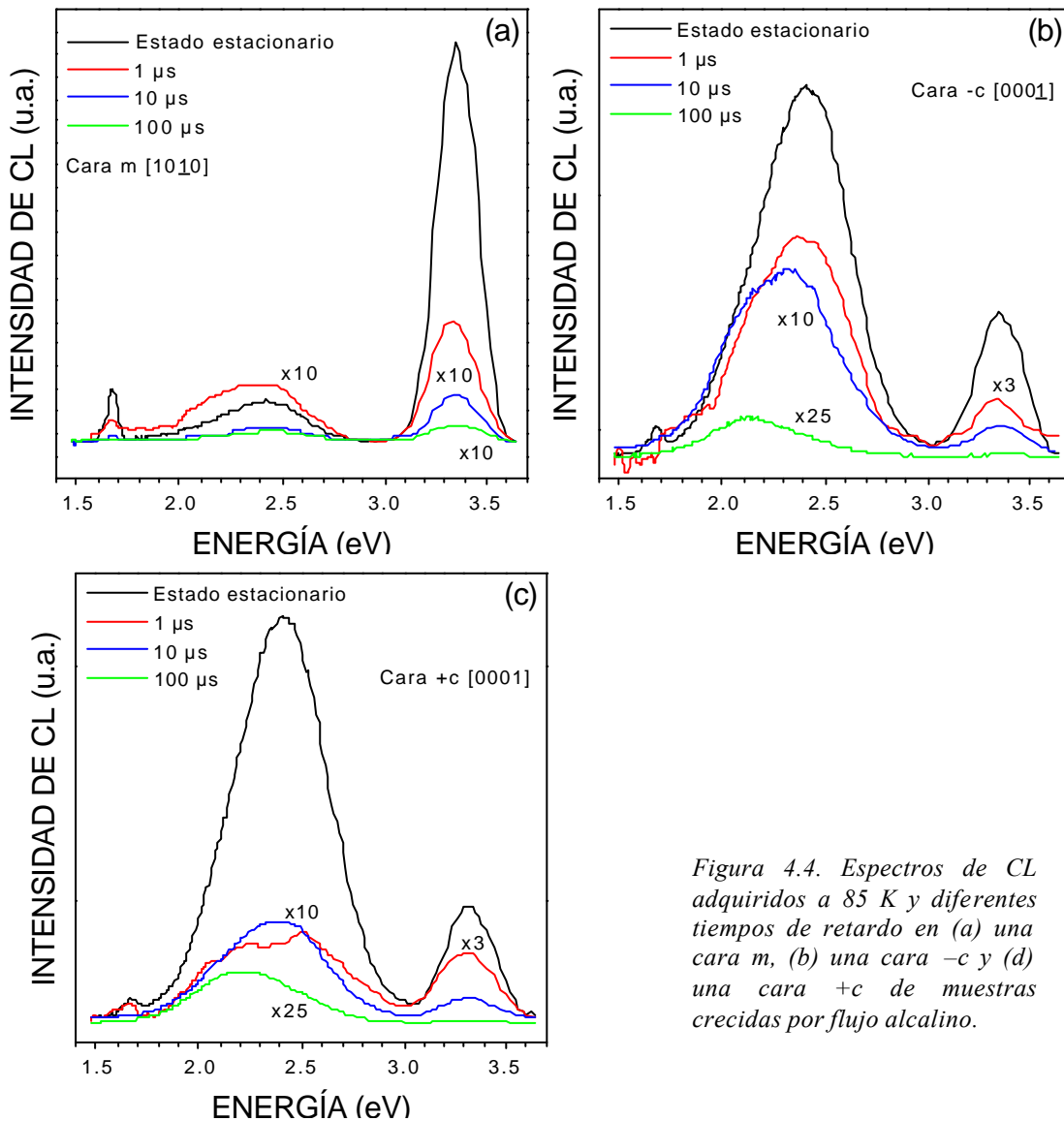


Figura 4.4. Espectros de CL adquiridos a 85 K y diferentes tiempos de retardo en (a) una cara m, (b) una cara -c y (d) una cara +c de muestras crecidas por flujo alcalino.

El comportamiento observado en las muestras HTT difiere de forma apreciable del descrito anteriormente. Los espectros correspondientes se muestran en la figura 4.5. En este caso, las emisiones del borde de banda decaen rápidamente con el tiempo, se observan únicamente en los espectros adquiridos en estado estacionario de los planos polares (+c y +p). Además, la banda de niveles profundos está centrada en 2.4 eV en el espectro tomado en estado estacionario y se desplaza a 2.1 eV, aproximadamente, en los espectros adquiridos a tiempos de retardo cortos ( $1\mu\text{s}$ ). Este desplazamiento de la banda es menos acusado en los espectros adquiridos sobre la cara +p en la que el máximo de la emisión pasa de 2.2 eV en el estado estacionario hasta 2.1 eV en el espectro registrado con un tiempo de retardo de 100  $\mu\text{s}$ .

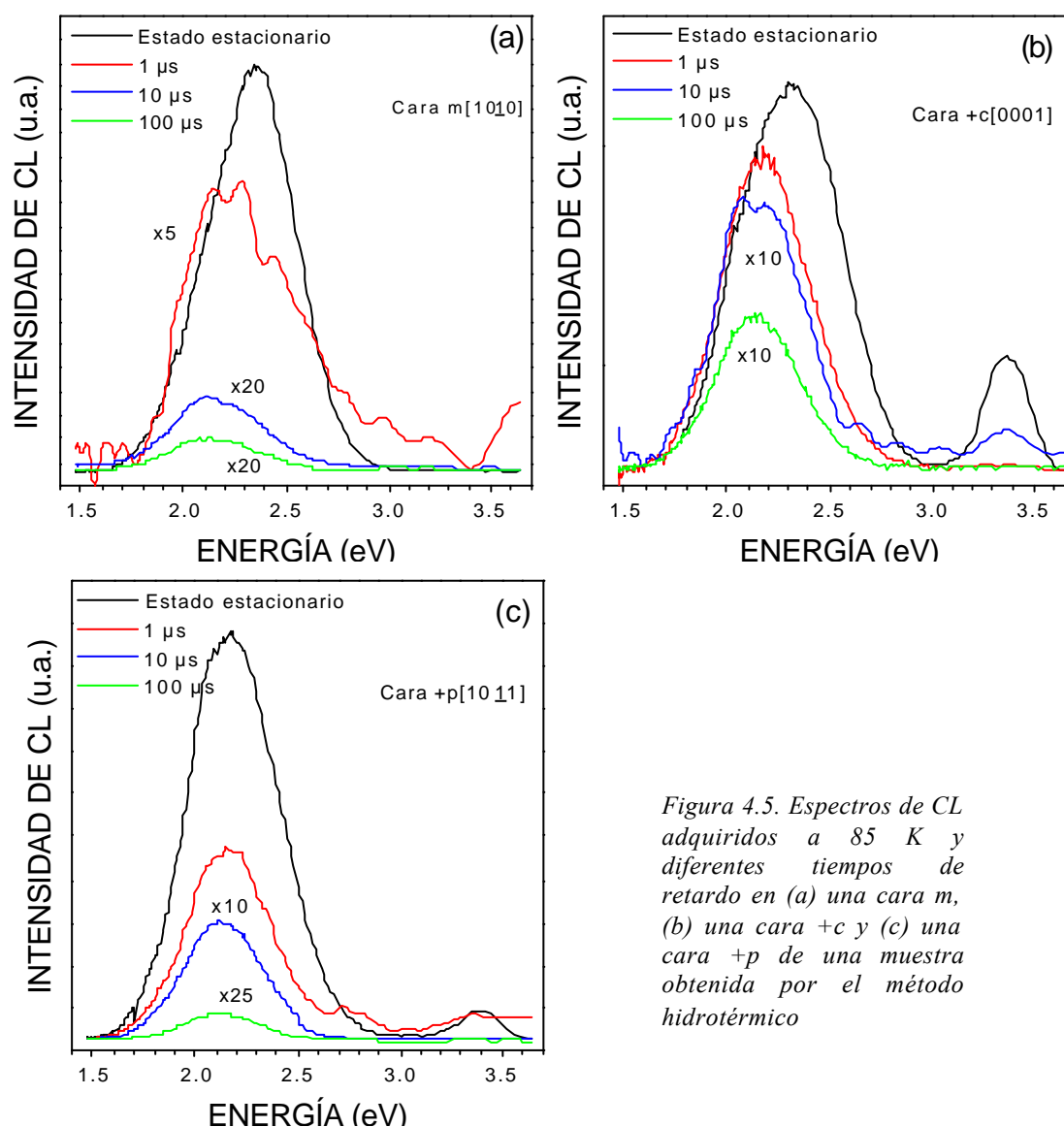


Figura 4.5. Espectros de CL adquiridos a 85 K y diferentes tiempos de retardo en (a) una cara m, (b) una cara +c y (c) una cara +p de una muestra obtenida por el método hidrotérmico

Asimismo, se han registrado las variaciones de la intensidad total de la CL en función del tiempo de retardo, la figura 4.6 muestra estas variaciones tomadas en las caras +c de los dos tipos de muestras junto con los ajustes exponenciales realizados para obtener los tiempos de vida de las emisiones. En los monocristales obtenidos por flujo alcalino, se observan dos componentes exponenciales, la primera tiene un tiempo de vida del orden de 570  $\mu$ s, mientras que el de la segunda es del orden de 1.7 ms. Sin embargo, en la muestra HTT, sólo es posible observar una componente cuyo tiempo de vida está en torno a 59 ms. Estas diferencias en el comportamiento de la señal de CL total en las dos clases de cristales se han obtenido, también, en el resto de caras cristalinas, los valores de los tiempos de vida varían de una cara a otra aunque el orden de magnitud obtenido es el mismo.

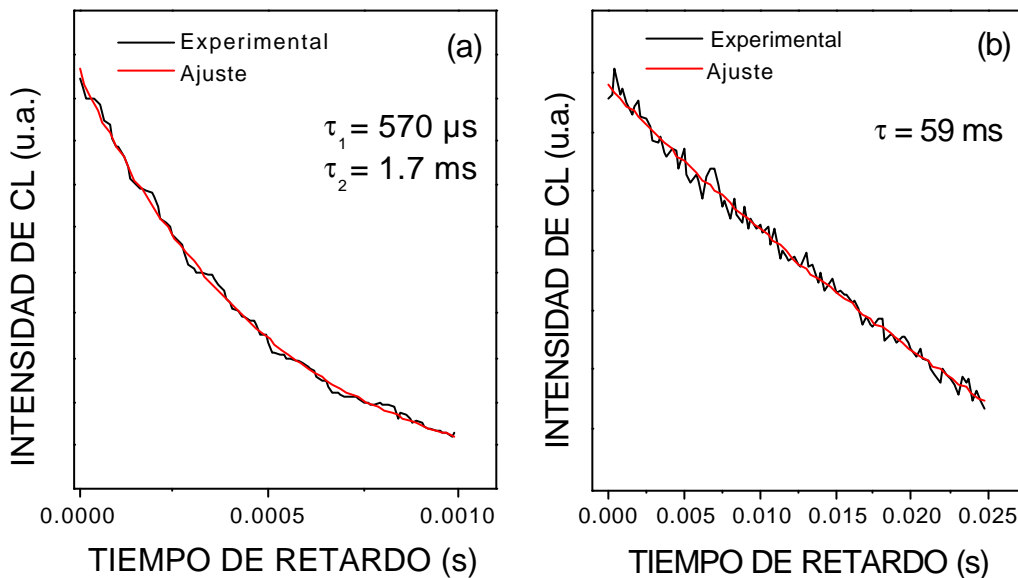


Figura 4.6. Variación de la intensidad total de CL con el tiempo de retardo en las caras +c de un monocristal obtenido por el método (a) de flujo alcalino y (b) hidrotérmico.

Con el fin de observar la distribución de la señal de CL sobre las muestras, se han realizado imágenes y espectros de CL en puntos localizados sobre las distintas caras. En el caso de los monocristales HTT, las imágenes adquiridas no presentan ningún tipo de contraste de CL, lo que indica que la emisión es homogénea a lo largo de la superficie del cristal. Por el contrario, en las caras +c de los cristales obtenidos en flujo alcalino, las imágenes de topografía permiten apreciar algunas estructuras con forma de pozos hexagonales correspondientes a puntos de emergencia de dislocaciones. En la figura 4.7 se

muestran las imágenes de topografía (parte a) y de CL (parte b) de uno de estos pozos. Se puede observar, claramente, una morfología hexagonal relacionada con la estructura de este material y cómo la emisión de CL no es homogénea en el entorno del pozo. En la figura 4.7 (b) se encuentran marcadas las posiciones sobre las que se han realizado los espectros de CL.

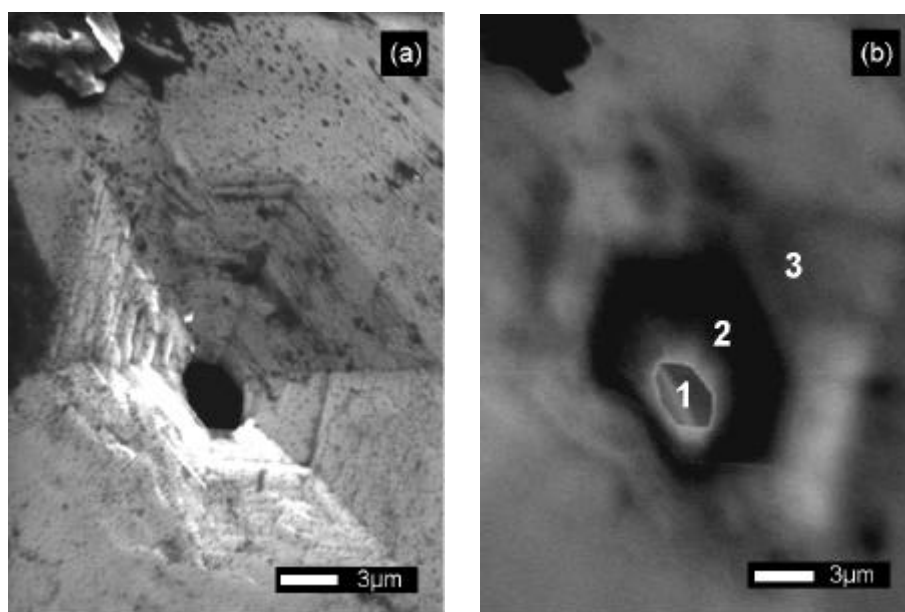


Figura 4.7. Imágenes de topografía (a) y CL (b) del punto de emergencia de una dislocación presente en la superficie  $+c$  de un monocristal obtenido por el método del flujo alcalino. Los números en (b) indican las posiciones en las que se han tomado los espectros de CL presentados en la figura 4.8.

Los espectros de CL obtenidos a temperatura ambiente sobre las posiciones marcadas en la fig. 4.7 (b) se presentan en la figura 4.8 normalizados a la unidad. Se puede observar un desplazamiento de las emisiones del borde de banda hacia menores energías a medida que nos aproximamos al centro del pozo, pasando el máximo desde 3.25 eV en la posición 3 hasta 3.14 eV en la posición 1. Además, puede apreciarse que la intensidad relativa de la banda de niveles profundos varía de una zona a otra, disminuyendo a medida que nos alejamos del pozo.



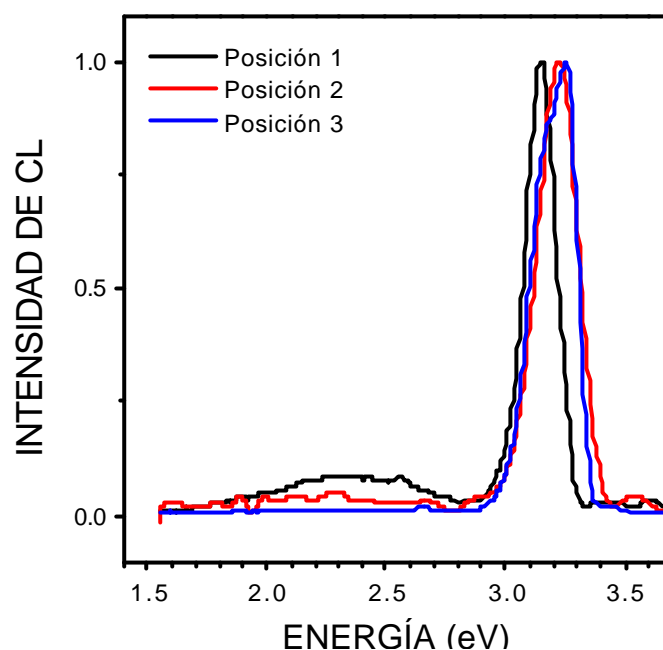


Figura 4.8. Espectros de CL normalizados a la unidad adquiridos a temperatura ambiente sobre las posiciones marcadas en la figura 4.7 (b).

- Discusión de resultados

Como se muestra en las figuras 4.2 y 4.3, la distribución espectral de la luminiscencia depende tanto del método de crecimiento como de la cara cristalina expuesta al haz de electrones, aunque este segundo factor influye en menor medida. Los dos conjuntos de monocristales presentan dos bandas de emisión principales, una banda ultravioleta y otra verde – naranja. La primera de ellas, que se encuentra centrada en torno a 3.3 – 3.4 eV, corresponde a las emisiones del borde de banda e incluye los picos de recombinación excitónica y las transiciones relacionadas con los niveles de defectos poco profundos.

La catodoluminiscencia en estado estacionario de los dos tipos de monocristales investigados en este trabajo se ha estudiado previamente. En los monocristales obtenidos por el método hidrotérmico similares a los utilizados por nosotros, Sekiguchi y col.<sup>42</sup> efectuaron medidas de catodoluminiscencia a temperatura ambiente sobre las diferentes caras cristalinas de las muestras. Los espectros que realizaron presentan las mismas bandas de emisión que hemos encontrado en este trabajo, sin embargo, existen algunas diferencias en cuanto a la intensidad relativa de las emisiones. En el caso de los monocristales

obtenidos en flujo alcalino, en los trabajos de Sekiguchi y col.<sup>43, 105</sup> podemos encontrar los espectros de CL a temperatura ambiente realizados sobre las caras +c y -c, las diferencias más significativas las hallaron en la banda de niveles profundos, sin embargo, en los espectros que mostramos en la figura 4.2 (b) no se pueden apreciar tales diferencias y son las emisiones del borde de banda las que presentan las diferencias más importantes. Además, en el presente trabajo se ha podido analizar también el comportamiento de la luminiscencia en las caras no polares. Por otra parte, gracias a las propias morfologías que presentan las muestras analizadas, ha sido posible realizar una comparación entre los espectros adquiridos en caras idénticas de los dos tipos de monocristales.

Como ya hemos mencionado, la primera diferencia que encontramos en los espectros se refiere a la emisión de 3.2 – 3.3 eV. Este pico se encuentra desplazado hacia menores energías y es más intenso en las muestras obtenidas en flujo alcalino. Sakagami y col.<sup>106</sup> midieron la densidad de dislocaciones en monocristales obtenidos por el método hidrotérmico tras someter a las muestras a ataque químico, los resultados mostraron que este tipo de cristales crece casi libre de dislocaciones con un valor de la densidad inferior a  $10^{-3} \text{ cm}^{-2}$ . Por tanto, parece plausible que la componente de menor energía de la emisión del borde de banda que se observa en los cristales crecidos por flujo alcalino, y que no aparece en los cristales HTT, esté relacionada con las dislocaciones o defectos asociados a las mismas. De hecho, para la mayoría de los compuestos II – VI las bandas asociadas a dislocaciones aparecen cerca del pico de emisión del borde de banda. Este es el caso de las bandas Y y S en el ZnSe mencionadas en el capítulo anterior y también lo que ocurre en CdTe, en el que esta emisión aparece a 0.13 eV del borde de banda, y en ZnTe, cuya banda Y se encuentra a una distancia de 0.21 eV de la transición fundamental<sup>107</sup>. La presencia de esta banda asociada a dislocaciones puede provocar los dos efectos mencionados anteriormente, el incremento de la intensidad del pico de emisión del borde de banda y el desplazamiento hacia menores energías.

Estos efectos son precisamente los que se observan en los espectros de CL tomados en las cercanías del punto de emergencia de una dislocación (fig. 4.8) lo que apoya la idea de que son debidos a las dislocaciones o a los defectos asociados a las mismas. En la parte exterior al pozo que se muestra en la figura 4.7, el máximo de la emisión se encuentra

aproximadamente en 3.2 eV, valor que corresponde al intervalo de energía prohibida de este material a temperatura ambiente, mientras que en la parte interna el pico está en 3.1 eV. Algunos trabajos realizados sobre material sinterizado <sup>108</sup> y monocristales <sup>109</sup> de ZnO sometidos a daño mecánico muestran un desplazamiento de la emisión del borde de banda en los espectros de CL similar al encontrado en nuestro caso. Por otra parte, en otros estudios de CL recientes realizados sobre películas epitaxiales de ZnO obtenidas por PLD se ha atribuido esta última banda a algún tipo de defecto todavía sin identificar <sup>110</sup>. Por tanto, parece claro que esta nueva emisión de 3.1 eV está relacionada bien con la existencia de dislocaciones o bien con algún defecto asociado a dichas dislocaciones.

Los espectros adquiridos con resolución temporal también muestran diferencias importantes entre ambos monocristales en la zona del espectro de mayor energía. En el caso de la muestra HTT (fig. 4.5), la atenuación de la intensidad del borde de banda es muy rápida. Este hecho está de acuerdo con los valores pequeños que se encuentran en la literatura para el tiempo de vida de este tipo de emisión. Como ya hemos mencionado anteriormente, las medidas de fotoluminiscencia realizadas por Sheriff y col. <sup>91</sup> sobre monocristales de ZnO crecidos por SPVT muestran que estos tiempos son inferiores a los nanosegundos. En los espectros adquiridos con tiempos de retardo largos (por encima de 1  $\mu$ s) en las muestras HTT, no se aprecia ni siquiera un pico residual en esta posición. Sin embargo, los cristales crecidos por el método de flujo alcalino, que tienen una densidad de dislocaciones mayor <sup>43</sup>, muestran una banda que se define de forma clara en esta región, incluso en los espectros adquiridos para tiempos tan largos como 10  $\mu$ s (fig. 4.4). Este tiempo de vida tan largo no es compatible con las transiciones rápida banda – banda o las asociadas a niveles poco profundos, lo que corrobora nuestra hipótesis de que las componentes cercanas al borde de banda están relacionadas con dislocaciones o el entorno de las mismas que estarían actuando como trampas muy eficientes dando lugar al comportamiento temporal observado.

Por otra parte, los espectros de CL, tanto en estado estacionario como en función del tiempo, muestran también diferencias en la emisión de niveles profundos de los distintos tipos de muestras. Como se ha mencionado anteriormente, la zona de menor energía de los espectros consta, en todos los casos, de una banda muy ancha e intensa cuyo

máximo se encuentra en torno a 2.3 – 2.4 eV. Esta banda es el resultado de la convolución de varias componentes entre las que se incluyen las conocidas banda verde y banda naranja del ZnO de las que hablábamos al inicio de este capítulo. Como ocurre con la emisión en el rango ultravioleta, las diferencias más significativas entre los espectros de las distintas muestras se deben a las condiciones de crecimiento, aunque existen también algunas diferencias que se pueden atribuir al tipo de cara que se encuentra expuesto al haz de electrones.

Los resultados obtenidos muestran que la banda naranja es, en comparación con la verde, más intensa en las muestras crecidas por el método hidrotérmico [fig. 4.3 (a)]. Esta banda suele atribuirse a una transición entre un donador poco profundo desconocido y un aceptor profundo asociado a la impureza de Li<sup>98, 99</sup>. Esta teoría está de acuerdo con el hecho de que en las muestras obtenidas por el método hidrotérmico se produce la incorporación de Li durante el crecimiento. Como ya se mencionó en el apartado 2.1.2 de este trabajo, en el crisol en el que se fabrican los monocristales, se introduce una solución acuosa de KOH y LiOH, por lo que esta última puede actuar como fuente de impurezas de Li.

Aunque los espectros adquiridos en estado estacionario en los monocristales HTT muestran un desplazamiento de la banda de niveles profundos hacia menores energías en comparación con los espectros tomados en los monocristales crecidos por flujo alcalino, este desplazamiento es más claro en los espectros realizados con resolución temporal. Este hecho se debe a que la banda naranja posee un tiempo de vida mucho más largo que la banda verde, como demuestran los trabajos de fotoluminiscencia realizados sobre cristales de ZnO dopados con Cu<sup>111</sup> y sobre películas delgadas del mismo material obtenidas por pulverización catódica<sup>112</sup>. Las variaciones de la intensidad total de CL con el tiempo obtenidas en las muestras HTT [fig. 4.6 (b)] presentan tiempos de vida que varían entre 1 y 60 ms dependiendo de la cara que se estudie. Sin embargo, en el caso de los monocristales obtenidos por flujo alcalino [fig. 4.6 (a)] se dan dos comportamientos distintos. Existe una emisión cuyo tiempo de vida varía entre los 300 y los 700  $\mu$ s y otra componente con valores de  $\tau$  similares a los de las muestras HTT (1 – 70 ms), de manera que sólo en los espectros adquiridos con tiempos de retardo largos es posible apreciar la banda de menor

energía. Por tanto, puede afirmarse que la componente más rápida corresponde a la banda de 2.4 eV, mientras que la segunda corresponde a la de 2.0 eV. La dispersión que se obtiene en los valores de los tiempos de vida en ZnO se ha atribuido en otros trabajos a diferencias en el contenido de impurezas o en la configuración de los defectos responsables de las emisiones <sup>111</sup>.

En cuanto a la dependencia del espectro de CL con la cara cristalina expuesta al haz de electrones, conviene recordar que esta influencia es menos acusada que la del método de crecimiento. Esto es así ya que para los valores del potencial acelerador de electrones utilizados en este trabajo (20 keV) el rango de penetración del haz en el ZnO es de 2.74  $\mu\text{m}$ , por tanto la señal de CL que se recoge proviene de la zona comprendida entre la superficie del material y, aproximadamente, unas 2  $\mu\text{m}$  por debajo de ella. En esta zona habrá influencia no sólo de la estructura de defectos propia de la cara cristalina que forme la superficie, sino también de los defectos que existan en el interior del cristal. No obstante, existen algunas diferencias que merece la pena señalar.

En el caso de las muestras obtenidas por el método hidrotérmico, en las caras polares, especialmente la formada por átomos de Zn, la banda verde – naranja es intensa y se encuentra desplazada hacia menores energías. La luminiscencia de los planos de O (-c y +p) es de menor intensidad, probablemente debido a la incorporación de centros no radiativos en los mismos <sup>42</sup>. Además, sólo los planos basales muestran emisión del borde de banda, aunque relativamente débil. La ausencia de esta emisión del borde de banda en la cara m puede deberse a la competencia con transiciones que involucren niveles en la región de 2.3 eV. En los planos prismáticos de las muestras HTT, no se observa la banda naranja en el espectro adquirido en estado estacionario [fig. 4.2 (a)], lo que sugiere que la polaridad del plano tiene una influencia importante en la incorporación de Li durante el proceso de crecimiento. Esta influencia se puede explicar atendiendo al modelo de crecimiento del ZnO propuesto por Wang y col. <sup>113</sup> según el cual las unidades de crecimiento están constituidas por tetraedros de  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ . La polaridad de la cara determinaría si el tetraedro se incorpora en la superficie a través de su triángulo basal, que tiene carga negativa, o a través de su vértice superior, que tiene carga positiva. De este modo, las superficies terminadas en Zn o en O se formarían de distinta manera, dando lugar a la

aparición de diferentes tipos de defectos o a que el proceso de incorporación de impurezas tenga distinta eficiencia, lo que afectaría significativamente al espectro de CL.

En los monocristales obtenidos por flujo alcalino, la luminiscencia en los planos prismáticos está dominada por la emisión de 3.1 eV [fig. 4.2 (b)], lo que indica una mayor contribución relativa de las dislocaciones al espectro de CL. Por el contrario, en los espectros realizados sobre los planos polares es la banda asociada a los niveles profundos la que domina, como ocurre en el monocristal HTT, aunque, en este caso, la componente más intensa corresponde a la banda verde lo que indica que la incorporación de Li es menos eficiente en estas muestras.

#### **4.2 Propiedades de recombinación electrónica superficial en monocristales de ZnO.**

Con el fin de obtener información sobre las propiedades de recombinación electrónica en la superficie de las muestras de ZnO monocristalino, se ha utilizado la técnica de espectroscopía túnel de barrido para caracterizar dichas muestras. Los resultados de CL que se describen en el apartado anterior han mostrado que existen diferencias en la estructura de defectos y en el contenido de impurezas de cada una de las caras cristalinas. La microscopía y espectroscopía túnel se presentan como unas técnicas adecuadas para este estudio puesto que la información que se obtiene con ellas proviene de una zona que abarca las primeras capas atómicas de la muestra, lo que permite ampliar el estudio de la influencia del tipo de cara cristalina en la estructura de defectos de los monocristales de ZnO. De nuevo, se han estudiado las distintas caras de los dos tipos de monocristal y se relacionan los resultados obtenidos con la morfología y los tipos de defectos que pueden aparecer en cada una de las superficies.

- Resultados

Las imágenes de topografía adquiridas en el STM en el modo de corriente constante revelan diferencias notorias entre las caras y entre los diferentes tipos de muestra. En las caras basales  $-c$  (polares) de los cristales obtenidos por flujo alcalino, estas imágenes muestran una estructura de terrazas con escalones cuya altura media aproximada

es de 17 nm (fig. 4.9). La aparición de esta estructura escalonada queda reflejada, también, en las imágenes de topografía adquiridas en el microscopio electrónico de barrido que se presentan en la figura 4.10, en este caso, sin embargo, no es posible obtener la altura de los escalones debido a que la señal de electrones secundarios no permite realizar medidas cuantitativas en la dirección perpendicular al plano de la muestra. Además, debido a la limitación en la resolución lateral alcanzable en el SEM, sólo se observan las terrazas y escalones de mayor tamaño, dentro de ellos pueden apreciarse pequeñas rugosidades que corresponderían a la estructura definida que se observa con el STM.

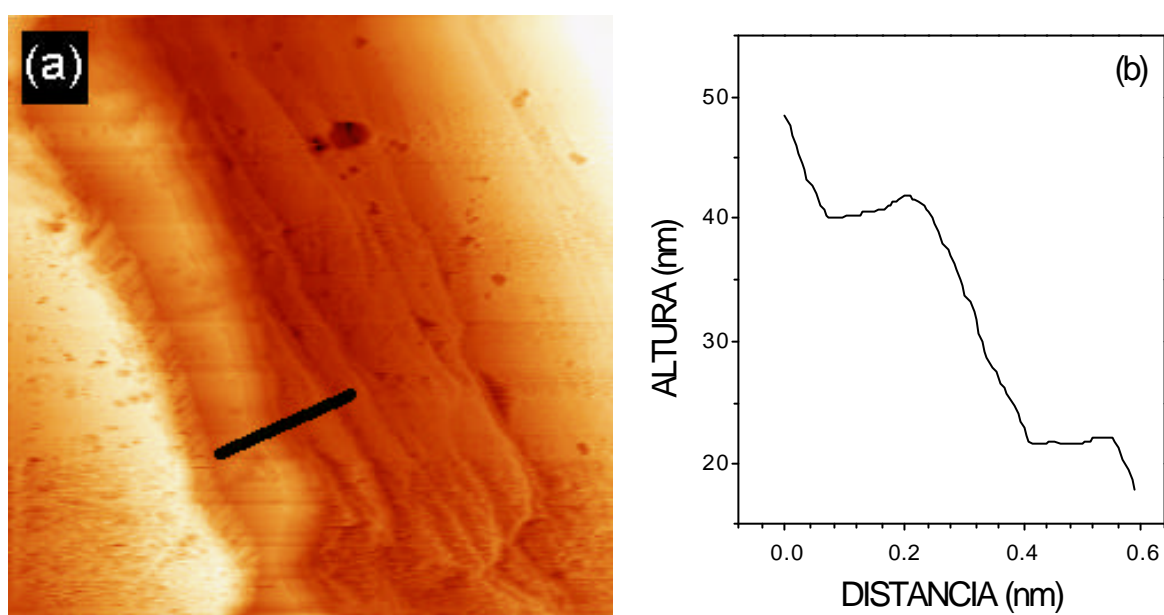


Figura 4.9. (a) Imagen de topografía de STM de  $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$  adquirida sobre la cara  $-c$  de un monocristal obtenido por flujo alcalino.  $V_t = -1.7 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.45 \text{ nA}$  y (b) perfil de alturas correspondiente a la línea negra marcada en la parte (a).

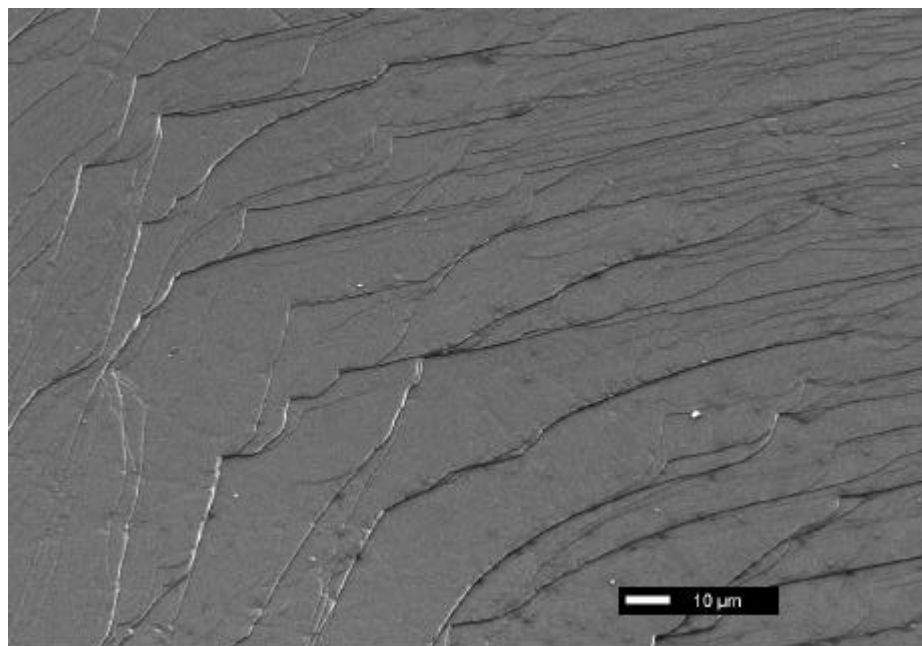


Figura 4.10. Imagen de topografía de SEM adquirida sobre la cara  $-c$  de un monocristal obtenido por flujo alcalino.

En las imágenes de las superficies no polares de este conjunto de muestras (caras  $m$   $[10\bar{1}0]$ ) no se aprecia la estructura escalonada. En su lugar, aparecen, dispersos sobre la superficie, algunos agujeros alargados con una profundidad de 2 – 3 nm así como pequeñas protuberancias de iguales dimensiones, el resto de la superficie es bastante plana. De hecho, en las imágenes de topografía realizadas con el SEM no se observa ninguna característica apreciable, obteniéndose imágenes sin ningún tipo de contraste excepto en los bordes del cristal en donde sí es posible observar algunos escalones y terrazas bien definidos. La figura 4.11 (a) muestra una imagen de topografía realizada con el STM sobre una de estas caras y en la parte (b) se representa el perfil de alturas correspondiente a la línea negra marcada en la imagen en la que se observa uno de los agujeros que hemos mencionado.



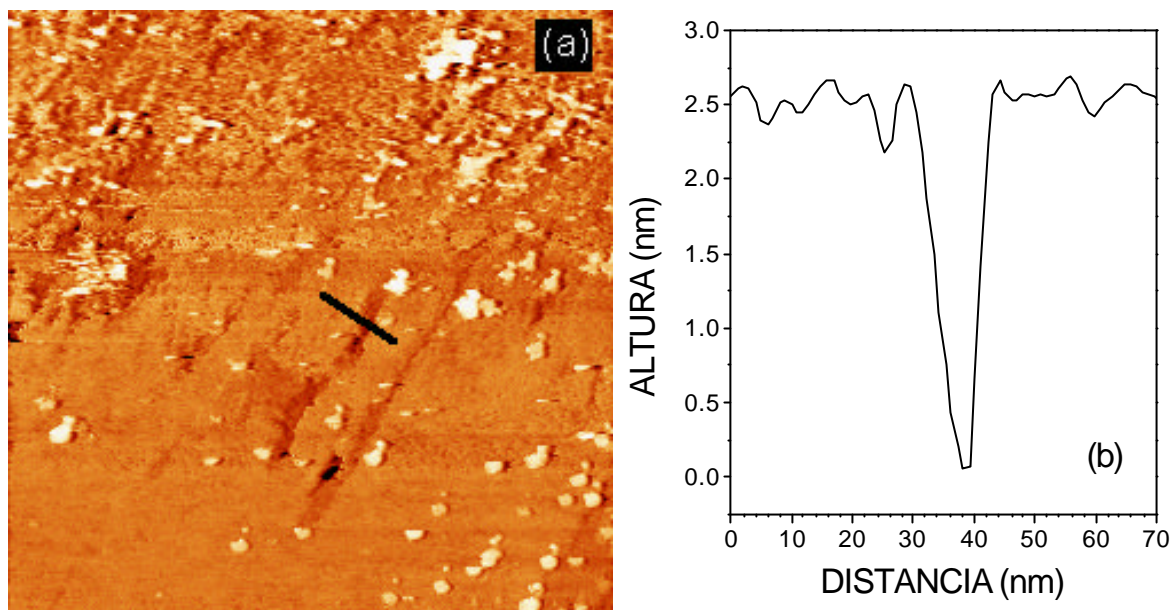


Figura 4.11. (a) Imagen de STM de  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  de la cara m de un cristal obtenido por flujo alcalino.  $V_t=2.2 \text{ V}$ ,  $I_t=0.3 \text{ nA}$ . (b) Perfil de alturas correspondiente a la línea negra marcada en la parte (a).

En las muestras obtenidas por el método hidrotérmico, la morfología de la superficie de las distintas caras difiere de las observadas en los monocristales obtenidos por flujo alcalino. Las caras basales y piramidales son bastante planas, si se comparan con las de las otras muestras, aunque en algunas zonas de la cara p pueden observarse, mediante STM, series de surcos con alturas de 2 – 3 nm (fig. 4.12). Por el contrario, las caras m presentan una superficie muy rugosa en la que no se observan estructuras definidas (fig. 4.13). Como ocurre en las caras m de los cristales crecidos por flujo alcalino, las imágenes de topografía en el SEM de estas muestras no presentan ningún contraste debido a la falta de resolución del SEM para visualizar estas estructuras.

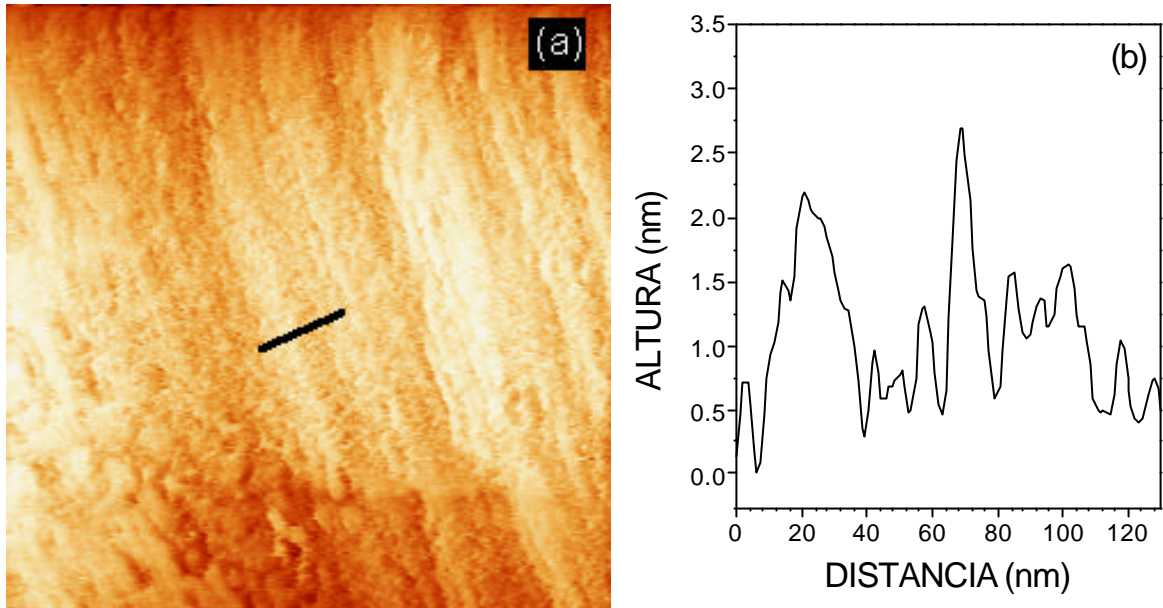


Figura 4.12. (a) Imagen de STM de  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  de la cara p de un cristal HTT.  $V_t = -2 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.5 \text{ nA}$ . (b) Perfil de alturas correspondiente a la línea negra marcada en la parte (a).

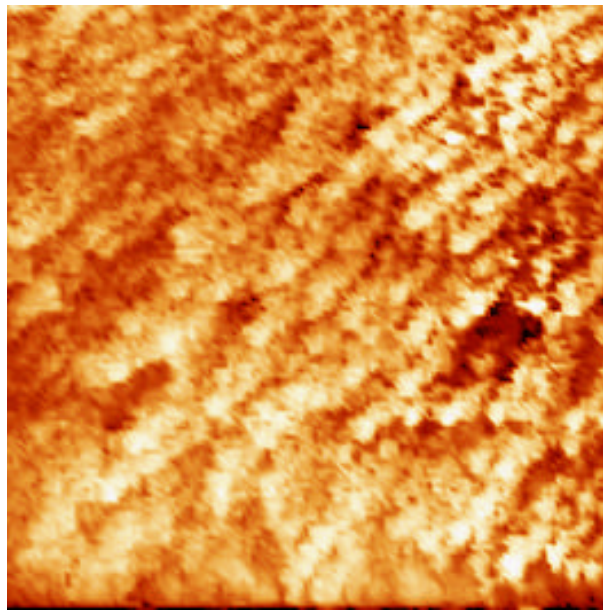


Figura 4.13. Imagen de STM de  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  de la cara m de un cristal HTT.  $V_t = -1.8 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.2 \text{ nA}$ .

Se han utilizado las imágenes de corriente túnel que se adquieren mediante la técnica de CITS en el microscopio túnel de barrido para obtener los espectros de conductancia diferencial normalizada de las distintas caras de los dos tipos de monocristal. Con esta técnica es posible obtener estas curvas  $I - V$  en zonas localizadas de la superficie.

Los resultados que se muestran a continuación son característicos de cada cara cristalina estudiada y no se han encontrado diferencias notables en los espectros realizados en zonas distintas de la misma superficie. Como vimos en el apartado anterior, en los espectros de catodoluminiscencia se apreciaban diferentes emisiones según cual fuera el tipo de plano expuesto al haz de electrones. Estas diferencias están asociadas a diferencias en la estructura de defectos y, como era de esperar, se reflejan también en las curvas de conductancia de las distintas caras. Sin embargo, en las medidas que se presentan a continuación no se ha encontrado influencia del modo de crecimiento de las muestras en el comportamiento electrónico superficial. Por otra parte, tampoco los rasgos topográficos presentes en cada una de las caras (escalones, surcos o protuberancias) tienen una influencia sistemática en los espectros. Éstos parecen depender únicamente del tipo de átomos en los que termina la cara cristalina analizada.

Para el caso de los planos basales, se han analizado tanto los planos formados por átomos de Zn como los formados por átomos de O. En los cristales crecidos en flujo alcalino, estas caras se pueden diferenciar gracias a la topografía que presenta la superficie, según Sekiguchi y col.<sup>105</sup>, la superficie +c es rugosa debido a que se encuentra expuesta al flujo, mientras que la -c es bastante plana y presenta escalones. En el caso de las muestras HTT, la propia forma del cristal permite distinguir el tipo de cara que se analiza, como mostrábamos en la figura 4.1.

El espectro de conductancia diferencial normalizada típico de la cara [0001] se muestra en la figura 4.14. Las curvas revelan la existencia de un intervalo de energías prohibidas en superficie más estrecho que el característico del material masivo, este intervalo corresponde a la región de voltaje túnel aplicado en la que no se detecta corriente. Los valores obtenidos varían entre los 0.4 y los 0.8 eV y el comportamiento es el de un semiconductor intrínseco, ya que la curva es simétrica respecto al punto de voltaje nulo (posición equivalente a la del nivel de Fermi).

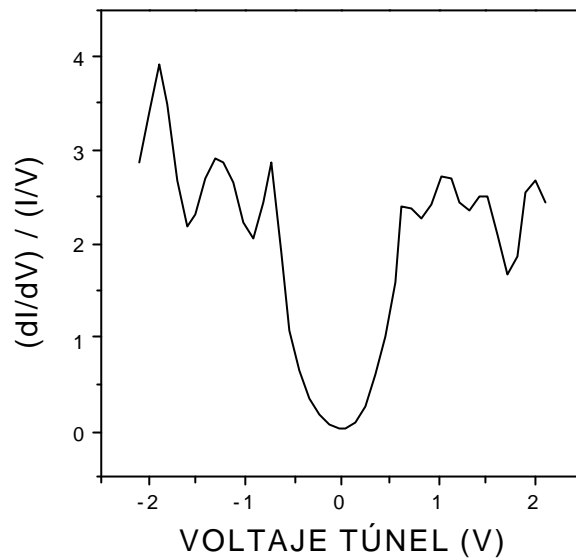


Figura 4.14. Espectro de conductancia adquirido sobre una cara  $-c$ .

El comportamiento de las caras  $+c$ , que están formadas por Zn y pueden tener, por tanto, una estructura de defectos distinta, es diferente. Los espectros de conductancia adquiridos sobre ellas presentan un intervalo de energías prohibidas ligeramente mayor (alrededor de 1 eV) que el obtenido en los planos  $[000\bar{1}]$  y, en general, un comportamiento tipo n que se detecta por la asimetría de las curvas respecto a la posición del nivel de Fermi (fig. 4.15). Sin embargo, el tipo de conductividad no es uniforme en toda la cara. En los espectros realizados sobre pequeños agujeros o escalones presentes en esta superficie se puede observar que la conductividad es tipo p.

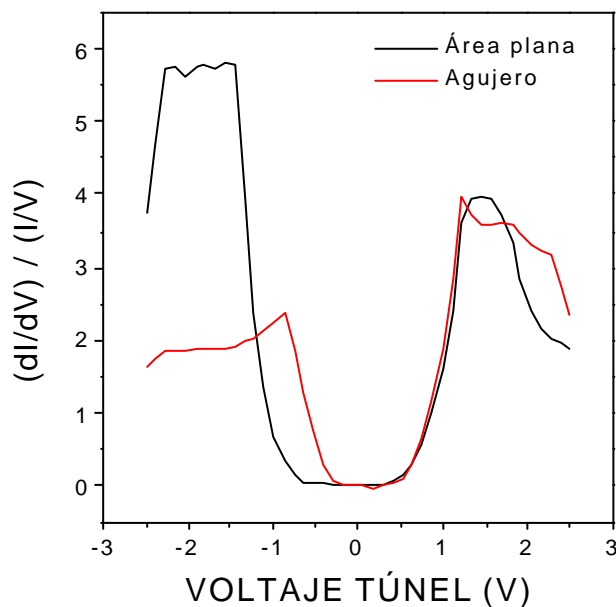


Figura 4.15. Espectros de conductancia realizados sobre una zona plana (línea negra) y un pequeño agujero (línea roja) de una cara  $+c$ .

En las caras *m*, planos no polares [10 $\bar{1}$ 0], de ambos tipos de monocristal, los resultados son similares, a pesar de que las imágenes de topografía obtenidas con el STM en los dos cristales presentan una morfología distinta. En ambos casos, los intervalos de energía prohibida que se obtienen de los espectros son del orden de 1 eV o algo menores, además, el tipo de conductividad superficial es *p* o intrínseca, como se puede observar en la curva representada en la figura 4.16.

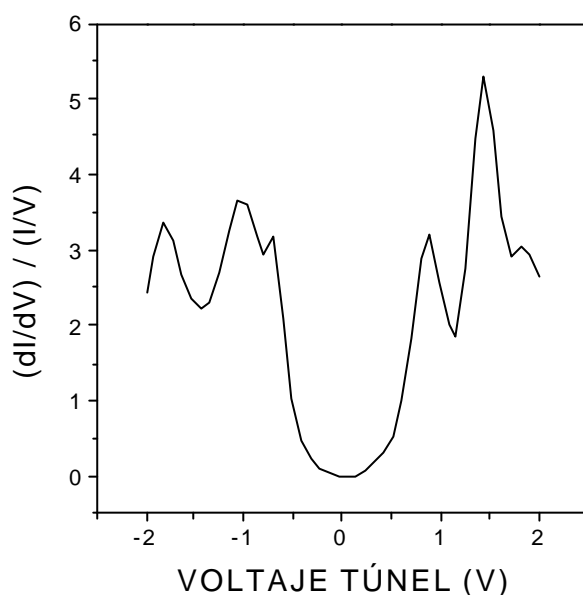


Figura 4.16. Espectro de conductancia realizado sobre una cara *m*.

Finalmente, las curvas adquiridas en distintas posiciones de las caras *p* revelan una conductividad tipo *n* o intrínseca. Sin embargo, las medidas de la zanja de energías prohibidas presentan una gran dispersión, se obtienen valores que varían desde los 0.8 eV hasta cifras cercanas a las que presenta el material masivo.

- Discusión de resultados

Las imágenes de STM que se muestran en esta memoria permiten apreciar las diferentes características morfológicas que aparecen en cada una de las superficies. Como se ha descrito en el capítulo de técnicas experimentales, el sistema de STM funciona en el interior de una cámara que posee un vacío del orden de  $10^{-6}$  Torr y no en ultra alto vacío por lo que normalmente no se obtienen imágenes con resolución atómica. El objetivo de

las medidas de STM y STS del presente trabajo, sin embargo, no es el análisis de la distribución atómica de las distintas caras sino realizar un estudio de su comportamiento electrónico local, comparando unas superficies con otras, así como las distintas regiones de un mismo plano y su posible relación con características morfológicas locales. En cualquier caso, en los semiconductores que poseen un intervalo de energías prohibidas ancho y baja conductividad superficial, como ocurre en el ZnO, el elevado campo eléctrico que existe debajo de la punta túnel altera el potencial local en superficie, de manera que se forma una pequeña zona de carga espacial bajo la punta. El tamaño de esta zona de carga espacial condiciona la resolución lateral que es posible alcanzar en las imágenes adquiridas con el STM lo que impide, en muchas ocasiones, observar la estructura atómica de este tipo de superficies incluso en condiciones de ultra alto vacío <sup>114</sup>. En realidad, sólo conocemos un trabajo realizado por Parker y col. <sup>115</sup> en el que se haya logrado observar la estructura atómica de dos de las caras cristalinas del ZnO.

Por otra parte, las medidas de espectroscopia túnel que se exponen en la presente memoria, realizadas en alto vacío, son representativas de lo que ocurre en la superficie del material. Rohrer y Bonnell <sup>114</sup> investigaron superficies de ZnO policristalino en muestras obtenidas por sinterizado a las que se le añadían distintos óxidos y se les sometía a diferentes procesos de recocido, en su trabajo se demuestra que la espectroscopía túnel es adecuada para detectar los cambios en la superficie provocados por la segregación de impurezas o la adsorción de gases. En particular, encontraron un fuerte comportamiento rectificante en las curvas I – V adquiridas en aire debido a la adsorción de agua, este comportamiento desaparecía al realizar las medidas en alto vacío. Los resultados que mostramos aquí no presentan en ningún caso este tipo de curvas rectificantes por lo que podemos afirmar que en ellos queda reflejado el comportamiento electrónico real de las superficies analizadas.

En relación con la morfología de las caras estudiadas, podemos observar que la cara –c presenta una sucesión de escalones y terrazas que se aprecia tanto en las imágenes de STM como en las de SEM [figs. 4.9 y 4.10]. Esta morfología se ha observado en trabajos anteriores <sup>115, 116</sup> realizados sobre esta misma superficie y utilizando un STM en ultra alto vacío, en ellos se sugiere la posibilidad de que la superficie adopte esta configuración para

que se minimice el número de enlaces sin saturar. La estructura que se ha observado en las imágenes del presente trabajo correspondería, por tanto, a la forma más estable de la superficie, es decir, aquella que minimiza la energía.

En el caso de las caras *m* [figs. 4.11 (a) y 4.13], la morfología difiere de un tipo de muestra a otra, este hecho puede deberse a que en cada uno de los métodos de crecimiento los cristales se forman de manera distinta. Como hemos visto, las muestras HTT crecen a partir de tetraedros de  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$  que se van colocando sobre las superficies <sup>113</sup>, sin embargo, según los estudios realizados por Yamame y col. <sup>117</sup> sobre monocristales de GaN obtenidos por un procedimiento de flujo alcalino similar al utilizado para crecer nuestras muestras de ZnO, el crecimiento se produce por la nucleación sucesiva de capas en los bordes de los cristales. Estas diferencias en la formación de las muestras podría dar lugar a una morfología diferente en las superficies no polares. Respecto a las superficies *p* [fig. 4.12 (a)], la existencia de los surcos y crestas que se observan mediante STM podría, también, atribuirse a la forma en la que crece el monocristal a partir de la semilla.

Por otra parte, las curvas de conductancia diferencial normalizada muestran, claramente, diferencias en las propiedades de recombinación superficial de cada una de las caras, tanto en el tipo de conductividad en superficie como en los valores del intervalo de energías prohibidas que, además, no coinciden con lo que se observa con otras técnicas en el interior del material masivo. Sin embargo, ni el tipo de crecimiento ni la topografía de la superficie parecen influir de forma significativa en los espectros obtenidos, es el carácter polar o no polar de la cara y el tipo de átomos que forman las mismas los que marcan el tipo de comportamiento que se observa.

La espectroscopía en el STM se ha utilizado en varias ocasiones para caracterizar tanto material sinterizado <sup>114, 118, 119, 120</sup> como monocristales <sup>121</sup> de ZnO. Sin embargo, en ninguno de estos trabajos se ha realizado un estudio sistemático de las variaciones de las curvas de conductancia diferencial normalizada en función del tipo de cara que se estudia, de hecho, no existen trabajos referentes a las propiedades de recombinación superficial medidas mediante STM en las caras *m* y *p* del ZnO.

Una de las razones que explicaría las distintas curvas de conductancia diferencial normalizada obtenidas en cada caso así como las diferencias respecto al material masivo puede ser la aparición de diferentes doblados de bandas en las superficies del ZnO. En materiales con intervalos de energías prohibidas anchos y una concentración de portadores de carga pequeña, como es el caso que nos ocupa, la aparición de defectos en la superficie puede dar lugar a que las bandas se doblen y aparezcan situaciones diferentes según sea el tipo de defecto presente y cual sea la posición del nivel de Fermi <sup>122</sup>. Los estados electrónicos superficiales producen una carga en superficie que se ha de compensar para poder mantener la condición de neutralidad de manera que el sistema sea energéticamente estable.

Veamos lo que ocurre en el caso de un semiconductor tipo n como el ZnO. Si los defectos en superficie son aceptores, la carga en superficie es negativa por lo que en el interior del material aparecerá una zona de carga espacial positiva. Para compensar esta carga, debe aparecer una carga positiva en el material, esto se produce si las bandas se doblan hacia arriba con el fin de que el nivel aceptor cruce el nivel de Fermi. De esta forma se producen dos efectos, decrece el número de aceptores cargados y, al mismo tiempo, se consigue separar de  $E_F$  el nivel de los estados donadores del material masivo por lo que éstos se vacían de electrones y se forma una capa de carga espacial positiva de centros donores ionizados. Además, los electrones libres de la banda de conducción se alejan de la superficie y su densidad baja respecto a la del material masivo. Este tipo de capa de carga espacial se conoce como capa de empobrecimiento [fig. 4.17 (a)] y produce efectos como los que hemos visto, el nivel de Fermi se desplaza dando lugar a un comportamiento intrínseco en vez de el tipo n característico del material masivo. Si la concentración de estos aceptores es muy elevada, el doblado hacia arriba será mayor,  $E_F$  se desplazará más pudiendo pasar por debajo del nivel de energía intrínseco. En este caso, el material en superficie tendrá un comportamiento tipo p y se obtendrá una capa de inversión [fig. 4.17 (b)]. Finalmente, si lo que se tiene en superficie son donadores, se producirá una carga superficial positiva, las bandas se doblarán hacia abajo para conseguir una carga negativa en el interior del semiconductor. Por tanto, los electrones libres de la banda de conducción se acumularán por debajo de la superficie lo que dará lugar a una capa de acumulación de carga [fig. 4.17 (c)]. En este último caso puede incluso ocurrir, si el doblado es suficiente,



que el nivel de Fermi pase por encima del borde de la banda de conducción, dando lugar a un estado de semiconductor degenerado.

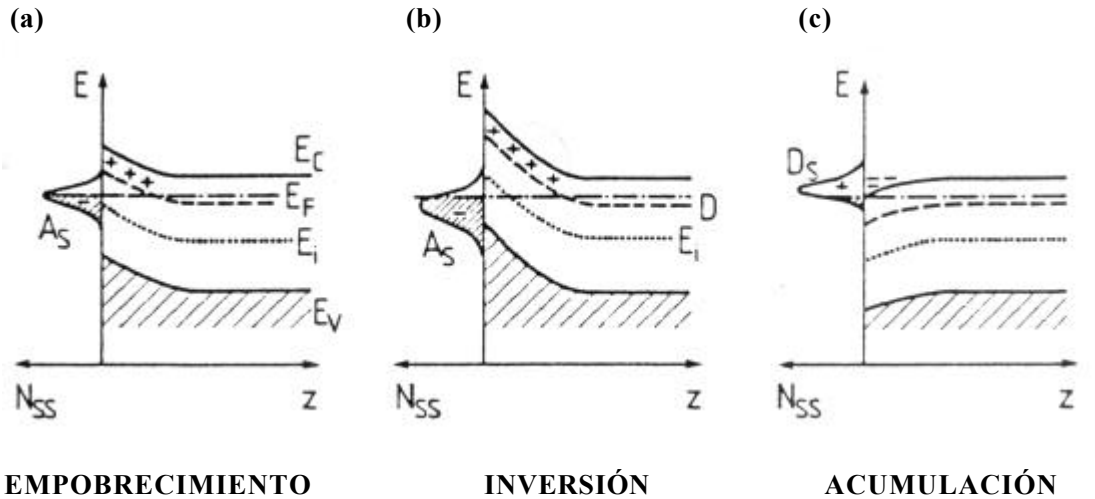


Figura 4.17. Esquema del doblado de las bandas de energía de un semiconductor tipo n en situación de (a) empobrecimiento, (b) inversión y (c) acumulación donde  $E_C$  y  $E_V$  son los bordes de las bandas de conducción y de valencia,  $E_F$  el nivel de Fermi y  $E_i$  el nivel de energía intrínseco.  $D$  indica el nivel energético de los donores en el masivo,  $A_S$  y  $D_S$  son los aceptores y donores superficiales, respectivamente.

Los resultados que se presentan en este trabajo pueden explicarse atendiendo a este efecto ya que en las diferentes caras se forman distintos centros ligados a impurezas y defectos, bien aceptores o donadores, que dan lugar a las diferencias en el tipo de conductividad observado. El valor del intervalo de energías prohibidas se reduce respecto al del material masivo debido a la aparición de estos estados superficiales.

En las superficies  $-c$ , formadas por átomos de O, se observan valores del intervalo de energías prohibidas en la superficie que varían entre 0.4 y 0.8 eV y el comportamiento es intrínseco (fig. 4.13). Sin embargo, la otra superficie basal con carácter polar (formada por átomos de Zn) presenta una zanja de energías prohibidas ligeramente mayor y un comportamiento tipo n (fig. 4.14). Este tipo de comportamiento ha sido observado por otros autores, Thibado y col.<sup>121</sup> realizaron un estudio experimental y teórico de los espectros de túnel adquiridos en condiciones de ultra alto vacío en ambas caras basales de monocristales de ZnO, sin embargo, no estudiaron las caras m y p que si se han analizado en el presente trabajo de investigación. Las curvas I – V que obtuvieron muestran la

ausencia de corriente túnel en un rango amplio de voltaje aplicado, es decir, intervalos de energías prohibidas en superficie elevados. En el caso de las superficies formadas por Zn, este rango correspondía a la región entre  $-3$  y  $1.6$  V, pero cambiaba a valores más pequeños cuando los espectros se adquirían cerca o dentro de las mesetas que se observaban en las imágenes de topografía. Los espectros realizados en las superficies de O presentaban un rango con ausencia de corriente más pequeño, así como otras diferencias que se atribuían a cambios en las propiedades electrónicas locales de la superficie. Los autores del trabajo no discuten el tipo de conducción obtenido en cada caso, pero sus datos indican un resultado similar al observado en el presente trabajo, las superficies de O presentan un comportamiento intrínseco con intervalos de energías prohibidas en superficie estrechos y las de Zn un comportamiento tipo n con una zanja de energías prohibidas más ancha. La situación en estas dos superficies será, por tanto, diferente. En los planos  $-c$ , existirán niveles aceptores con una concentración alta, lo que da lugar a una capa de empobrecimiento y al comportamiento intrínseco. Sin embargo, en las caras  $+c$ , existirán estados en superficie que pueden provocar la disminución de la zanja de energías prohibidas respecto al valor en el material masivo, pero en una concentración insuficiente para que se forme dicha capa de empobrecimiento.

En cuanto a la discrepancia en los valores del intervalo de energías prohibidas encontrados en nuestro caso y los obtenidos por Thibado y col.<sup>121</sup> hay que tener en cuenta que los cálculos realizados por estos autores se efectuaron a partir de gráficos en los que se representa la corriente túnel frente al voltaje aplicado en escala logarítmica, en nuestro caso, ya hemos mencionado que las medidas de este intervalo se realizan a partir del espectro de conductancia diferencial normalizada. Esta medida permite descartar efectos producidos por la diferencia en la distancia punta – muestra al variar el voltaje túnel por lo que resulta más fiable. En cualquier caso, parece que los resultados obtenidos en el presente trabajo son característicos de este tipo de caras. Si bien los valores del intervalo de energías prohibidas no son exactamente iguales, tanto la comparación de estos valores entre las dos caras como el tipo de conductividad en superficie coinciden con los encontrados en trabajos anteriores.

Por otra parte, el hecho de que exista una diferencia en las medidas de las zanjas de energías prohibidas puede deberse también a que, como ya hemos visto, la concentración de los defectos superficiales, de las impurezas o de las especies adsorbidas varíen según el tipo de cristal y el modo por el que se hayan obtenido dando lugar a un mayor número de niveles aceptores o donadores en la superficie. De esta forma, son más los niveles energéticos vacíos dentro del intervalo de energías prohibidas del masivo a los cuales los electrones procedentes de la punta túnel pueden ir si el voltaje túnel aplicado es positivo, o bien, existen más niveles llenos desde los que pueden salir electrones hacia la punta si el voltaje aplicado es negativo.

Como se ha mencionado anteriormente, los espectros realizados en agujeros o escalones de la superficie +c presentan un comportamiento tipo p, mientras que las áreas planas son tipo n. Debido a que los agujeros y escalones de las superficies se encuentran inclinados respecto a la cara +c, la punta túnel puede interactuar con planos diferentes a los formado por átomos de Zn, de manera que las curvas recogidas no sean representativas de esta superficie. Esta situación es análoga a la que Thibado y col.<sup>121</sup> encontraron en los espectros adquiridos en las proximidades de las mesetas existentes en la superficie +c del ZnO, en estas posiciones, los intervalos de energías prohibidas y el tipo de conductividad superficial variaban respecto a lo que sucedía en las zonas planas. Algunos de los espectros que hemos obtenido sobre los agujeros son similares a los adquiridos sobre las superficies prismáticas (+p) que muestran comportamiento tipo p. Como ya hemos visto, las imágenes de topografía de esta última cara presentan una serie de surcos y crestas que pueden producir diferencias en la orientación local a nivel nanométrico. Si esto es así, puede ocurrir que la punta túnel interactúe con distintos planos atómicos en cada momento, dando lugar a la dispersión que se obtiene en los valores del intervalo de energías prohibidas en este caso y que reflejaría el comportamiento de los diferentes tipos de plano. Por tanto, la situación que se produce en los dos casos, agujeros tipo p en la cara +c y dispersión en las medidas de las caras prismáticas, puede deberse a este efecto.

Por otra parte, ya hemos visto al comienzo de este capítulo que existen trabajos en la literatura que muestran que las superficies de Zn y O presentan diferentes propiedades físicas y químicas<sup>102, 103, 104</sup>, parece claro, entonces, que las propiedades de recombinación

superficial han de ser distintas en cada caso, como muestran las curvas de conductancia diferencial normalizada obtenidas. Algunas de las características espectrales que se observan en monocristales de ZnO en la ref. 121 se explican atendiendo a la existencia de estados dentro de la zanja de energías prohibidas que se asocian a la presencia de defectos puntuales en la superficie y en la región cercana a la superficie. Por tanto, debido a que cada una de las superficies que se han estudiado en el presente trabajo tienen una estructura diferente y están formadas por distintos átomos, se puede afirmar que las diferencias observadas tanto en el tipo de conductividad como en el tamaño de la zanja de energías prohibidas estén provocadas, al menos parcialmente, por las diferencias en la estructura de defectos puntuales y en la concentración de impurezas de cada una de las caras. Además, en otros estudios de espectroscopía túnel previos realizados sobre cerámicas de ZnO, se ha encontrado que los intervalos de energía prohibida en superficie son diferentes en las fronteras de grano y en las regiones lejos de estas fronteras. Rohrer y Bonnell <sup>119</sup> realizaron estudios de espectroscopía túnel en ultra alto vacío sobre muestras varistoras de ZnO y analizaron la diferencia de las curvas I – V en función de la posición de la punta túnel sobre la muestra. Sus resultados muestran que el intervalo de energías prohibidas en superficie en las zonas cercanas a las fronteras de grano es mayor que en el interior de estos, lo que asociaron a la existencia de capas de empobrecimiento en las proximidades de las fronteras. En el caso de muestras de ZnO sinterizadas no dopadas <sup>120</sup>, también se han encontrado comportamientos diferentes en las curvas de espectroscopía túnel adquiridas en alto vacío, si bien en este caso, los valores de la zanja de energías prohibidas en las fronteras son menores que en el interior de los granos. Los autores de este trabajo atribuyen esta variación a la diferencia en el tipo de muestra. Parecen clara, por lo tanto, la influencia que tienen la composición y las fluctuaciones en la concentración de defectos sobre los espectros, y que los valores de los intervalos de energías prohibidas variarán dependiendo del método utilizado para obtener las muestras.

Los cristales HTT estudiados en este trabajo se han investigado previamente con el fin de identificar los defectos que afectan a las propiedades ópticas de este material <sup>42</sup>. Los autores realizaron análisis químicos mediante ICP (Inductively Coupled Plasma) y AAS (Atomic Absorption Spectra) para estimar la concentración de impurezas en cada cara, pero los resultados que obtuvieron no revelaron ninguna diferencia significativa. Sin

embargo, los resultados de espectroscopía túnel que acabamos de discutir nos muestran que la estructura de defectos de cada una de las superficies es diferente. Si atendemos de nuevo a los espectros de CL que se han presentado en la sección anterior de este capítulo [ver fig. 4.2], podemos comprobar esta hipótesis y, por lo tanto, concluir que ambas técnicas, CL y STS, permiten una caracterización adecuada de esta estructura de defectos en el ZnO.

## Capítulo 5

# Caracterización de películas delgadas de ZnO

En este capítulo se describen los resultados que se han obtenido en películas delgadas de ZnO. Las muestras se crecieron por la técnica de deposición por láser pulsado sobre sustratos de InP:Fe. Se ha realizado una caracterización de la morfología de las películas, correlacionando estas características con las propiedades luminiscentes de cada muestra. Para ello, se han adquirido imágenes de topografía mediante el microscopio túnel de barrido, espectros de catodoluminiscencia en el microscopio electrónico de barrido e imágenes de luminiscencia mediante la técnica de catodoluminiscencia en campo cercano. Además, se ha efectuado un estudio de las propiedades de recombinación electrónica superficial utilizando la espectroscopía en el STM y la técnica de REBIC – STM.

### 5.1. Caracterización de películas de ZnO.

Como se ha descrito en el capítulo 2 de la presente memoria, las películas delgadas de ZnO se obtuvieron mediante la técnica de PLD. Se han utilizado cuatro tipos de muestras diferentes, crecidas cada una de ellas con distintos tiempos de deposición. Esto hace que cada una de las películas estudiadas presente un tamaño de grano y un grosor diferentes. Los estudios realizados por E. Vasco y col.<sup>46</sup> demuestran que las películas de

ZnO que se obtienen por este procedimiento presentan dos regímenes de crecimiento bien diferenciados. Para un tiempo de deposición inferior a 2500 s, las muestras se caracterizan por tener una estructura granular en la que no existe una orientación preferente en la superficie. Sin embargo, el segundo régimen de crecimiento, que se da para tiempos de deposición mayores que 3000 s, se caracteriza por el desarrollo de una estructura de granos con forma piramidal cuyas caras exhiben una morfología escalonada, además, estos granos crecen, tanto lateralmente como en altura, a medida que aumenta el tiempo de depósito.

Las muestras que se han estudiado en el presente trabajo corresponden a ambos regímenes de crecimiento. Las películas etiquetadas como 28 y 26 pertenecen a los dos extremos del primer régimen, es decir, la 28 corresponde a las primeras fases de crecimiento, mientras que la 26 se encuentra cerca del paso al segundo régimen. Las muestras etiquetadas como 35 y 32 corresponden a los límites inferior y superior del segundo régimen. La figura 5.1 muestra un esquema de la evolución de la cristalinidad de las muestras en función del número de pulsos para ambos regímenes, así como las posiciones que ocupan las muestras estudiadas. Según los trabajos previos realizados por E. Vasco y col.<sup>45, 46</sup> sobre estas películas, para tiempos de depósito mayores, es decir, mayor número de pulsos, el grado de cristalinidad de las muestras crece. El factor de cristalinidad se calculó mediante difracción de rayos X utilizando las configuraciones estándar  $\theta$ - $2\theta$  y " $\omega$ -rocking", de manera que la cristalinidad se evaluó multiplicando la anchura a media altura de ambas curvas. De esta forma, se tienen en cuenta tanto las contribuciones de la distribución del parámetro de red y el tamaño de grano medio de la película (curva  $\theta$ - $2\theta$ ) como la distribución de la orientación de los granos (curva  $\omega$ ).

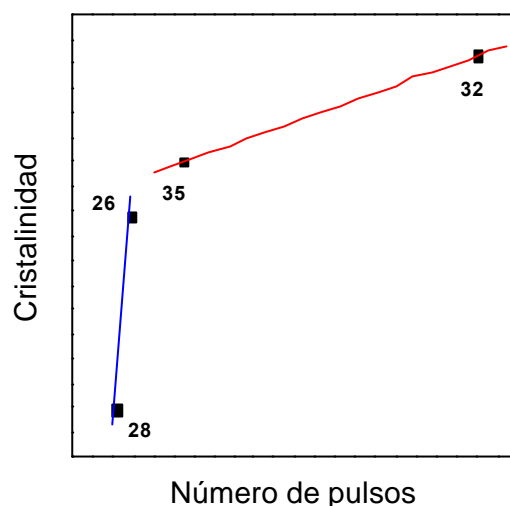


Figura 5.1. Esquema de la evolución del grado de cristalinidad en función de número de pulsos láser. Se puede observar la existencia de dos regímenes de crecimiento y las posiciones que ocupan las muestras investigadas en el presente trabajo.

La técnica STM nos permite observar de un modo directo la estructura en superficie, gracias a la alta resolución lateral y en altura que es posible alcanzar. Por otra parte, se han adquirido tanto imágenes como espectros de catodoluminiscencia de las películas con el fin de correlacionar la estructura de las mismas con su distribución de defectos y calidad cristalina. Debido al pequeño tamaño de grano que presentan las películas, los granos no se resuelven en las imágenes de CL obtenidas en el SEM. Por este motivo, hemos utilizado también la técnica de CL en campo próximo.

- Resultados

Las imágenes de topografía adquiridas en el modo de corriente constante del STM de la película 28 muestran una estructura de granos bien definida. Como hemos dicho anteriormente, esta película corresponde al inicio del primer régimen de crecimiento, se espera, por tanto, observar los primeros estados de formación de los granos. En la figura 5.2 se presenta esta estructura, puede observarse que la muestra exhibe una morfología compacta, sin embargo, en los granos, cuyo tamaño es de aproximadamente 13 nm, no se observa una forma definida.



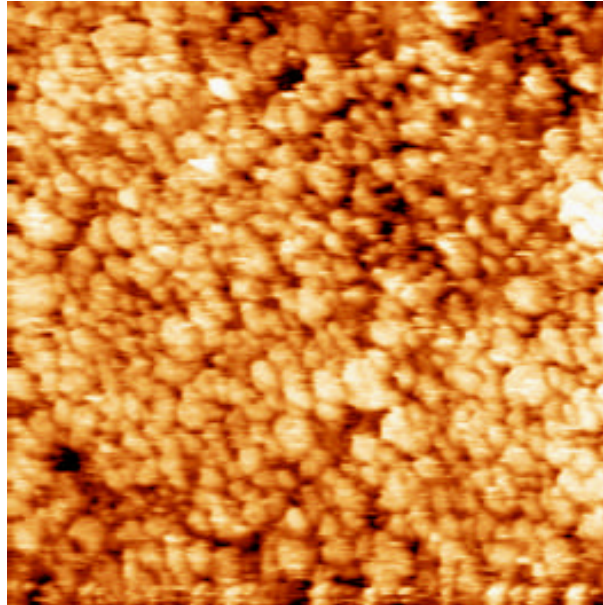


Figura 5.2. Imagen STM de corriente constante de la muestra 28. El tamaño de la imagen es de  $350 \times 350 \text{ nm}^2$  y fue tomada con un voltaje túnel de  $1.8 \text{ V}$  y  $0.2 \text{ nA}$  de  $I_t$ .

Para comprobar la forma de los granos y poder realizar un perfil de alturas más detallado de la superficie de esta muestra, se han realizado imágenes a mayor aumento. La figura 5.3 muestra un detalle de la estructura granular. En la parte (a) se puede observar la imagen de topografía y en la parte (b) se representa el perfil de alturas realizado sobre las líneas negra y roja de la micrografía (a). Gracias a este perfil, se puede comprobar que el tamaño de grano corresponde al que se había obtenido mediante las medidas de difracción de rayos X de las que hablábamos anteriormente<sup>45, 123</sup>. La parte superior de los granos presenta una morfología plana, la diferencia de alturas entre esta parte y las fronteras es de 1-2 nm, aproximadamente.

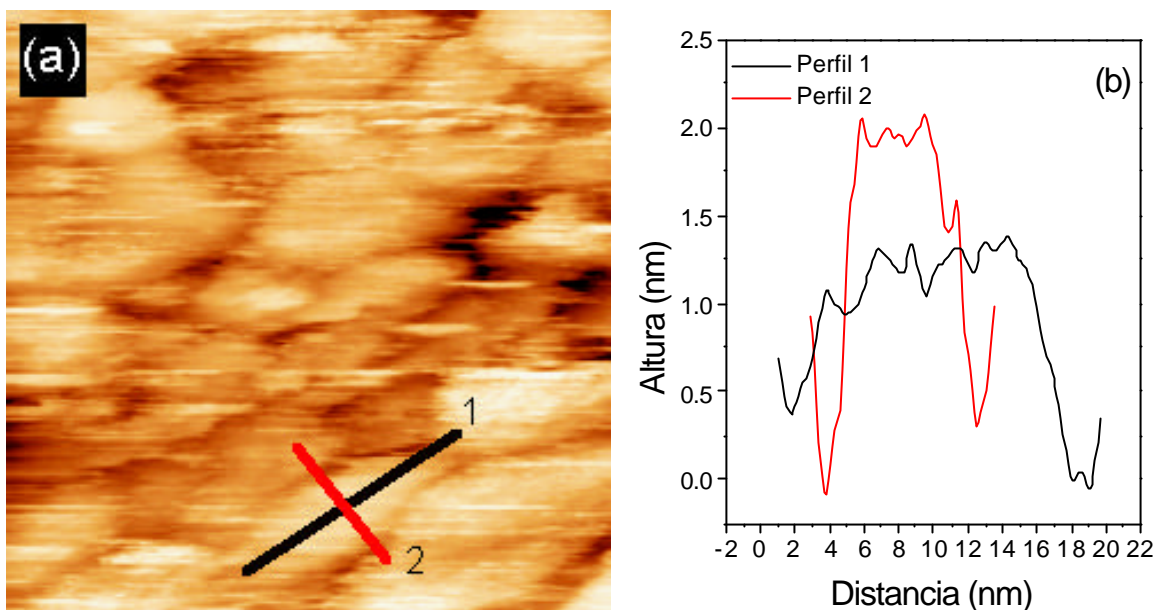


Figura 5.3. (a) Imagen de topografía en el STM adquirida con  $V_t = -1.8 V$  e  $I_t = 0.2 nA$ , el tamaño es de  $55 \times 55 nm^2$ , (b) perfiles de altura realizados sobre la imagen anterior, la línea negra representa el perfil marcado con 1 y la roja el indicado con un 2.

En la zona en la que finaliza el primer régimen de crecimiento se encuentra la muestra etiquetada como 26. En este caso, tanto el tamaño de grano como el grosor de la película son mayores que los de la 28. Las imágenes de topografía adquiridas con el STM y los perfiles realizados sobre las mismas [fig. 5.4. (a) y (b)] corroboran este hecho. Como vemos, los granos tienen un tamaño aproximado de 50 nm. Además, se observa que la parte superior de los granos continúa presentando una superficie plana, aunque, ahora, los granos son un poco más altos, la diferencia de alturas entre la parte central y el borde del grano es de unos 45 nm. Además, en esta muestra, la forma y el tamaño de los granos no son tan homogéneos, se puede observar que junto con los granos de 50 nm aparecen algunos granos más pequeños con un tamaño aproximado de 20-30 nm.

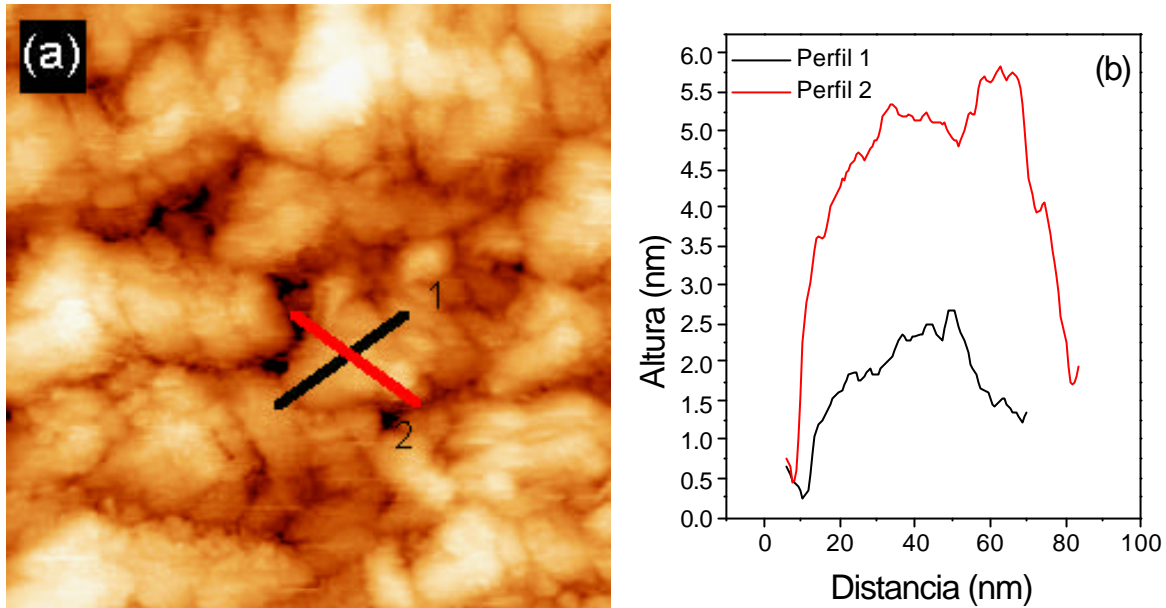


Figura 5.4. (a) Imagen de topografía realizada en el STM de la muestra 26, se utilizó  $V_t = -1.5V$  e  $I_t = 0.15nA$ , el tamaño de área de barrido es de  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ , (b) perfil de alturas realizado sobre la imagen mostrada en (a), la línea negra corresponde al perfil marcado con un 1 y la roja al indicado con un 2.

Las siguientes muestras estudiadas corresponden al segundo régimen de crecimiento que presentan estas películas. Según las observaciones realizadas por E. Vasco y col.<sup>45, 46, 123</sup> y debido al aumento en el grado de cristalinidad del que hablábamos con anterioridad, se espera que el tamaño de grano continúe aumentando, así como que comience el desarrollo de estructuras más definidas. La muestra 35, situada en el inicio del segundo régimen de crecimiento (ver figura 5.1), presenta una estructura granular con tamaños de grano que varían entre 200 y 230 nm. Las imágenes de topografía en el STM permiten observar esta morfología [fig. 5.5 (a)]. Sin embargo, se puede observar que la distribución de los tamaños de estos granos no es uniforme, ya que, además de los granos grandes como el marcado en la imagen, existen otros más pequeños con dimensiones de entre 130 y 170 nm, aproximadamente. Por otra parte, es posible observar que los granos más grandes presentan un perfil en alturas cuya parte superior deja de ser plana, como se muestra en la parte (b) de la figura 5.5. También se puede apreciar que los granos son más altos, siendo su altura de unos 30 nm, aproximadamente.

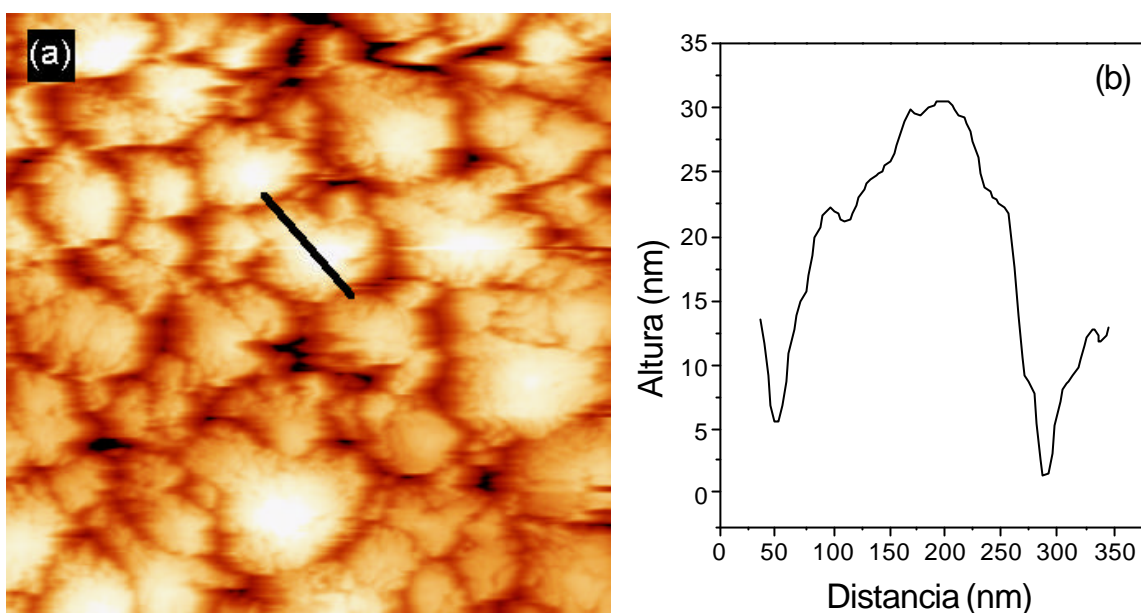


Figura 5.5. (a) Imagen de topografía de la muestra 35 adquirida con el STM sobre un área de barrido de  $1.2 \times 1.2 \mu\text{m}^2$  tomada con  $V_t = -1.8\text{V}$  e  $I_t = 0.5 \text{ nA}$ , (b) perfil de alturas correspondiente a la línea negra marcada en la imagen (a).

La última muestra que se ha estudiado corresponde al extremo superior del segundo régimen de crecimiento del que ya hemos hablado. Como mostrábamos en la figura 5.1, las medidas de difracción de rayos X realizadas por E. Vasco y col.<sup>46</sup> muestran que esta película es la que presenta una mayor calidad cristalina, además, las imágenes de AFM realizadas por los mismos autores muestran que en ella los granos adoptan la forma de una pirámide con caras bien definidas. En nuestro caso, las imágenes adquiridas en el modo de corriente constante del STM permiten observar cómo el tamaño de grano ha seguido aumentando, las dimensiones de los granos en esta muestra varían entre 300 y 600 nm. En la figura 5.6 se muestra la morfología característica de esta película, vemos los granos que se encuentran formando una estructura compacta, sin embargo, como ya ocurría en los dos casos anteriores, hay una dispersión de tamaños de grano, existiendo, de nuevo, algunos granos más grandes junto con otros de menores dimensiones.

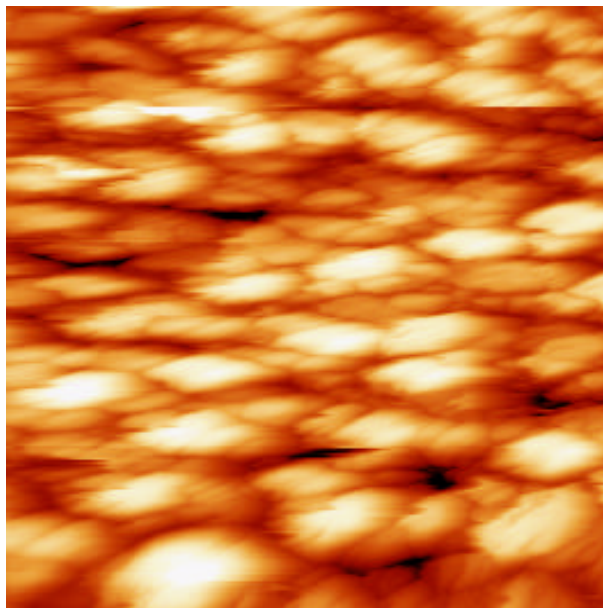


Figura 5.6. Imagen de topografía adquirida con el STM sobre la muestra 32 en un área de barrido de  $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$  y con  $V_t = -1.8 \text{ V}$  e  $I_t = 0.17 \text{ nA}$ .

Con el fin de obtener una información más detallada de la estructura de los granos de esta muestra, se han realizado imágenes a más aumentos, de manera que la resolución lateral que se alcanza sea mayor. En estas imágenes, sí ha sido posible encontrar algunas zonas en las que se observan granos con una forma parecida a la hexagonal correspondiente a este tipo de material. La figura 5.7 muestra uno de estos granos, se ha representado la imagen de topografía a través de un diagrama de curvas de nivel y se ha superpuesto un hexágono sobre ella para visualizar mejor la estructura.

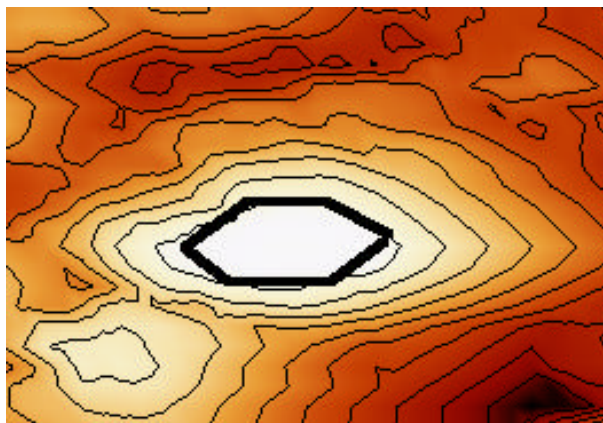


Figura 5.7. Diagrama de curvas de nivel de la topografía de un grano de la muestra 32, el tamaño de la imagen es de  $625 \times 430 \text{ nm}^2$  y se adquirió con  $V_t = -1.8 \text{ V}$  e  $I_t = 0.17 \text{ nA}$ . Se ha representado un hexágono superpuesto para mostrar la posible estructura que presenta la base del grano.

Por otra parte, las imágenes de topografía permiten observar con más detalle la forma que tienen las caras de estos granos. En la figura 5.8 (a) se muestra la imagen de topografía de una área de  $750 \times 750 \text{ nm}^2$ , en la parte (b) se representa el perfil de alturas correspondiente a la línea negra que se marca en (a). Este perfil sigue una de las caras de los granos y en él es posible apreciar que estas caras presentan una estructura de escalones y terrazas. La altura de los escalones es de aproximadamente 1.5 nm, mientras que la anchura de las terrazas está en torno a 10 nm.

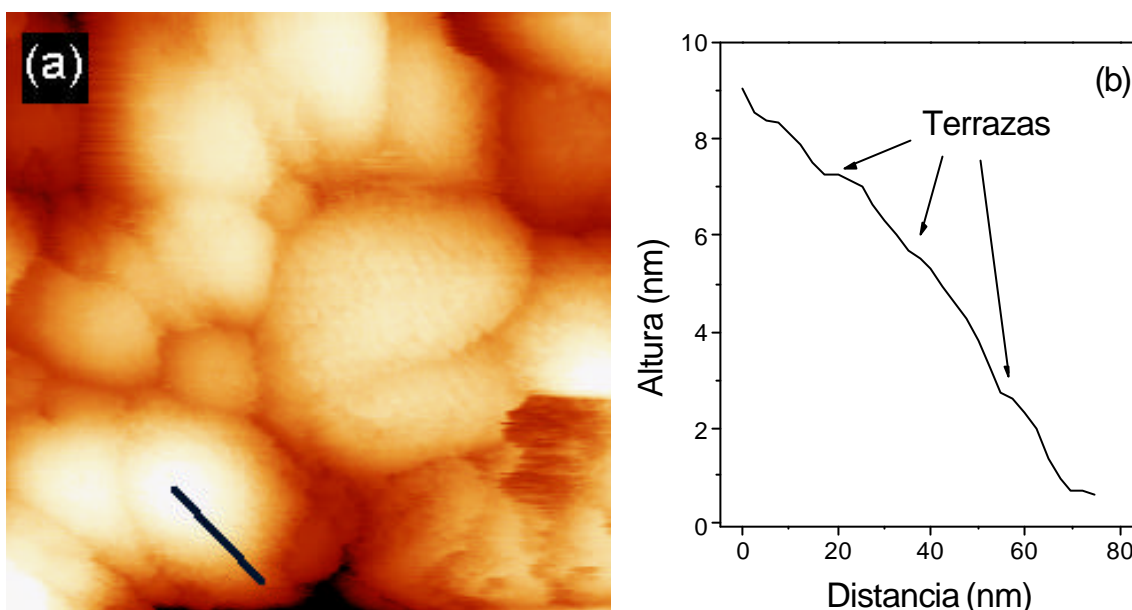


Figura 5.8. (a) Imagen de topografía de un área de  $750 \times 750 \text{ nm}^2$  realizada a  $V_t = -1.8 \text{ V}$  e  $I_t = 0.2 \text{ nA}$  sobre la muestra 32, (b) perfil de alturas correspondiente a línea negra marcada en la imagen anterior.

Además de esta estructura escalonada, algunos de los granos que constituyen esta película presentan una estructura más fina formada por pequeños puntos de 4-5 nm de tamaño en los bordes de los escalones que veíamos anteriormente. Esta estructura se muestra en la figura 5.9 en donde se puede observar la confluencia de dos granos junto con la frontera de grano correspondiente. En el grano de la derecha se puede observar claramente esta estructura de pequeños puntos de la que hablábamos que parece corresponder con los bordes de las terrazas que forman las caras de los granos.

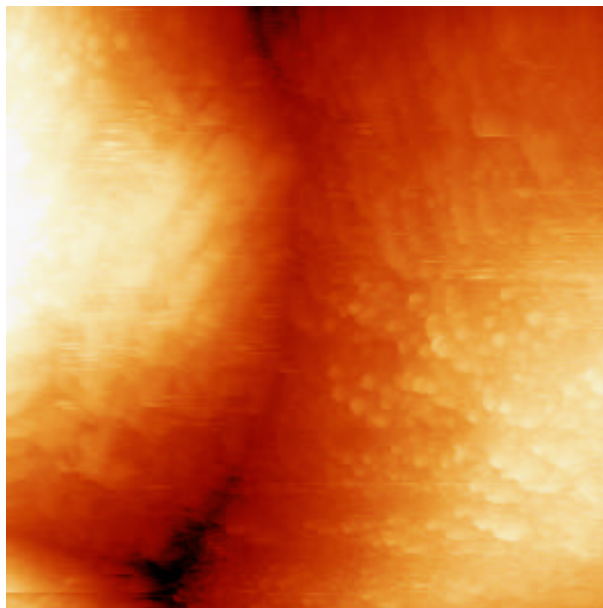


Figura 5.9. Imagen de topografía de STM realizada en un área de  $350 \times 350 \text{ nm}^2$  en la muestra 32 adquirida con  $V_t = -1.8 \text{ V}$  e  $I_t = 0.2 \text{ nA}$ .

Los resultados que se han obtenido mediante STM muestran diferencias significativas en la estructura de la superficie de cada una de las muestras. En vista de este hecho, se han realizado medidas de catodoluminiscencia en todas las películas. En el capítulo 4, hemos hablado de las observaciones realizadas en monocristales de ZnO, en ellos, la naturaleza y la morfología de la cara bajo estudio influía en el espectro de CL obtenido. Por lo tanto, en el caso de las películas, dado que la morfología de cada muestra es diferente, parece plausible esperar que esta estructura afecte a las emisiones luminiscentes del material ya que la distribución y naturaleza de los defectos presentes en cada película puede ser distinta. Este hecho puede dar lugar a que el espectro de CL de cada una de ellas también difiera. En la figura 5.10 se presenta la comparación de estos espectros. Pueden apreciarse los distintos comportamientos que exhiben las películas tanto en la zona de mayor energía, correspondiente a las emisiones del borde de banda, como en la de baja energía, en la que se encuentran las bandas asociadas a niveles profundos.

Todos los espectros se han realizado con las mismas condiciones de excitación (voltaje acelerador de 15 kV). Como cabría esperar, la figura muestra que a medida que la película tiene un grosor más pequeño, la intensidad de CL también es más baja ya que la cantidad de material incluido dentro del volumen de generación es menor. Las diferencias

más importantes las podemos encontrar en las emisiones que se observan para cada muestra. El espectro realizado sobre la muestra 32 (línea negra de la figura 5.10) consta de una emisión intensa centrada en torno a 3.3 eV, mientras que en la zona de baja energía, sólo se puede apreciar una banda centrada aproximadamente en 2 eV que tiene muy baja intensidad. En la película 35 (línea roja), además de la emisión de 3.3 eV, se observa una banda que es la dominante en el espectro y cuyo máximo se encuentra en 1.9 eV, la forma asimétrica de esta banda junto con la existencia de algunos hombros en 2, 2.3 y 2.6 eV sugiere que esta emisión incluye varias componentes. El espectro de CL de la muestra 26, presenta las dos bandas descritas para la 35, sin embargo, en este caso, la emisión de baja energía se encuentra desplazada hacia menores energías y su máximo está en 1.76 eV. Además, las componentes situadas en torno a 2.6 eV tienen una intensidad relativa mayor mientras que la de la emisión de 3.3 eV ha disminuido de forma apreciable. Finalmente, en la muestra 28 (línea azul), no se observan las emisiones de 1.7 – 1.8 eV y crecen de modo significativo las emisiones de la región comprendida entre 2.1 y 3 eV. Aunque se continúa apreciando la emisión de 3.3 eV, ahora ya no se observa como una banda resuelta, sino que aparece como un hombro de la emisión de menor energía.

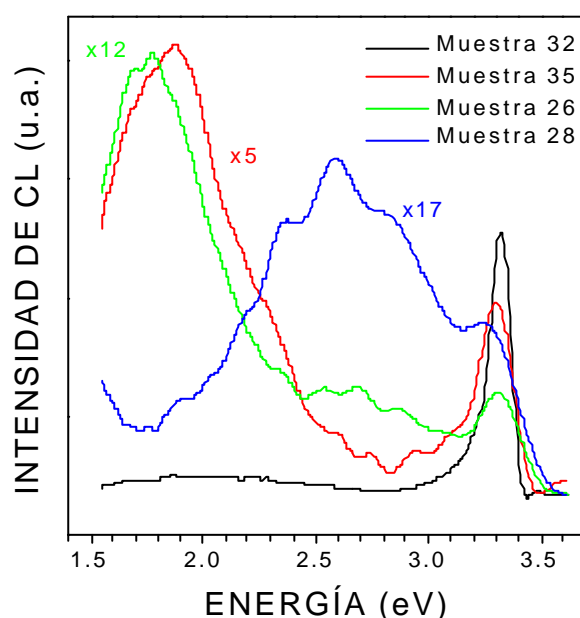


Figura 5.10. Espectros de CL adquiridos a 85 K y con las mismas condiciones de excitación (15kV de voltaje acelerador) sobre cada una de las películas delgadas de ZnO. Los números indican el factor por el que se han multiplicado las intensidades de cada espectro con el fin de observar de manera más clara las diferencias existentes entre ellos.



Las imágenes de CL adquiridas en el SEM sobre la película 32 se muestran en la figura 5.11. La parte (a) de dicha figura corresponde a la topografía y la (b) a la señal de luminiscencia. En esta última podemos observar un contraste oscuro asociado a las fronteras de grano y zonas brillantes correspondientes a los granos. Sin embargo, la resolución que se alcanza es de aproximadamente 200 nm lo que impide apreciar con claridad la distribución de la luminiscencia, de hecho, algunos de los granos que se observan definidos en la imagen de topografía, como los marcados con la flecha, no se pueden distinguir claramente en la imagen de CL. Como ya hemos mencionado anteriormente, la resolución lateral que se puede alcanzar con la CL en el SEM es, típicamente, de 1  $\mu\text{m}$ . No obstante, esta resolución depende de las condiciones de excitación así como de la longitud de difusión de portadores en el material. En el caso que nos ocupa, el potencial acelerador que se ha utilizado es de 15 kV que corresponde a unas condiciones experimentales típicas, por lo tanto, en vista de la resolución alcanzada, parece plausible suponer que una disminución en la longitud de difusión de portadores es la que permite resolver estas estructuras.

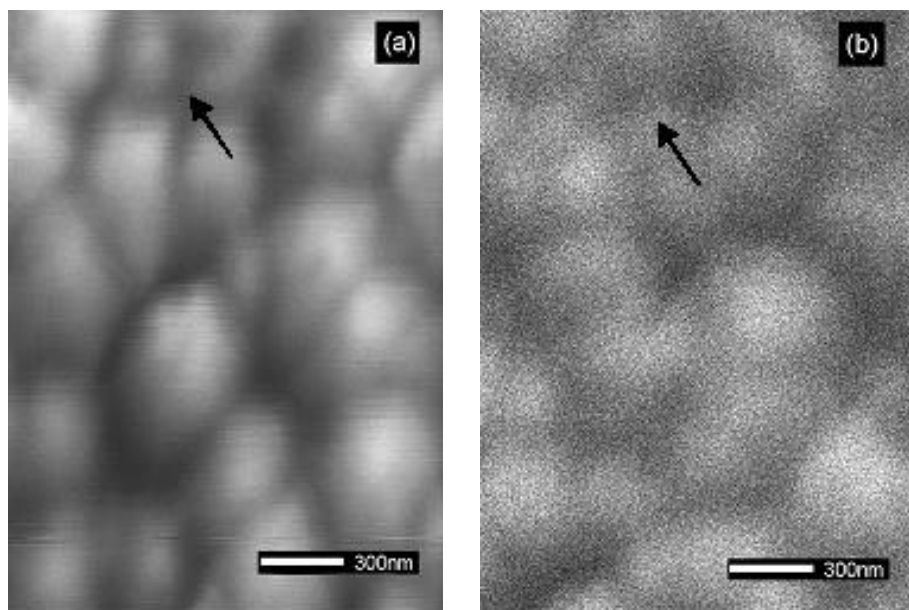


Figura 5.11. Imágenes de topografía (a) y CL (b) de la película 32 adquiridas con un voltaje acelerador de 15 kV.

Por otra parte, se han realizado también imágenes mediante la técnica de catodoluminiscencia en campo próximo de las dos películas de tamaño de grano mayor.

Como mencionábamos en el capítulo 2, esta novedosa técnica representa una de las posibilidades de extensión de la catodoluminiscencia a las microscopías de campo próximo. Las películas delgadas de ZnO de las que disponemos parecen un sistema adecuado para comprobar la utilidad de la técnica ya que el tamaño de las características morfológicas de las mismas se encuentra el rango del límite de resolución de la NF – CL, típicamente de 50 nm. De esta forma, podremos observar la distribución de centros luminiscentes con más detalle y correlacionar los resultados obtenidos con lo observado mediante la CL convencional realizada en el SEM. Además, la posibilidad de adquirir las imágenes de luminiscencia y topografía simultáneamente permite conocer el tipo de morfología superficial asociado al contraste de CL observado

En la figura 5.12 se presentan las imágenes de topografía (parte a) y de NF – CL (parte b) realizadas sobre la película 35. Para poder observar mejor la correspondencia entre ambas imágenes, se han marcado mediante una línea posiciones equivalentes de la superficie. La estructura de granos de la que ya hemos hablado se aprecia en la parte (a). En la imagen de luminiscencia, podemos observar que algunas zonas delimitadas por fronteras de grano, como las mostradas con la línea, la emisión de CL es menos intensa, por el contrario, algunos de los granos de mayor tamaño, como el marcado con la flecha, presentan un contraste brillante. Sin embargo, esta correspondencia que indicamos no es tan clara en las zonas en las que los granos son más pequeños, aquí, la distribución de la luminiscencia es más homogénea y, aunque se observan zonas más claras y más oscuras, no es posible identificar dichas zonas con rasgos topográficos concretos.

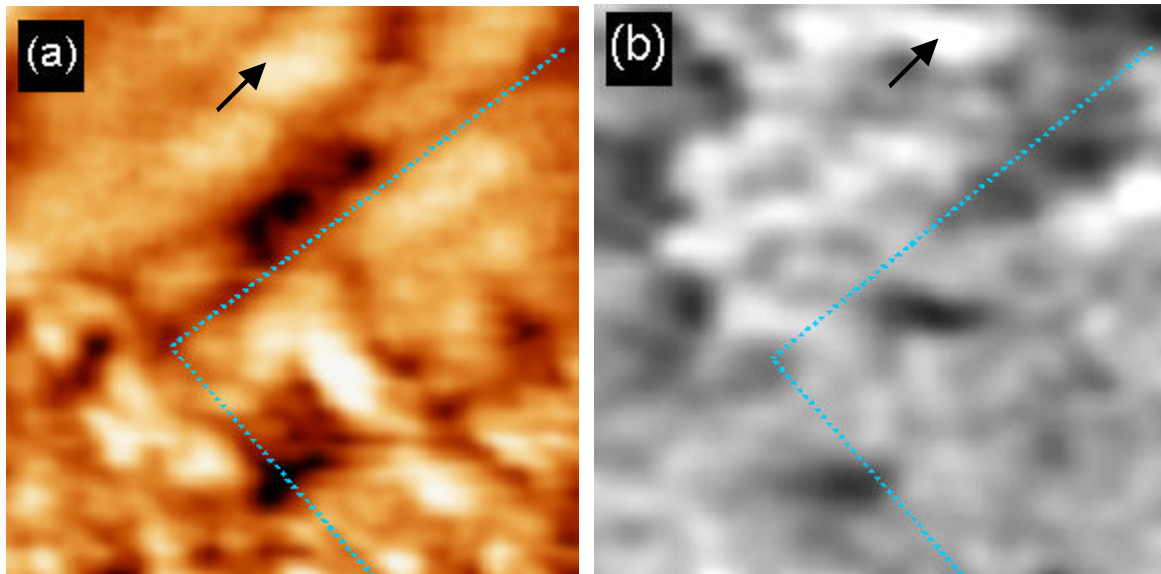


Figura 5.12. (a) Imagen de topografía adquirida con la punta del SNOM sobre un área de  $3.2 \times 3.2 \mu\text{m}^2$  de la película 35 y (b) imagen de NF – CL correspondiente. Las flechas indican posiciones equivalentes de la superficie.

Las imágenes de la película 32 se muestran en la figura 5.13. La topografía (parte a) permite observar los granos que, en este caso, presentan una estructura compacta y, en algunas zonas, ordenados. La imagen de NF – CL (parte b) difiere significativamente ya que la distribución de centros luminiscentes no parece corresponder con la morfología granular de la película. Si bien los granos más grandes y más altos, como el marcado con la flecha negra, aparecen con mayor intensidad de luminiscencia, no es posible observar las fronteras de grano con claridad. Por otra parte, en el interior de algunos granos (flecha azul), la señal de CL no es homogénea lo que indica que los centros no se reparten de forma uniforme dentro de ellos.

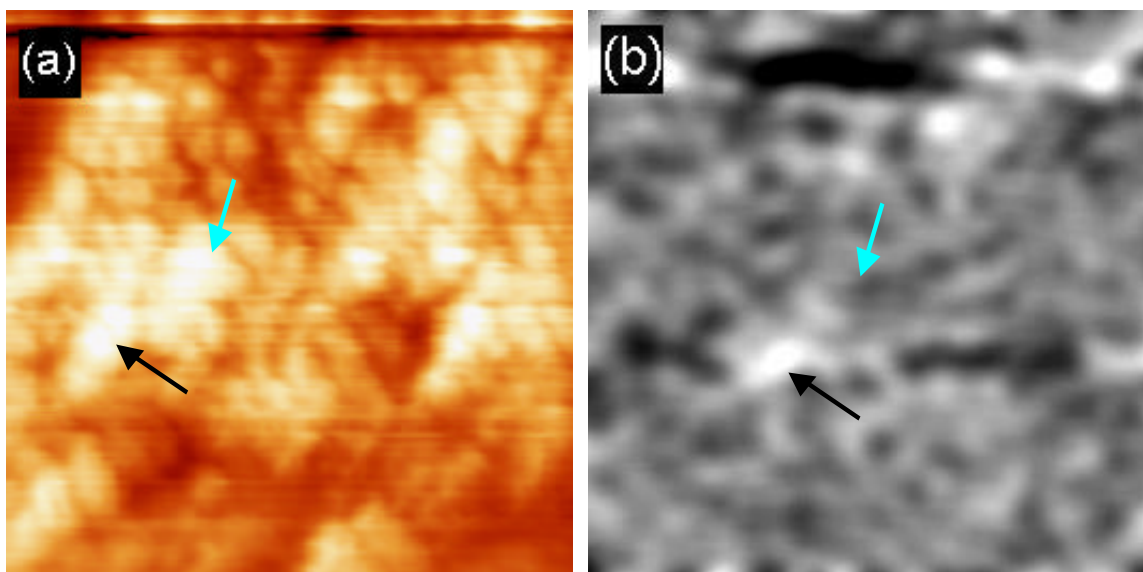


Figura 5.13. Imágenes de topografía (a) y NF-CL (b) realizadas sobre un área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  en la película 32. Las flechas indican posiciones equivalentes sobre la superficie.

- Discusión de resultados

Los resultados de microscopía túnel de barrido de la superficie de las películas estudiadas permiten afirmar que existen diferencias significativas entre ellas. Las imágenes que se han realizado revelan que cada una de las muestras tiene diferente tamaño de grano, además, la forma de estos granos también varía.

En las muestras 28 y 26 que, como hemos visto, pertenecen al primero de los regímenes de crecimiento, la superficie posee una estructura en la que los granos son pequeños y se encuentran en las primeras fases de crecimiento. El tamaño de estos granos crece con el tiempo de depósito, aunque, para estas dos películas los granos son bastante planos en su parte más elevada [figs. 5.2 (b) y 5.3 (b)]. Al pasar al segundo régimen, muestras 35 y 32, los granos continúan creciendo en las direcciones paralelas a la superficie del sustrato, pero también se observa un cambio en su morfología. Tanto las imágenes de STM como los perfiles realizados sobre las mismas [figs. 5.5 y 5.6] permiten observar que los granos comienzan a tener una forma más puntiaguda con caras mejor definidas. Vasco y col. <sup>45</sup> realizaron medidas de la variación de la rugosidad en función del tamaño de grano. Mientras que para las películas crecidas con un número de pulsos menor que 25000 estas dos magnitudes se relacionan mediante una ley de tipo potencial con

exponente igual a 1, en las muestras obtenidas con mayor número de pulsos el exponente decrece hasta un valor aproximado de 0.6. Este hecho indica que en los primeros momentos del crecimiento, el desarrollo en la dirección vertical es más rápido que el crecimiento lateral de los granos. Sin embargo, al llegar al segundo régimen, es más importante el crecimiento a lo largo del plano paralelo al sustrato que el que se produce en el régimen anterior.

Las imágenes de microscopía túnel permiten también observar que el tamaño de grano no es homogéneo a lo largo de toda la superficie. En todas las películas estudiadas, existen granos más pequeños junto a otros de mayores dimensiones. Este hecho es más claro en las películas de grosor intermedio (26 y 35). En la muestra 28, en la que los granos se encuentran en las primeras fases de formación, las dimensiones de los mismos son más homogéneas [fig. 5.2], sin embargo, al aumentar el tiempo de depósito, pueden nuclearse nuevos granos que tendrán un tamaño menor. En la película 32 [fig. 5.6], los granos grandes han seguido creciendo a expensas de los pequeños, de forma que, en esta muestra, sólo quedan aquellos que tenían un tamaño mayor.

Ya hemos dicho que al pasar al segundo régimen de crecimiento comienzan a desarrollarse granos más puntiagudos con caras mejor definidas. Las imágenes realizadas sobre la película 35 muestran los primeros momentos de la formación de estos granos, pero es en la película 32 en la que se puede observar de forma más clara esta morfología. La forma de estos granos se puede apreciar al realizar imágenes de STM en áreas pequeñas (fig. 5.7). Como corresponde a la estructura cristalina de este material, la base de los mismos es hexagonal. Por otra parte, los perfiles de alturas realizados sobre las caras de estos granos [fig. 5.8 (b)] permiten afirmar que presentan una estructura de escalones y terrazas. La altura de estos escalones, aproximadamente 1nm, correspondería a dos parámetros de red del ZnO en la dirección [0001]. Este tipo de estructura escalonada se ha observado en trabajos anteriores realizados en películas de ZnO crecidas sobre zafiro mediante epitaxia de haces moleculares asistida por láser<sup>124</sup>. Según los autores de este trabajo, la superficie del ZnO depositado presenta una orientación [000 $\bar{1}$ ], es decir, en el plano basal de la estructura hexagonal formado por átomos de O. Como ya habíamos visto en el caso de los monocristales, capítulo 4 de la presente memoria, esta superficie presenta

una morfología con una densidad alta de escalones y terrazas por lo que los resultados obtenidos en las películas estarían de acuerdo con estas observaciones.

Por otra parte, en la película 32 las imágenes de topografía realizadas con el STM a mayores aumentos permiten observar una estructura más fina formada por pequeños puntos en los bordes de los escalones (fig. 5.9). Teniendo en cuenta que los bordes de los escalones y terrazas suelen ser centros de nucleación preferente, es posible que esta estructura fina refleje las zonas en las que las terrazas continúan creciendo en anchura de manera que el tamaño de los granos sea cada vez mayor.

Los espectros de luminiscencia (fig. 5.10) corroboran la idea de que a medida que aumenta el tiempo de depósito la calidad de las películas es mayor. En la muestra 32 que tiene el tamaño de grano más grande y, por tanto, mayor calidad cristalina, el espectro de CL sólo presenta una banda intensa centrada en 3.3 eV correspondiente a la emisión del borde de banda del ZnO, apenas se pueden apreciar algunas componentes en la zona de niveles profundos. Este hecho indica la mayor calidad de esta película ya que la emisión debida a defectos es menos intensa.

En las muestras 35 y 26, la emisión del borde de banda baja su intensidad relativa respecto a la banda asociada a niveles profundos. Ambas películas presentan una emisión intensa en torno a 1.8 – 1.9 eV. Esta emisión se ha observado en cristales de ZnO de alta calidad<sup>125</sup> y se asocia a transiciones en las que estaría involucrado el ión  $\text{Fe}^{3+}$  situadas en la subred de Zn. Teniendo en cuenta que las películas estudiadas se crecieron sobre InP:Fe, parece probable que parte del Fe presente en el sustrato se difunda hacia las películas formando dichos centros, dando lugar a las bandas observadas. Esta banda se puede apreciar, también, en la muestra 28, sin embargo, su intensidad relativa es menor. Este hecho puede deberse a que en esta película, el tiempo de depósito es demasiado pequeño como para que se produzca la difusión del Fe, de manera que todavía no se hayan formado los centros correspondientes.

En las dos muestras intermedias, se puede apreciar, también, la aparición de varias componentes en la zona comprendida entre 2.2 y 3.1 eV. Estas emisiones van aumentando

su intensidad relativa a medida que la película tiene un grosor y un tamaño de grano menores, y pasan a ser las emisiones dominantes en la muestra 28. Las bandas de 2.2 y 2.4 eV que aparecen como hombros resueltos en el espectro de esta última película corresponden a las bandas naranja y verde que hemos observado en los monocristales de ZnO. Como ya se mencionaba entonces, la primera de ellas suele atribuirse a la presencia de la impureza de Li<sup>98, 99</sup>, mientras que la banda verde se relaciona con la presencia de iones Cu<sup>2+</sup> en las posiciones del Zn<sup>94</sup> y con la existencia de V<sub>O</sub><sup>95</sup>.

La emisión que aparece centrada en torno a 2.6 eV no se observaba en los monocristales descritos en el capítulo anterior. Sin embargo, esta componente se ha detectado en los espectros de fotoluminiscencia realizados sobre películas de ZnO crecidas también por PLD sobre sustratos de zafiro<sup>126, 127</sup>. Según los autores de estos trabajos, la emisión provendría de una transición entre un aceptor profundo, probablemente la V<sub>Zn</sub>, y un donador poco profundo. Atendiendo a esta interpretación, en las láminas de ZnO con un tamaño de grano menor, el número de defectos nativos, en este caso de V<sub>Zn</sub>, parece ser mayor ya que, como se observa en los espectros de CL mostrados, la intensidad relativa de esta banda aumenta en la película 28.

El espectro de CL de las muestras presenta, también, una emisión en torno a 2.9 eV que crece al disminuir el tamaño de grano de la película. Esta componente se puede observar de forma muy clara en la muestra 28 [fig. 5.10 (línea azul)]. Jin y col.<sup>128</sup> observaron una banda similar en aquellas muestras de ZnO obtenido por PLD sobre zafiro que tenían peor calidad cristalina. Según estos autores, la emisión de 2.9 eV se debe a una transición entre la banda de valencia y un nivel localizado a 0.33 eV por debajo de la banda de conducción. Este último nivel está asociado a la presencia de trampas interfaciales localizadas en las zonas de empobrecimiento que, como discutiremos más adelante, se forman en las fronteras entre dos granos de ZnO<sup>129</sup>. En el caso de las películas que hemos investigado, a medida que el tamaño de grano es menor aumenta el número de fronteras de grano y, por tanto, también la concentración de este tipo de trampas interfaciales lo que da lugar a una intensidad relativa de esta emisión de 2.9 eV más alta.

Para terminar con los espectros de CL, cabe resaltar que se puede apreciar, también, un pequeño ensanchamiento de la zona de menor energía de la emisión del borde de banda a medida que la película estudiada tiene un grosor menor. En el capítulo anterior de la presente memoria, habíamos visto que existe una transición centrada alrededor de 3.1 eV, es decir, muy cercana a la emisión del borde de banda, que se podía asociar a la presencia de dislocaciones. Los espectros realizados en las películas de ZnO, no presentan esta emisión resuelta, aunque en las muestras de grosor intermedio sí se aprecia un pequeño hombro en esta zona. Con el fin de observar este efecto, se muestra en la figura 5.14 una ampliación de los espectros de CL en la región de las emisiones del borde de banda. Se puede apreciar que esta emisión de 3.1 eV crece en intensidad relativa a medida que el grosor de la película disminuye.

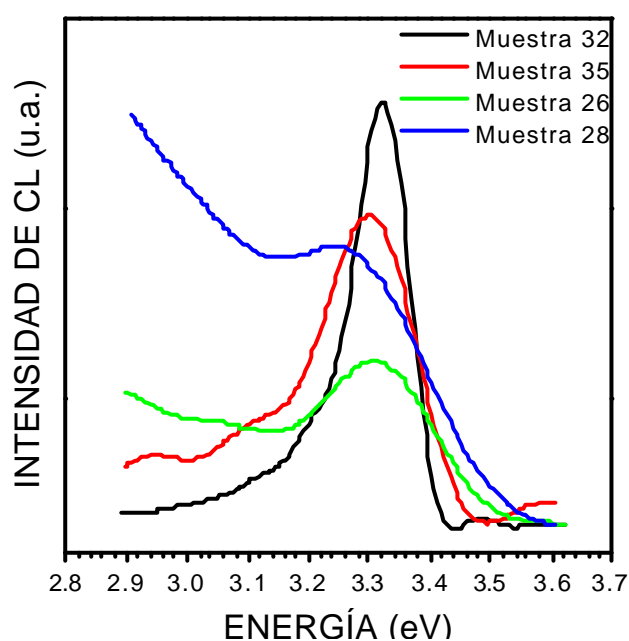


Figura 5.14. Espectros de CL de las películas de ZnO en la zona de la emisión del borde de banda.

Por lo tanto, este hombro que se observa se puede asociar a la presencia de estos defectos extensos. Debemos recordar que el sustrato utilizado para obtener las muestras es InP en la orientación [100] que posee una estructura del tipo zinc – blenda, es decir, cúbica, sin embargo, el ZnO tiene una estructura del tipo wurtzita, o sea, hexagonal. Según los estudios realizados por E. Vasco<sup>123</sup>, la superficie de los sustratos utilizados para la deposición se encuentra recubierta por una capa de óxido nativo  $\text{In}_2\text{O}_3$ . El Zn metálico que



proviene de la ablación del blanco es capaz de neutralizar esta capa mediante una reacción química espontánea en la que se forma el propio ZnO. De esta manera, el óxido y las primeras capas de ZnO formadas actúan de capa de ajuste entre las dos estructuras cristalinas. Sin embargo, esta capa no tiene una calidad cristalina elevada por lo que el número de dislocaciones que se forman para relajar las tensiones también es grande. Por otra parte, estas dislocaciones pueden propagarse hacia la película de ZnO, no obstante, a medida que la lámina va aumentando de grosor, su densidad disminuye. En los espectros de CL vemos este efecto, en las láminas más delgadas, la intensidad relativa en la zona de 3.1 eV es mayor, a medida que el grosor aumenta, esta emisión disminuye, hasta llegar a la muestra 32, que tiene un grosor aproximado de 1.4  $\mu\text{m}$ , en donde esta componente sólo aparece como un pequeño ensanchamiento de la emisión del borde de banda.

Por otra parte, las imágenes de CL en el SEM de la muestra 32 [fig. 5.11] permiten observar la distribución de la luminiscencia con una resolución lateral que, como hemos mencionado, alcanza 200 nm aproximadamente. En estas imágenes, se aprecia que las fronteras de grano dan un contraste más oscuro que el interior de los granos debido, probablemente, a una mayor acumulación de centros no radiativos en el interior de las mismas. La NF – CL permite mejorar esta resolución lateral que, para las imágenes que mostramos aquí, es de 70 nm aproximadamente. Gracias a este hecho, se pueden observar detalles más finos tanto dentro de los granos como en las fronteras. Las imágenes de la película 32 (fig. 5.13) muestran que las fronteras de grano no producen un contraste tan claro, al contrario de lo que ocurre en la CL convencional. En su lugar, aparece una distribución de la luminiscencia de zonas más claras y oscuras que no se puede relacionar con ningún rasgo topográfico concreto. Si bien algunos de los granos de mayor tamaño producen una señal intensa, en general, se puede observar que el interior de los mismos no es homogéneo en cuanto a la densidad de centros de recombinación radiativa, lo que indica que, aunque los espectros de CL muestran que esta lámina es la que menos defectos posee, la formación de granos de mayor tamaño no implica que todos ellos tengan unas buenas propiedades luminiscentes.

En el caso de la película 35 [fig. 5.12], podemos observar que existen zonas delimitadas por fronteras más abruptas que producen un contraste más oscuro, como ocurre

en las regiones marcadas con las líneas azules de la figura 5.12. En el interior de estas zonas, existen granos con dimensiones de 200 nm que originan una emisión luminiscente intensa, mientras que los que son más pequeños se observan con menor intensidad. Parece, por lo tanto, que en las zonas en las que los granos se encuentran más desarrollados la emisión luminiscente es más eficiente, sin embargo, como la señal recogida corresponde a todas las longitudes de onda, no es posible determinar si este hecho se debe a que estos granos tienen una menor concentración de defectos o a que, por el contrario, hay más niveles profundos y por tanto más emisiones luminiscentes.

## **5.2. Estudio de las propiedades de recombinación electrónica superficial en películas de ZnO.**

Se han utilizado las técnicas de espectroscopía y REBIC en el STM con el fin de analizar las propiedades de recombinación electrónica superficial de las películas delgadas de ZnO. Debido a la estructura granular que presentan las muestras, se ha prestado especial atención a la influencia de las fronteras de grano sobre dichas propiedades. Estas fronteras presentan en nuestro material características eléctricas específicas a causa de las barreras eléctricas que originan. No obstante, sus propiedades de recombinación se han estudiado casi siempre a una escala macroscópica mientras que hay menor información cuando las estructuras están formadas por granos de pequeñas dimensiones, como ocurre en las láminas que estudiamos aquí.

Las propiedades eléctricas y electrónicas de las fronteras de grano en cerámicas de ZnO se han estudiado ampliamente en la literatura debido al comportamiento como varistor de este material. Existen numerosos trabajos en los que se estudia la relación de las fronteras de grano con este efecto y se han establecido modelos que explican la respuesta eléctrica obtenida. Como discutiremos más adelante, las fronteras de grano de las películas delgadas investigadas en el presente trabajo se comportan de forma similar y estos modelos se pueden aplicar también a nuestra situación.

Se ha utilizado la espectroscopía en el microscopio túnel de barrido operando en el modo CITS (Current Imaging Tunnelling Spectroscopy). Esta herramienta permite

correlacionar comportamientos electrónicos locales con determinados rasgos topográficos de la superficie de las muestras, ya que, como se ha descrito en el capítulo 2, se pueden adquirir simultáneamente las imágenes de corriente a distintos voltajes aplicados a la muestra y la imagen de topografía de la misma zona de la superficie. De esta forma, se pueden reconstruir las curvas  $I - V$  correspondientes a cada uno de los puntos de la imagen y, así, conocer cuales son las características especiales de la superficie que provocan el comportamiento observado.

Una vez que se determinaron las propiedades electrónicas superficiales de las muestras y en vista de los resultados obtenidos, se realizó un estudio de las películas mediante REBIC – STM. Esta técnica se ha utilizado con éxito anteriormente para la caracterización a nivel nanométrico de defectos en otros materiales como el  $\text{CuInSe}_2$ <sup>130</sup> y en ZnO sinterizado<sup>120</sup>, sin embargo, su uso no está muy extendido, a pesar de las claras ventajas en cuanto a resolución espacial que presenta en comparación con el REBIC – SEM. En el capítulo 2 de la presente memoria mencionábamos que la resolución que se puede alcanzar utilizando esta técnica en el SEM es de 1  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. En los casos en los que la longitud de difusión de portadores sea menor o se utilicen bajos voltajes de aceleración de los electrones, la resolución lateral puede ser mayor, del orden de algunos cientos de nanómetros. Sin embargo, en el caso que nos ocupa, los tamaños de grano varían entre los 10 y los 550 nm por lo que es necesario utilizar una técnica que nos permita apreciar en detalle las características de la superficie. Según los trabajos previos realizados sobre  $\text{CuInSe}_2$ <sup>130</sup>, para un voltaje túnel aplicado entre punta y muestra de 10 V, el tamaño del volumen de generación es de 5 nm trabajando en condiciones de ultra – alto vacío. Para el caso de ZnO sinterizado, Díaz-Guerra y Piqueras<sup>120</sup> obtuvieron imágenes de REBIC – STM en alto vacío en las que se resolvían rasgos de las fronteras de grano con un tamaño de 20 nm. Por tanto, esta novedosa técnica parece ser la opción adecuada en nuestro caso, tanto por la resolución lateral que se puede alcanzar como por el tipo de información eléctrica que se puede obtener con ella.

- Resultados

En las dos películas pertenecientes al primer régimen de crecimiento, las curvas de conductancia diferencial normalizada obtenidas muestran una gran dispersión. Los valores del intervalo de energías prohibidas en superficie varían entre 0.2 y 1.7 eV en la película 26 y están alrededor de 1 eV para la 28, esta situación se produce tanto en las curvas adquiridas sobre los granos como en las que se realizan en las fronteras. La dispersión se obtiene, también, en el tipo de conductividad superficial que presentan los granos, existen zonas con conductividad tipo p y otras con tipo n. Sin embargo, en general, las fronteras de grano presentan un comportamiento tipo p o intrínseco.

En la figura 5.15 se muestra una imagen de corriente constante de la película 28 (parte a) junto con las curvas de conductancia diferencial normalizada (parte b) adquiridas sobre los puntos marcados en (a). La curva representada con una línea negra (punto a de la imagen) corresponde al interior de uno de los granos, la zanja de energías prohibidas tiene un valor aproximado de 1 eV y la conductividad es tipo n. La línea azul corresponde a otro grano de la película, en este caso el valor del intervalo de energías prohibidas es de 1.1 eV y la conductividad es tipo p. En el caso de la frontera (línea roja), la zona plana de la curva tiene un valor en torno a 1.2 eV, mientras que el comportamiento es tipo p.

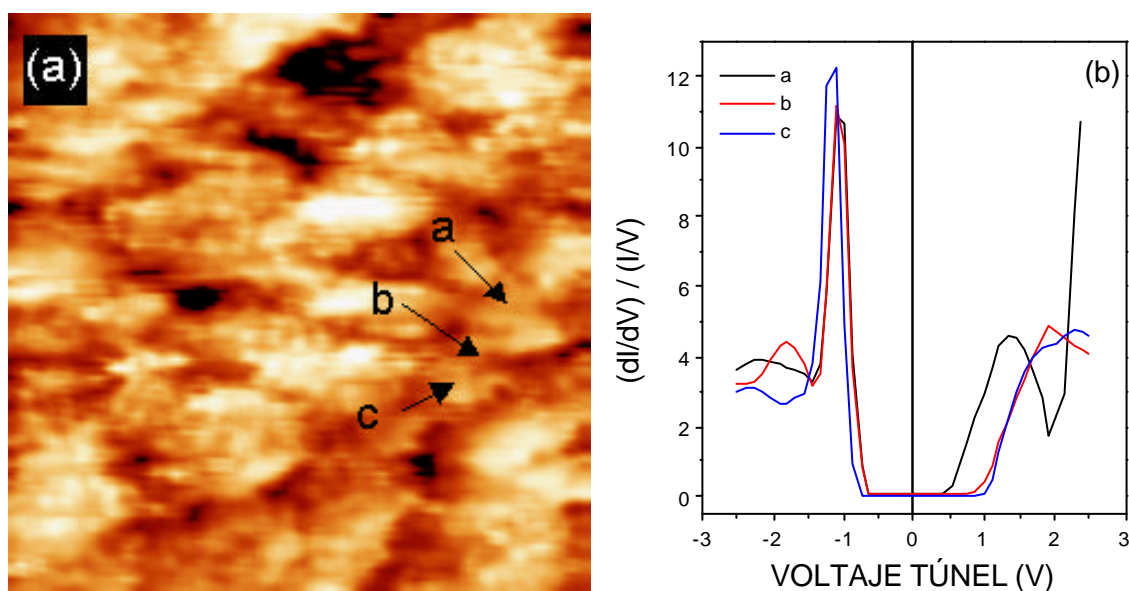


Figura 5.15. (a) Imagen de topografía de STM realizada sobre un área de  $55 \times 55 \text{ nm}^2$  de la película 28 con  $V_t = -1.8 \text{ V}$  e  $I_t = 0.2 \text{ nA}$ , (b) curvas de conductancia diferencial normalizada adquiridas sobre las zonas marcadas en la parte (a).

En la muestra 26, que presenta un tamaño de grano mayor que la 28, la situación que se produce al realizar las curvas de conductancia diferencial normalizada es similar al caso anterior. En la figura 5.16 se presentan la imagen de topografía y las curvas adquiridas sobre la superficie de esta muestra. En este caso, los granos tienen valores del intervalo de energías prohibidas comprendidos entre 1.2 eV (caso a, línea negra) y 0.9 eV (caso c, línea azul) el tipo de conductividad es p para el primero e intrínseco para el segundo. La frontera presenta una zanja de energías prohibidas de, aproximadamente, 1.6 eV mientras que vemos, por la asimetría de la curva respecto al voltaje cero, que el comportamiento es tipo p.

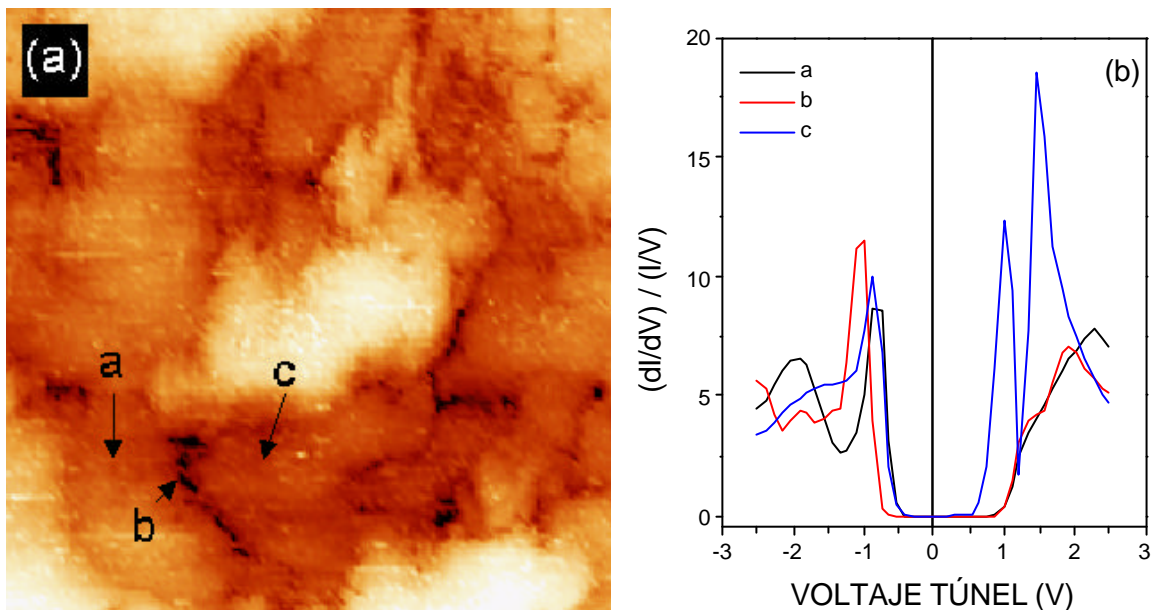


Figura 5.16. (a) Imagen de topografía de STM realizada sobre un área de  $350 \times 350 \text{ nm}^2$  de la película 26 con  $V_t = -1.8 \text{ V}$  e  $I_t = 0.2 \text{ nA}$ , (b) curvas de conductancia diferencial normalizada adquiridas sobre las zonas marcadas en la parte (a).

Al pasar a las muestras pertenecientes al segundo régimen de crecimiento, la situación que se produce en las fronteras de granos se observa de forma más clara. En este caso, las imágenes de corriente túnel adquiridas con distintos voltajes aplicados a la muestra presentan un contraste más marcado y se pueden observar tres regiones diferenciadas. La primera de ellas corresponde al interior de los granos, la situación en ellos vuelve a presentar una dispersión grande tanto en los valores del intervalo de energías prohibidas como en el tipo de conductividad superficial que se obtiene. A continuación, se observa una zona intermedia entre los granos y las fronteras con un comportamiento diferente y, finalmente, la zona de la propia frontera que, como ya ocurría en las películas

anteriores, presenta un comportamiento tipo p. En general, se puede afirmar que la zanja de energía prohibida en superficie es mayor en la zona de las fronteras que en los granos.

En la película 35, que se encuentra al comienzo de este segundo régimen de crecimiento, las imágenes de CITS permiten observar un marcado contraste asociado a las fronteras de grano. Estas imágenes permiten determinar las zonas de la muestra en las que las propiedades de conducción varían. En el caso que nos ocupa, se aprecia que las desviaciones más acusadas se producen en las fronteras de grano, sobre todo al aplicar a la muestra potenciales negativos, mientras que en el interior de los granos no se observan diferencias notables. La figura 5.17 muestra la imagen de topografía realizada sobre esta película junto con tres de las imágenes de CITS adquiridas simultáneamente.

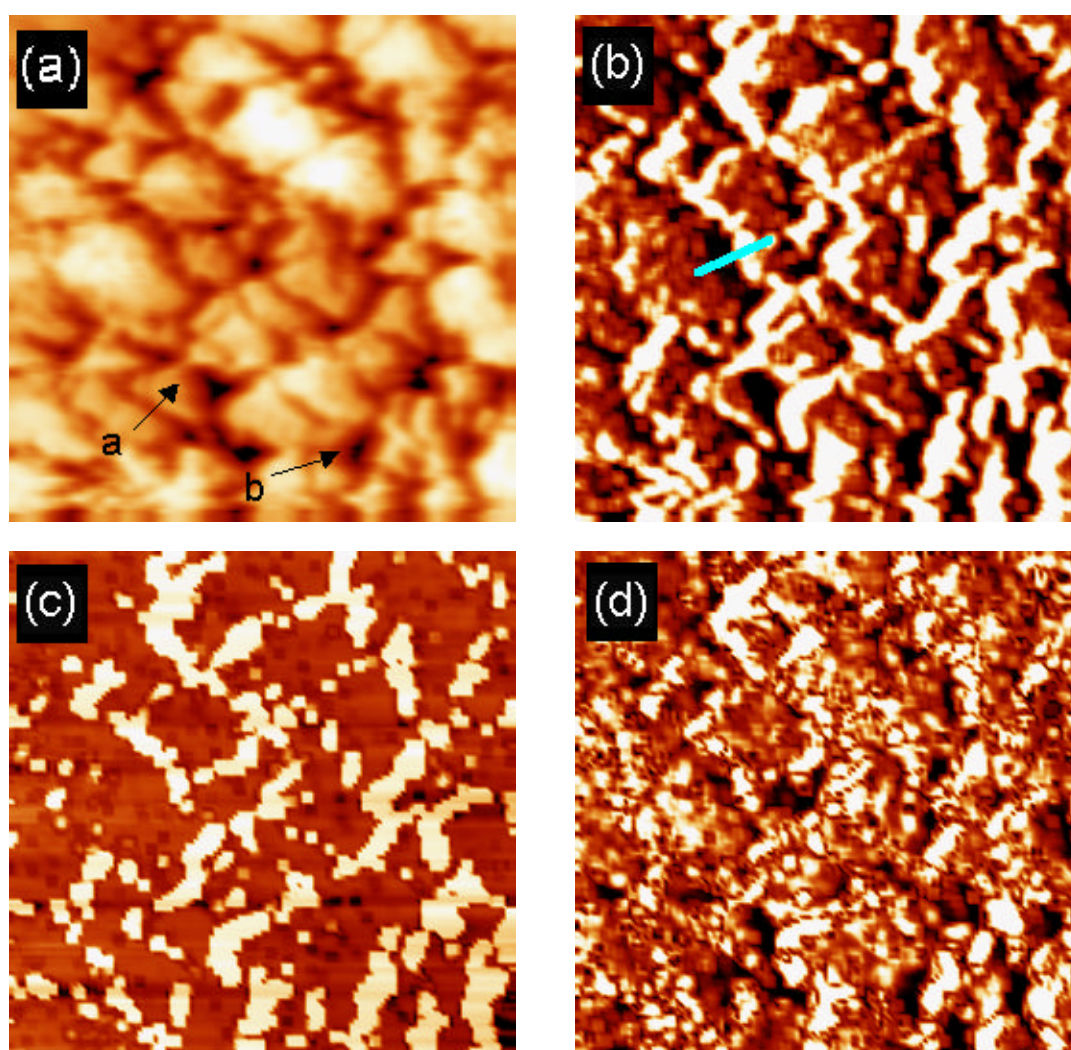


Figura 5.17. Imagen de topografía realizada sobre un área de  $1.2 \times 1.2 \mu\text{m}^2$  de la película 35 con  $V_t = -1.8 \text{ V}$  e  $I_t = 0.5 \text{ nA}$  (a) e imágenes CITS adquiridas con (b)  $-2.0 \text{ V}$ , (c)  $-0.23 \text{ V}$  y (d)  $+2.0 \text{ V}$ . En la parte (a) se marcan las posiciones sobre las que se han tomado las curvas de conductancia diferencial normalizada de la figura 5.18 y en la (b) la línea sobre la que se ha realizado el perfil de la misma figura.

Debido al contraste observado en las imágenes de corriente que muestran comportamientos distintos en los granos y en las fronteras, se han realizado las correspondientes curvas de conductancia en puntos localizados dentro de las fronteras y en el interior de los granos, estas curvas se muestran en la figura 5.18 (a). El valor del intervalo de energías prohibidas superficial en las fronteras es mayor que en los granos. En las primeras, este valor es, aproximadamente, de 2.4 eV y el tipo de conductividad es p, en el interior de los granos la zanja de energías prohibidas es de aproximadamente 0.5 eV mostrando, en este caso particular, un comportamiento p. Se ha obtenido, también, un perfil de la señal de corriente en la imagen tomada a  $-2.0$  V para poder medir de forma aproximada el tamaño de la zona de influencia eléctrica de las fronteras de grano [fig. 5.18 (b)]. Ésta equivale a la zona de la imagen en la que se observa el contraste y corresponde al intervalo marcado con las flechas azules de la figura. Para definir esta zona, se han escogido como límites los puntos en los que el contraste de la imagen recuperaba el nivel medio. Según esta designación, el tamaño de la zona de influencia de las fronteras dentro de un grano es de 75 nm, aproximadamente.

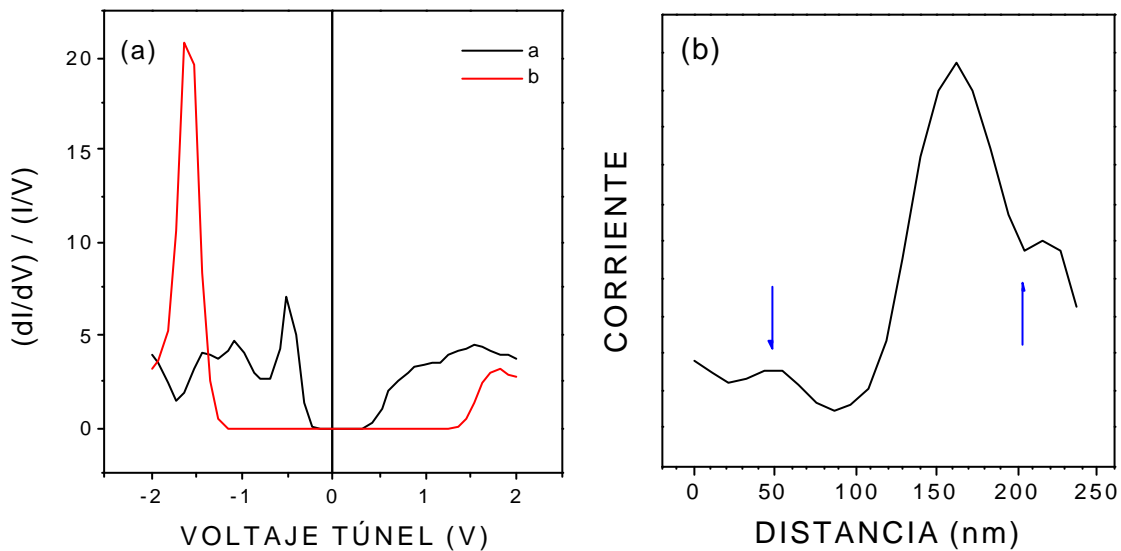


Figura 5.18. (a) Curvas de conductancia diferencial normalizada realizadas sobre los puntos marcados en la parte (a) de la figura 5.17 correspondientes al interior de un grano (línea negra) y al de una frontera (línea roja), (b) perfil de corriente realizado sobre la línea azul de la figura 5.15 (b), el intervalo comprendido entre las dos flechas corresponde a la zona de influencia de la frontera de grano.

El comportamiento que hemos descrito para esta muestra se observa de forma más clara en la película 32, aquella que tiene un mayor tamaño de grano. Como muestran los

resultados presentados, las fronteras de grano influyen significativamente en las propiedades de recombinación superficial del material. En el caso de la muestra 32, el comportamiento es similar al obtenido en la 35. Las imágenes de CITS presentan, de nuevo, un marcado contraste asociado a las fronteras, sobre todo cuando se realizan a voltajes aplicados a la muestra negativos. Se puede observar un ejemplo de estas imágenes en la figura 5.19.

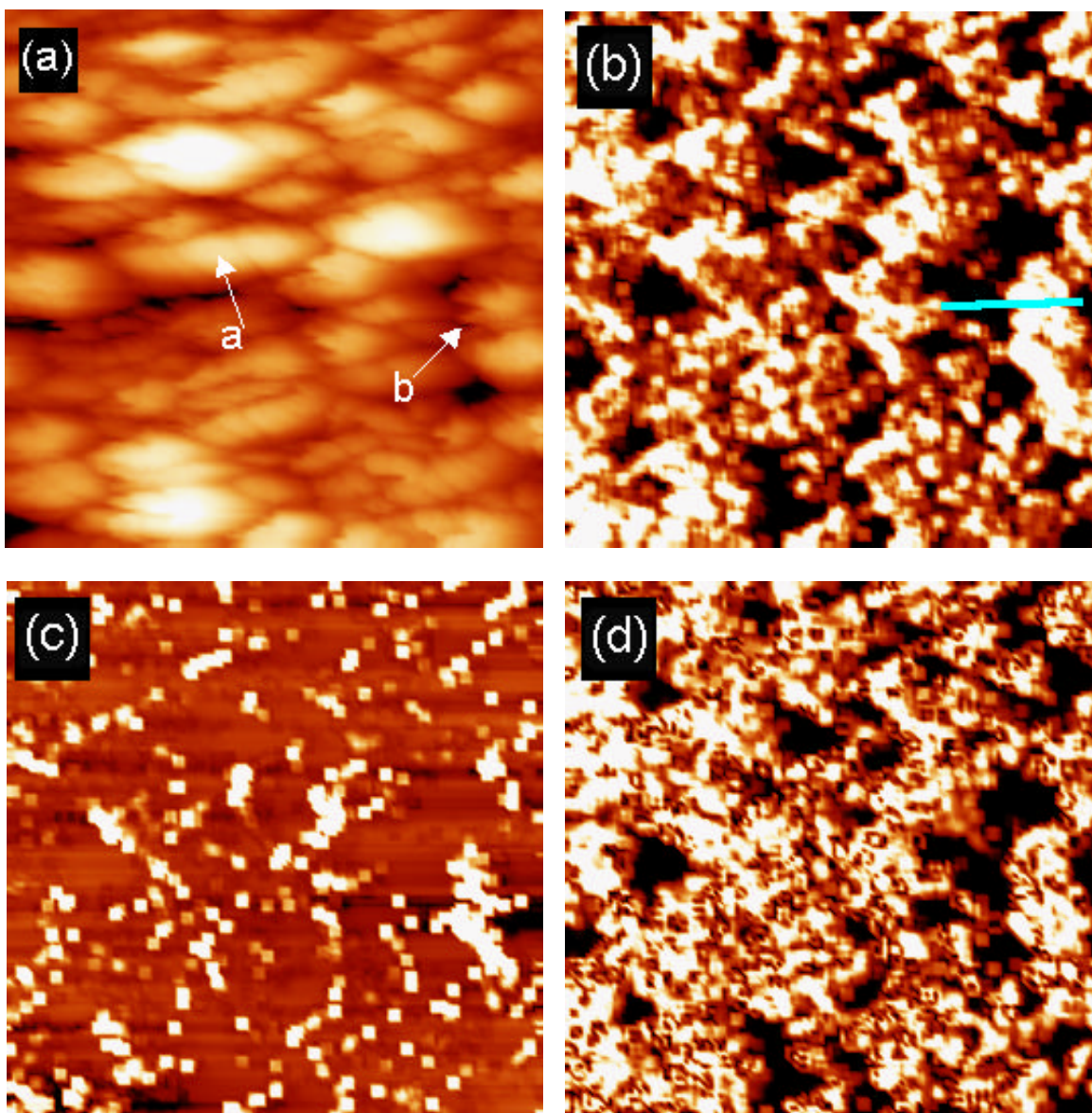


Figura 5.19. Imagen de topografía realizada sobre un área de  $2 \times 2\ \mu\text{m}^2$  de la película 32 con  $V_t = -1.8\text{ V}$  e  $I_t = 0.2\text{ nA}$  (a) e imágenes CITS adquiridas con (b)  $-2.0\text{ V}$ , (c)  $-0.23\text{ V}$  y (d)  $+2.0\text{ V}$ . En la parte (a) se marcan las posiciones sobre las que se han tomado las curvas de conductancia diferencial normalizada de la figura 5.20 y en la (b) la línea sobre la que se ha realizado el perfil de la misma figura.



Como habíamos hecho para la muestra 35, también en este caso se han tomado las curvas de conductancia en puntos en el interior y en los límites de grano como los marcados en la figura 5.19 (a). Estas curvas se muestran en la figura 5.20 (a), la línea negra representa el espectro realizado sobre un grano (posición a), podemos observar que el intervalo de energías prohibidas en superficie tiene un valor pequeño, 0.25 eV aproximadamente, y presenta una conductividad tipo p. En la posición b (línea roja), correspondiente a una frontera de grano, la zanja de energía prohibidas es mayor, alcanzando un valor de 2.6 eV, también en este caso la conductividad superficial es tipo p. En la parte b de la misma figura, se ha representado el perfil de corrientes a lo largo de la línea marcada en la imagen (b) de la figura 5.19, como habíamos realizado en el caso de la muestra 35 [ver fig. 5.18 (b)], se han marcado con unas flechas las posiciones que delimitan el intervalo en el que la frontera de grano influye en las propiedades electrónicas de la superficie. Vemos en este caso que la zona de influencia dentro de un grano se extiende 120 nm, un valor ligeramente mayor que el que habíamos encontrado para la película 35.

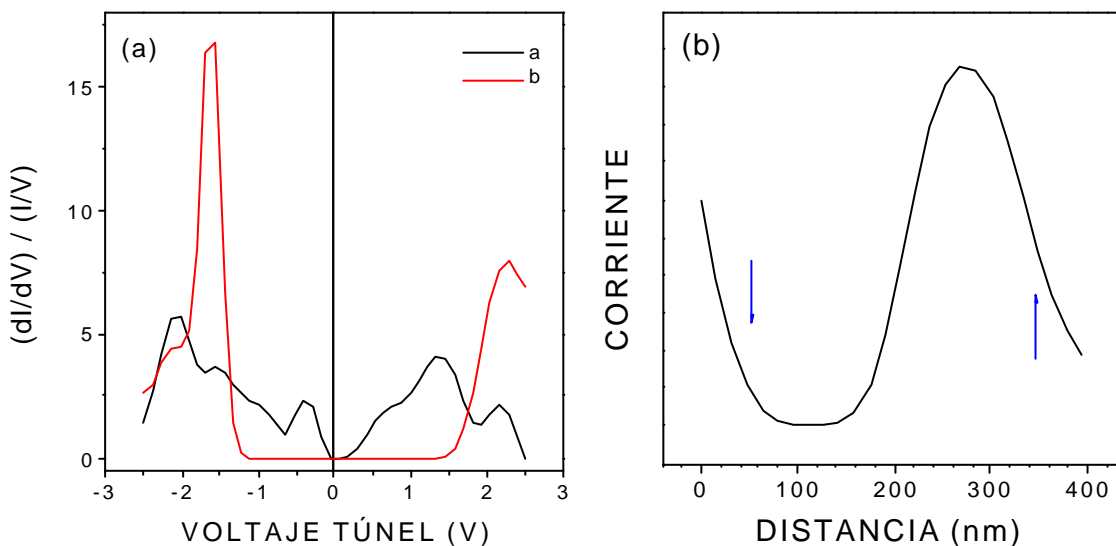


Figura 5.20. (a) Curvas de conductancia realizadas sobre los puntos marcados en la parte (a) de la figura 5.19 correspondientes al interior de un grano (línea negra) y al de una frontera (línea roja), (b) perfil de corriente realizado sobre la línea azul de la figura 5.19 (b), el intervalo comprendido entre las dos flechas corresponde a la zona de influencia de la frontera de grano.

Los resultados que se han mostrado hasta ahora muestran la clara influencia de las fronteras de grano en las propiedades electrónicas superficiales de las películas de ZnO.

Además, vemos que la zona de influencia no sólo comprende a la frontera en sí, sino que se extiende en el interior de los granos distancias entre 70 y 100 nm, aproximadamente. Con el fin de estudiar con más detalle el tipo de efecto que se produce, se han realizado imágenes de CITS de la superficie de la película 32 con mayores aumentos, en las que se observa, claramente, la presencia de una frontera de grano.

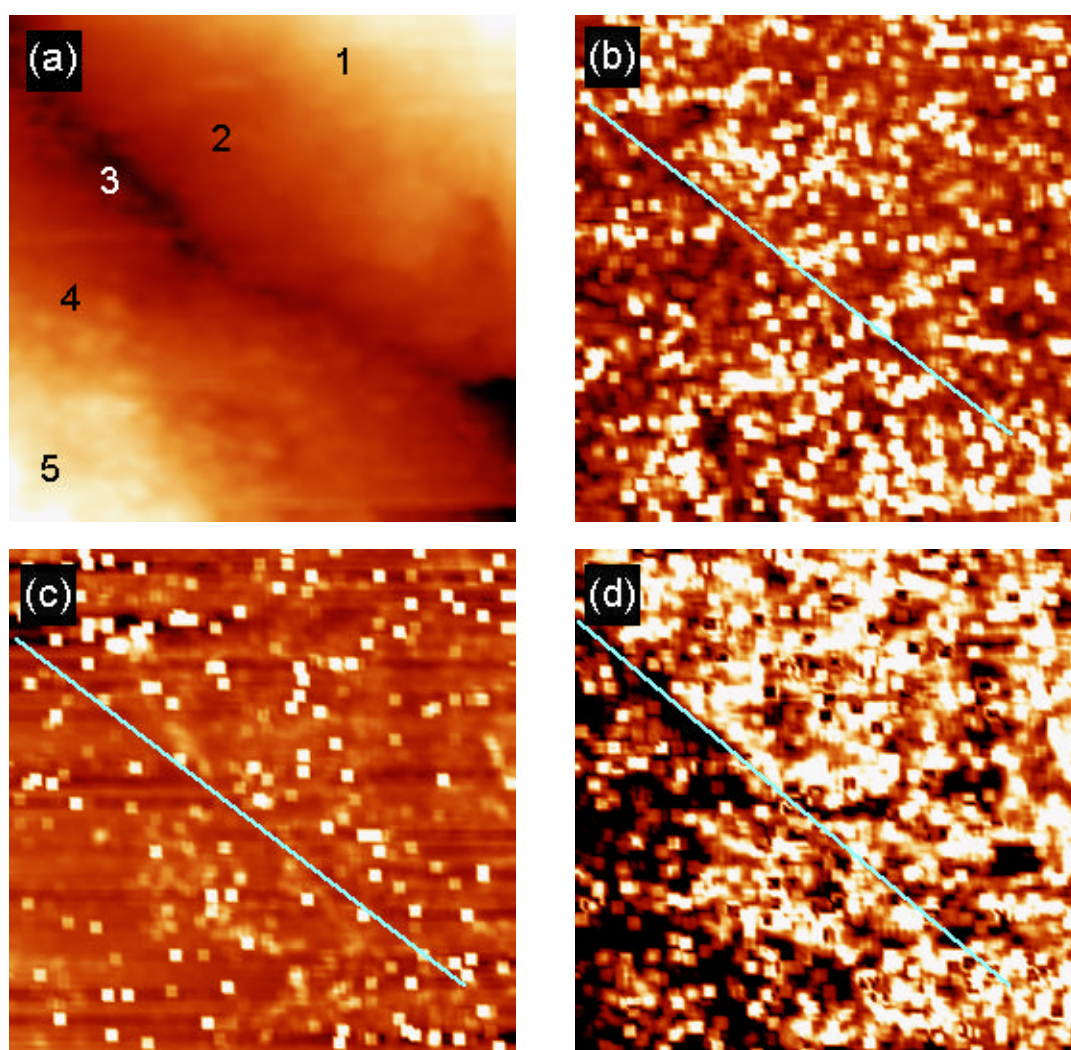


Figura 5.21. Imagen de topografía realizada sobre un área de  $90 \times 90 \text{ nm}^2$  de la película 32 con  $V_t = -1.8 \text{ V}$  e  $I_t = 0.2 \text{ nA}$  (a) e imágenes CITS adquiridas con (b)  $-2.0 \text{ V}$ , (c)  $-0.23 \text{ V}$  y (d)  $+2.0 \text{ V}$ . En la parte (a) se marcan las posiciones sobre las que se han tomado las curvas de conductancia diferencial normalizada de la figura 5.22.

En la figura 5.21 se pueden observar las imágenes de topografía y CITS de una de las fronteras, las líneas azules de estas últimas indican la posición de la frontera. De nuevo, las imágenes revelan un contraste asociado a la frontera que, en este caso, sólo es apreciable para voltajes túnel aplicados positivos [fig. 5.21 (d)] mientras que para potenciales negativos [figs. 5.21 (b) y (c)] apenas se puede observar diferencias. En la

imagen de topografía, parte (a) de la figura, se han marcado las posiciones en las que se han adquirido las curvas de conductancia de la figura 5.22.

La adquisición de las curvas de conductancia diferencial normalizada se ha realizado siguiendo una secuencia de forma que se empieza en el centro del grano, se pasa a la zona del grano cercana a la frontera, se llega al interior de la frontera y se continúa, alejándonos de la misma hasta llegar, de nuevo, al interior del grano adyacente. Estos espectros los podemos observar en la figura 5.22. En el punto 1 (centro del grano), el intervalo de energías prohibidas en superficie tiene un valor de 1 eV y la conductividad es tipo n, al acercarnos a la frontera (punto 2) la zanja de energías prohibidas se reduce a 0.8 eV y se pasa a conductividad tipo p. En el interior de la frontera (punto 3) aumenta el valor de la zanja hasta 1.8 eV y se comporta como intrínseco. En las posiciones 4 y 5, se vuelve a recuperar la situación que se tenía en los puntos 2 y 1, respectivamente. Vemos, por tanto, que la estructura, en cuanto a conductividad superficial se refiere, es del tipo n – p – i – p – n. Si bien esta secuencia en la variación del tipo de conductividad es representativa de estas muestras, la sucesión de los valores numéricos del intervalo de energías prohibidas que mostramos no son reproducibles, sino que varían de unas fronteras a otras.

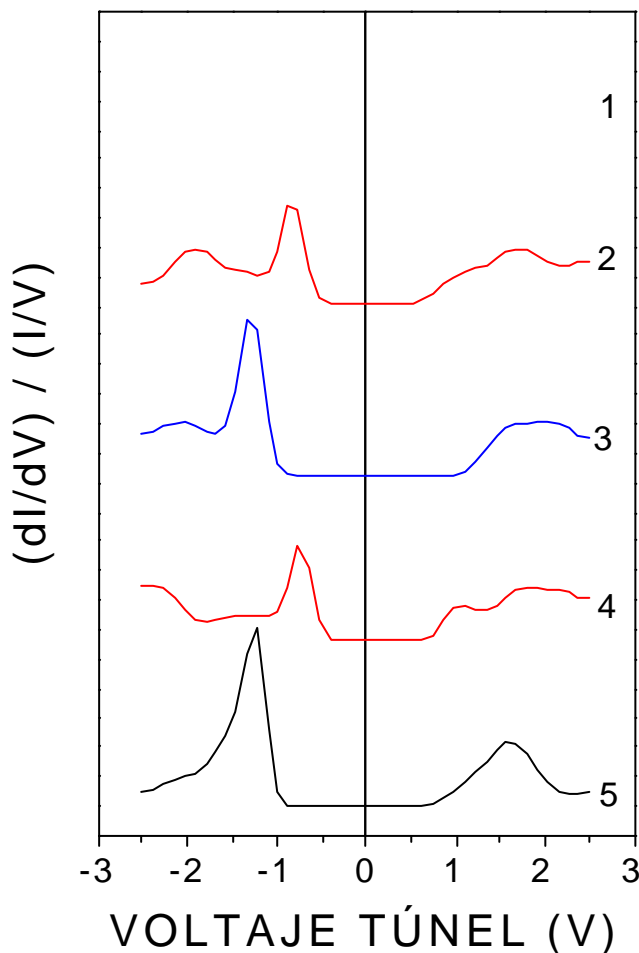


Figura 5.22. Curvas de conductancia adquiridas sobre las posiciones indicadas en la figura 5.21 (a)

Para finalizar con la caracterización eléctrica en superficie de las muestras, se ha utilizado la técnica de REBIC – STM. Los resultados de espectroscopía túnel muestran que las fronteras de grano son la fuente principal de contraste en las imágenes de CITS, por lo que parece plausible esperar que en las imágenes de REBIC sean estos mismos defectos los que provoquen diferencias en la señal. Por otra parte, hemos visto que la extensión de las zonas de influencia eléctrica de las fronteras dentro de un grano es del orden de 70–120nm, por lo que si queremos observar estas zonas en detalle es necesario utilizar la técnica REBIC combinada con el microscopio túnel de barrido para lograr la resolución lateral adecuada. Asimismo, en vista de los resultados anteriores, se han investigado las dos películas que poseen un tamaño de grano mayor debido a que es en estas muestras en las que se observa con mayor claridad el efecto de las fronteras, además de tener una estructura de grano mejor desarrollada.

Las imágenes de REBIC – STM que se muestran a continuación se han adquirido polarizando la punta del microscopio, en lugar de la muestra, y con voltajes túnel positivos. Los intentos que se realizaron para adquirir las imágenes con voltajes aplicados a la punta negativos dieron lugar a una corriente túnel inestable, resultando imposible realizar el barrido sobre el área a estudiar. Por tanto, en las condiciones experimentales utilizadas, existe un flujo de electrones procedente de la muestra y que se dirige hacia a la punta, por lo que las corrientes eléctricas generadas en la muestra y que se recogen en los contactos son corrientes de huecos. Esto quiere decir que el mecanismo físico es ligeramente diferente al que se tiene al utilizar la técnica en el SEM, en donde lo que se hace es inyectar electrones en la muestra, sin embargo, la aparición de contraste en las imágenes seguirá estando relacionada con la presencia de defectos cargados y campos eléctricos en la superficie de la muestra, como se explicaba en el capítulo 2.

En la figura 5.23 se muestran imágenes STM de corriente constante (parte a) y REBIC – STM (parte b) de la película 32. Podemos observar un grano junto con las dos fronteras que lo delimitan, ambas dan lugar al típico contraste blanco – negro en la imagen REBIC. Para poder visualizar mejor este tipo de contraste, se ha obtenido un perfil de la señal de corriente sobre una de ellas [fig. 5.23 (c)]. Podemos comprobar, tanto en las imágenes como en el perfil, que la barrera no es simétrica, la parte brillante da mayor

contraste y abarca una zona mayor. De nuevo, el perfil nos muestra que la zona de influencia de la frontera, medida entre los puntos en los que la señal recupera el valor medio, se extiende alrededor de 60 nm hacia el interior de los granos.

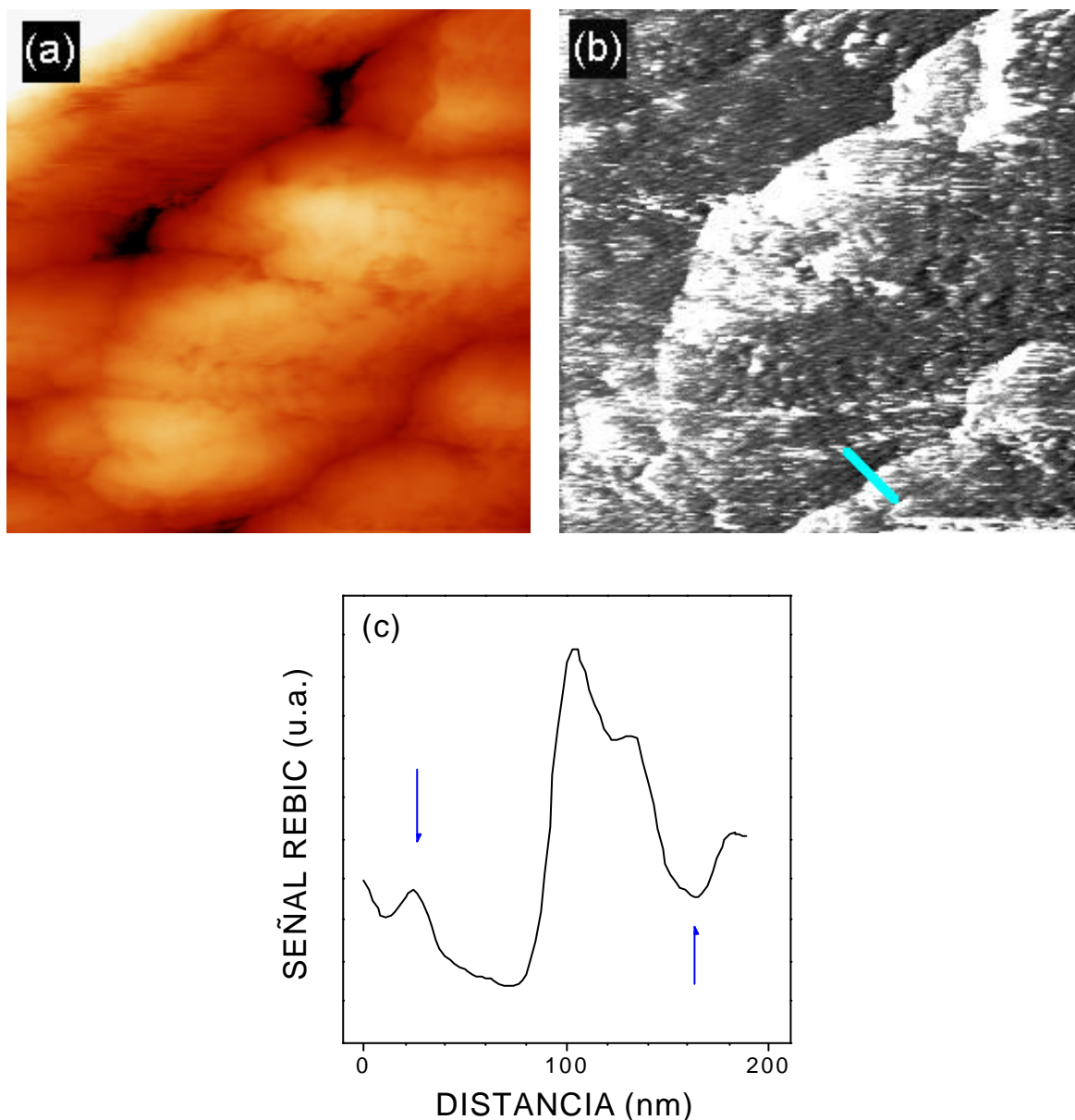


Figura 5.23. Imagen STM de corriente constante (a) y REBIC (b) adquiridas con el STM sobre un área de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  de la película 32,  $V_t = 2V$  e  $I_t = 2 \text{ nA}$ . La parte (c) representa el perfil de la señal REBIC realizado sobre la línea azul de la parte (b).

Para aumentar la resolución lateral de las imágenes, se han barrido áreas de menores dimensiones, de esta forma se consigue observar detalles de la imagen REBIC con tamaños aproximados en torno a 3 – 4 nanómetros, este es el caso de la frontera de

grano indicada con una flecha en la figura 5.24. En esta figura se presentan las imágenes de topografía (a) y REBIC (b) realizadas sobre un área de  $170 \times 170 \text{ nm}^2$  de la película 32. Además de la frontera, podemos observar contraste REBIC en otras zonas de la superficie. Algunas de estas zonas corresponden a escalones de uno de los granos, mientras que otras están relacionadas con la estructura fina observada en los bordes de los escalones de la que hablábamos en la sección anterior.

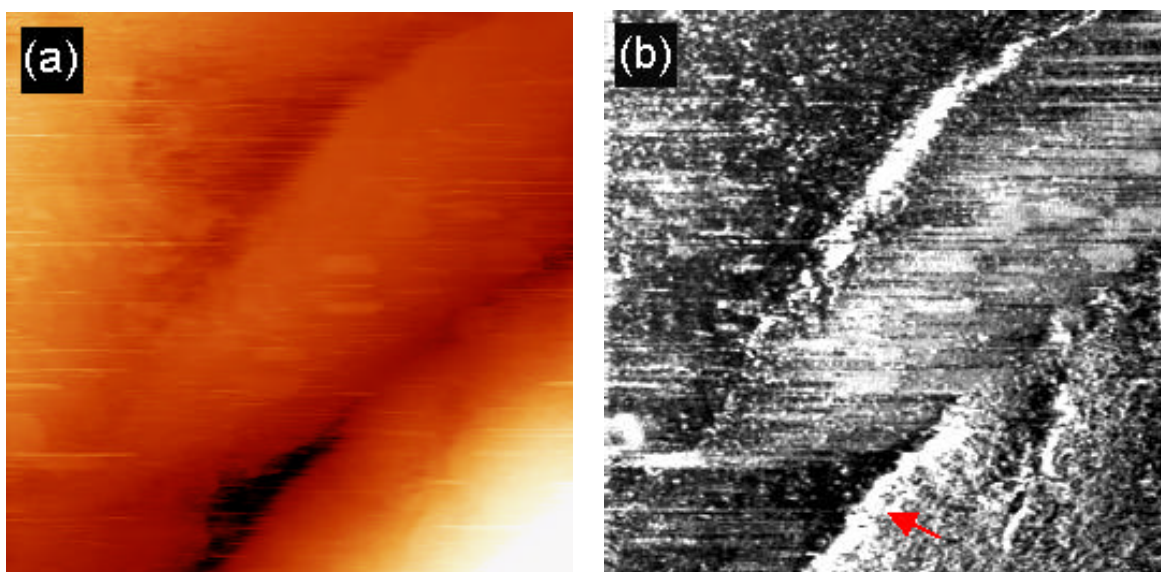


Figura 5.24. Imágenes de topografía (a) y REBIC (b) realizadas con el STM sobre un área de  $170 \times 170 \text{ nm}^2$  en la película 32,  $V_t = 2.1 \text{ V}$  e  $I_t = 22 \text{ nA}$ .

En el caso de la película 35, existen otras estructuras, además de las fronteras de grano, que también se pueden observar en las imágenes REBIC como se muestra en la figura 5.25. En la parte (b), correspondiente a la señal REBIC, hay pequeñas zonas más brillantes que corresponden a los granos más pequeños que se observan en las imágenes STM (parte a). El tamaño de estos granos es de  $60 - 70 \text{ nm}$ , aproximadamente, lo que parece coincidir con los tamaños de las zonas de influencia de las fronteras que habíamos visto anteriormente.

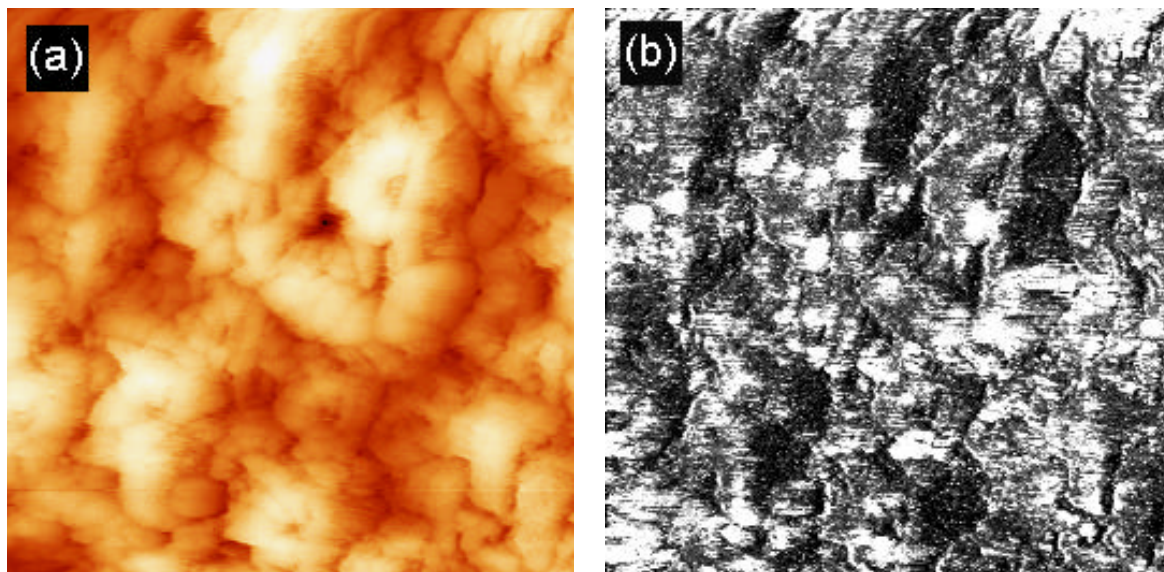


Figura 5.25. Imágenes de topografía (a) y REBIC (b) realizadas con el STM sobre un área de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  en la película 35,  $V_t = 2\text{V}$  e  $I_t = 4\text{nA}$ .

- Discusión de resultados

Los resultados obtenidos utilizando las técnicas de CITS y REBIC en el microscopio túnel de barrido muestran la clara influencia que tienen las fronteras de grano en las propiedades de recombinación electrónica superficial de las películas delgadas de ZnO. Además, las curvas de conductancia diferencial normalizada nos indican que también existen diferencias en el comportamiento entre unos granos y otros.

Todas las películas investigadas presentan un comportamiento superficial diferente, tanto en el tipo de conductividad como en la anchura del intervalo de energías prohibidas, entre el interior de los granos y las fronteras. Las diferencias son más marcadas y se observan mejor en las dos muestras pertenecientes al segundo régimen de crecimiento, aquellas que poseen un tamaño de grano mayor. Este hecho puede deberse a dos razones, la primera es que en las películas 28 y 26 los granos son pequeños y no se encuentran bien desarrollados, como se mostraba en la sección anterior del presente capítulo, lo que puede provocar que las estructuras electrónicas que dan lugar a los efectos observados en las películas 35 y 32, que discutiremos a continuación, tampoco se hayan desarrollado en su totalidad. La segunda razón la podemos encontrar en la resolución lateral alcanzable con la técnica utilizada. Mencionábamos en el capítulo 4 que en semiconductores con intervalos

de energías prohibidas elevados, por debajo de la punta del STM, se forma una zona de carga espacial que imposibilita observar características electrónicas de la superficie con tamaños inferiores a los de esta zona <sup>114</sup>. En las dos películas de tamaño menor, puede ocurrir que esta zona de carga espacial sea de tamaño comparable o mayor que los granos de manera que sólo observemos un promedio de los granos y las fronteras. Por lo tanto, para poder observar el efecto real que tienen las fronteras de grano sobre las propiedades de recombinación electrónica en las muestras investigadas, hemos de limitarnos a las películas 35 y 32, en las que tanto las fronteras como sus áreas de influencia tienen tamaños superiores a los de la zona de carga espacial formada bajo la punta túnel.

En estas películas de grano mayor, la principal característica que podemos observar es el aumento del intervalo de energías prohibidas en superficie dentro de las fronteras de grano [ver figs. 5.18 (a) y 5.20 (a)] en las que el valor de este intervalo está en torno a 1.6 – 1.7 eV. Además, las fronteras presentan mayoritariamente una conductividad intrínseca o tipo p. Este hecho se puede atribuir a la existencia de campos eléctricos y a la formación de zonas de carga espacial alrededor de las fronteras. Existen numerosos trabajos en los que se ha estudiado, mediante caracterización eléctrica, el efecto de las fronteras de grano en cerámicas sinterizadas de ZnO debido a su implicación en el comportamiento varistor observado en dicho material <sup>25, 27, 131, 132</sup>. El modelo que se acepta comúnmente para explicar este efecto es el de la formación de una capa intergranular aislante en las fronteras de grano creada por el propio ZnO <sup>27, 131</sup>. Si recordamos lo que se mencionaba en el capítulo 1 de esta memoria, este material presenta conductividad tipo n debido a la aparición durante el proceso de crecimiento de  $V_O$  que introducen niveles donadores poco profundos. En las fronteras de grano, se produce un relleno de estas vacantes, lo que provoca que el nivel de Fermi baje, dando lugar a una capa de material intrínseco. Este modelo explicaría los resultados que hemos obtenido aquí, al formarse una capa con características aislantes, el intervalo de energías prohibidas aumenta y, por otra parte, la bajada de  $E_F$  origina que el tipo de conductividad observado sea intrínseco o p.

El efecto de la formación de esta capa intergranular aislante no es únicamente el del cambio del valor de la zanja de energías prohibidas y del tipo de conductividad en la propia frontera. Si se atiende a lo observado en las curvas de conductancia realizadas lejos, en la



proximidad y en el interior de las fronteras [fig. 5.22], podemos observar que, además de esta capa, al acercarnos a la frontera (curvas 2 y 4) existe una zona en la que la conductividad es tipo p. Según el modelo de barreras propuesto por Emtage <sup>25</sup>, la existencia de la capa aislante provoca la aparición de una capa de empobrecimiento que se extiende desde la frontera hacia el interior de los granos ya que las trampas electrónicas del aislante absorben electrones procedentes de los granos de ZnO. Si el doblado de bandas producido es lo suficientemente grande, esta capa de empobrecimiento puede incluso convertirse en una capa de inversión, que mencionábamos en el capítulo anterior, que dé lugar a una conductividad tipo p. Por lo tanto, las zonas tipo p adyacentes a las fronteras de grano que se observan en nuestras películas corresponderían a estas capas de inversión. La situación que acabamos de explicar se esquematiza en la figura 5.26, en ella podemos observar la secuencia n-p-i-p-n de la que hablábamos, que se relaciona con la estructura grano-capa de inversión-capa aislante-capa de inversión-grano.

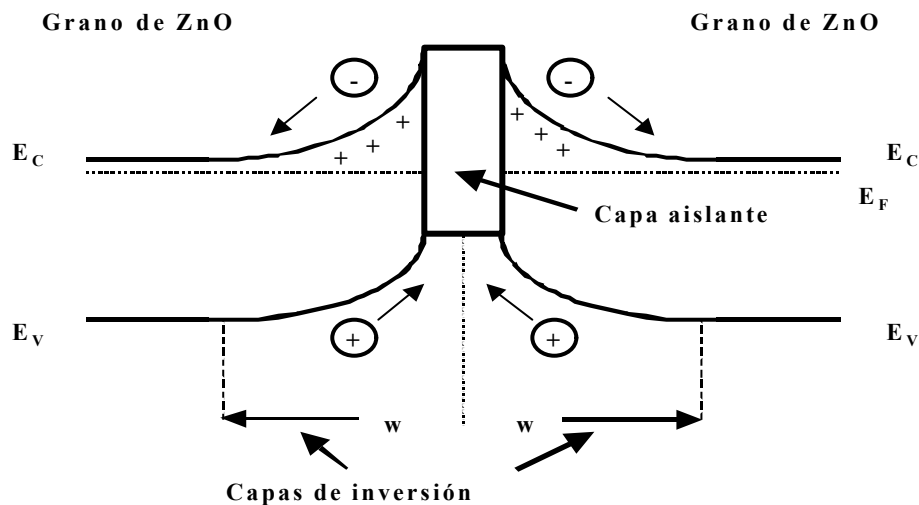


Figura 5.26. Diagrama de energías de la unión de dos granos de ZnO.

En la figura podemos observar, además, que existe una zona de anchura  $w$  en la que la frontera tiene influencia sobre las propiedades de recombinación electrónica. Esta franja comprendería, aproximadamente, a la capa de inversión junto con la propia frontera de grano. En el presente trabajo, gracias a los perfiles trazados sobre las imágenes de CITS [figs.5.18 (b) y 5.20 (b)] hemos encontrado que esta zona tiene una anchura que varía entre 70 y 100 nm. En cerámicas de ZnO con comportamiento varistor, Emtage <sup>25</sup>, basándose en

cálculos teóricos, encontró que la anchura de franja aislante era de 40 nm, aproximadamente, mientras que, mediante medidas de la variación de la conductividad en función de la presión, determinó que la anchura de la capa de empobrecimiento tenía un valor aproximado de 50 nm. Estas medidas estarían de acuerdo con lo obtenido en las películas investigadas en nuestro caso. Además, este valor justificaría la imposibilidad de observar el efecto de las fronteras de forma clara en las películas de grano pequeño, ya que, en ellas, las zonas de inversión comprenderían la práctica totalidad del grano, pudiendo producirse un solapamiento de los efectos asociados a dos fronteras contiguas.

El efecto de las fronteras de granos en ZnO se ha estudiado también mediante otros métodos de inyección de haces. Löhnert y Kubalek <sup>133</sup> realizaron estudios mediante CL en el SEM de las propiedades de dichas fronteras en cerámicas sinterizadas de ZnO puro y determinaron que las zonas de la unión grano – grano comprendían una región de anchura 1  $\mu\text{m}$ . Vemos, por tanto, que la espectroscopía en el STM permite alcanzar una resolución lateral mucho mayor y observar los efectos locales con más detalle, además, los resultados obtenidos se ajustan perfectamente a las predicciones a partir de los modelos teóricos y de las medidas de caracterización eléctrica. Por otro lado, las investigaciones de STS anteriores realizadas por Rohrer y Bonnell <sup>119</sup> sobre varistores de ZnO muestran también diferencias significativas entre las zanjas de energía prohibidas de los granos y las fronteras, siendo de 0.5 – 0.7 eV para los primeros y de 2 eV para las segundas, valores que son comparables a los obtenidos en nuestro caso. Los autores asocian estas variaciones a la formación de capas de empobrecimiento con anchuras que varían entre 40 y 80 nm. Vemos que, bien en cerámicas sinterizadas o bien en película delgada, las propiedades de las fronteras de granos en el ZnO tienen características eléctricas comunes que pueden estudiarse mediante STS con una resolución espacial muy elevada.

Las imágenes de REBIC – STM [figs. 5.23 (b) y 5.24 (b)] muestran el típico contraste blanco – negro asociado a las fronteras de grano que se origina cuando en el material existen barreras de potencial debidas a la presencia de defectos cargados. Este tipo de contraste se ha obtenido, también, en trabajos anteriores realizados mediante la técnica de REBIC en el microscopio electrónico de barrido. Russell y col. <sup>134</sup> realizaron un estudio de las fronteras de grano en cerámicas sinterizadas no dopadas de ZnO utilizando esta

técnica, los resultados que obtuvieron son similares a los que mostramos aquí. El contraste observado en la mayoría de las fronteras correspondía a una línea blanca y otra negra paralelas entre sí. Este tipo de contraste no siempre era simétrico, sino que en algunas ocasiones una de las dos líneas presentaba una mayor intensidad relativa. Analizando los resultados, llegaron a la conclusión de que la variación en la distribución de defectos, en particular de las  $V_O$ , producía barreras de potencial en las fronteras que daban lugar a la señal REBIC.

Una situación similar se produce también en el caso de ZnSe policristalino. En este material, Holt y col.<sup>86</sup> observaron el mismo efecto de las fronteras en las imágenes REBIC, lo que atribuyeron a la presencia de un exceso de carga negativa en las mismas que producía un doblado de bandas en la zona y una región de carga espacial en el interior de los granos. La existencia de estas variaciones de carga da lugar a la aparición de barreras de potencial que producen un campo eléctrico a ambos lados del defecto cargado y, por tanto, a que la corriente recogida sea de signo opuesto a ambos lados de la frontera. La situación final de las barreras asociadas a las fronteras la describieron Russell y col.<sup>87</sup> para el caso de ZnSe policristalino y puede extrapolarse al caso del ZnO. Según las variaciones de contraste que observaron estos autores al aplicar potenciales externos a las muestras, el diagrama de bandas asociado a la unión de dos granos equivale a tener un par de barreras Schottky enfrentadas. Este modelo lo podemos también aplicar a nuestro caso ya que ambos materiales presentan un tipo de conductividad n y, como describíamos en el capítulo 1, estructuras de defectos similares. En la figura 5.27 se representa, de nuevo, la situación del doblado de bandas que se origina en las fronteras de grano, así como el contraste REBIC al que da lugar este doblado.

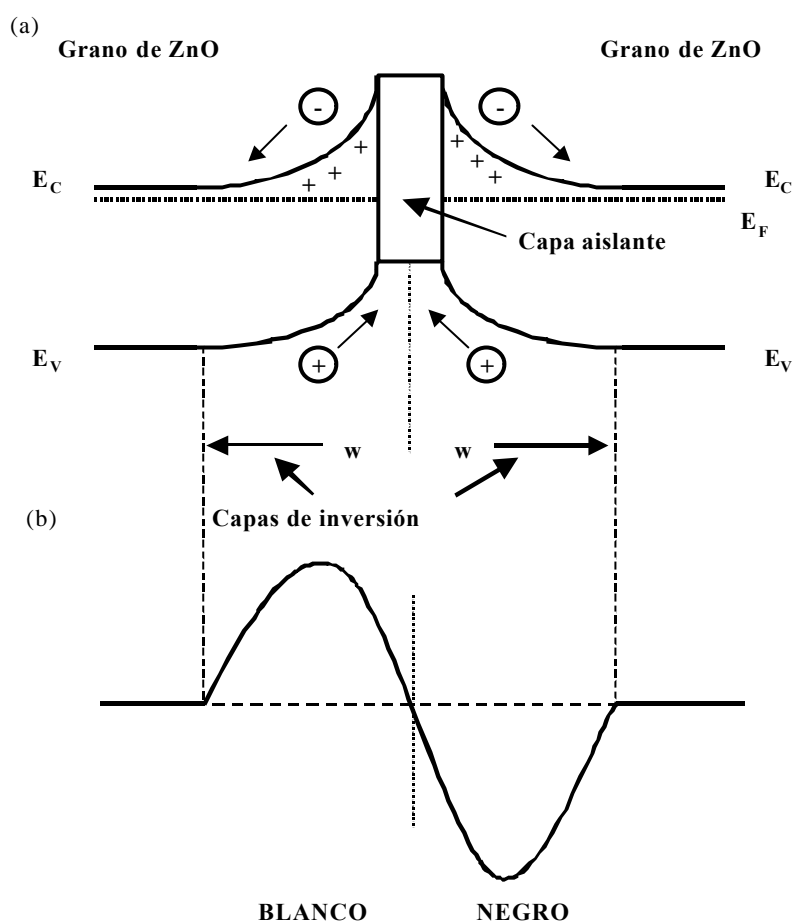


Figura 5.27. (a) Diagrama del doblado de bandas de energía que se produce en una frontera de grano del ZnO y (b) contraste blanco – negro de la señal REBIC asociado a dicho doblado.

Por tanto, en las imágenes REBIC de las películas de ZnO, se observan los efectos provocados por la variación de la concentración de defectos superficiales en las cercanías de las fronteras, hecho que se puede comprobar también mediante las medidas de espectroscopía túnel. En nuestro caso, la utilización de la técnica en el STM permite alcanzar una resolución espacial muy elevada de forma que se pueden observar en detalle las estructuras electrónicas asociadas a las fronteras de grano de nuestras muestras. De hecho, la mejor resolución alcanzada en el presente trabajo es de unos 3 – 4 nm, un valor que es comparable al obtenido con esta técnica en otros materiales como el  $\text{CuInSe}_2$ <sup>130</sup> y ligeramente mayor que el encontrado en los trabajos realizados por Díaz – Guerra y Piqueras<sup>120</sup>. En este último, los autores investigaron mediante REBIC – STM muestras sinterizadas y no dopadas de ZnO, las imágenes que obtuvieron tienen una resolución máxima de 20 nm aproximadamente y, al igual que en nuestras películas delgadas, las

diferencias más significativas las encontraron en las zonas de las fronteras de grano. Parecen claras, por lo tanto, las ventajas que presenta el uso del REBIC – STM para el estudio de las propiedades eléctricas superficiales en estructuras nanométricas. En cualquier caso, también hay que tener en cuenta que, aunque el tipo de contraste observado sea similar al obtenido con la técnica en el SEM, la zona de la que se obtiene la información en ambos casos no es comparable, ya que las condiciones de excitación son diferentes en un caso y en el otro. El REBIC en el STM, al igual que el propio microscopio túnel, es una técnica de carácter superficial en contraposición con el SEM, en el que la información se obtiene del interior del material.

Los perfiles realizados sobre las imágenes de REBIC [fig. 5.23 (c)] permiten, además, observar que el contraste blanco – negro no es simétrico a ambos lados de la frontera. Este fenómeno puede deberse a dos razones, la primera de ellas es que aparezca una asimetría en la barrera debido a que la concentración de los defectos superficiales que provocan el doblado de bandas sea diferente en los dos lados de la frontera de grano o a la distinta orientación cristalográfica de dos granos contiguos. Este tipo de efectos se han observado también en REBIC – SEM de ZnO sinterizado <sup>134</sup> y en policristales de ZnSe <sup>87</sup>. Por otro lado, si la frontera no es perpendicular a la superficie de la muestra, también la barrera estará inclinada respecto a la dirección de barrido dando lugar, de nuevo, a la asimetría observada <sup>135</sup>. En algunas ocasiones, como se aprecia en la imagen de la figura 5.23 (b), lo que ocurre es que sólo es posible observar la parte blanca asociada a la frontera de grano, esto puede, también, deberse a la orientación local del defecto así como a las posiciones relativas de los contactos respecto al mismo <sup>136</sup>, como discutíamos en el capítulo 3 de este trabajo en relación con la actividad eléctrica de las fronteras de las maclas de recocido en ZnSe recristalizado. Así mismo, cabe resaltar que, aunque no se muestran aquí las imágenes correspondientes, también es posible invertir el contraste negro – blanco al variar la dirección de barrido en 180°. En este caso, atendiendo de nuevo al modelo de dos barreras Schottky enfrentadas, la situación que se produce es una variación en la polarización del defecto, es decir, de las barreras. Según sea la dirección de barrido, la inyección de portadores se realizará a un lado o a otro de la barrera, lo que produce que esta barrera pase de estar polarizada en modo directo a estarlo en modo inverso o viceversa<sup>88</sup>. Finalmente, también se ha comprobado que al modificar las condiciones de

excitación, es posible variar la forma del contraste blanco – negro, este hecho, que también observábamos en el caso del ZnSe recristalizado, es esperable ya que el variar estas condiciones es equivalente a suministrar un voltaje adicional a la muestra de forma que se modifique la altura de la barrera asociada al defecto y, por tanto, la forma del contraste<sup>88</sup>.

Las imágenes de REBIC – STM no sólo presentan un contraste asociado a las fronteras. En la figura 5.25 (b), se pueden apreciar diferencias de señal en algunas zonas de los granos que presentan un contraste más oscuro que sus alrededores, la razón de esta diferencia se puede encontrar en la existencia de zonas que presenten distinta resistividad dando lugar a un contraste de terrazas o escalones como el que describíamos en el capítulo 2<sup>86</sup>. Además, en estas mismas imágenes se pueden correlacionar zonas blancas en REBIC que coinciden con la existencia de pequeños granos en topografía. Este efecto podría deberse, como sucedía anteriormente, a que la zona de carga espacial creada por la frontera es de tamaño comparable al de los propios granos, estando todo el grano afectado por la barrera de potencial existente.

En este sentido, podemos volver a lo que se observaba al realizar las curvas de conductancia diferencial normalizada sobre los granos. Como ya se ha mencionado, se ha encontrado una gran dispersión en los valores del intervalo de energía prohibida, así como en el tipo de conductividad que presentan. Para el caso de las películas de grano pequeño, muestras 28 y 26, la razón la podemos encontrar en lo que decíamos acerca de los tamaños de la zona empobrecimiento o de inversión y de los granos, ambos tienen dimensiones comparables por lo que todo el grano puede estar afectado por el efecto de la frontera. En las películas 35 y 32, la anchura de la zona de empobrecimiento es menor que el tamaño del grano por lo que la dispersión encontrada la podemos asociar a que la punta del STM esté, en cada momento, en contacto con un plano atómico diferente. Hay que recordar que los granos en estas últimas muestras tienen caras escalonadas, como veíamos en los perfiles de topografía mostrados en la sección anterior, por lo que la orientación cristalográfica de la superficie no tiene por qué ser igual a nivel nanométrico en todos los puntos. Si esto es así, es comprensible que la concentración de defectos superficiales y, por tanto, el doblado de bandas varíe ligeramente de unos puntos a otros, como ha quedado demostrado que ocurre en las distintas caras cristalinas de los monocristales de ZnO, lo que

da lugar a las variaciones observadas en las propiedades de recombinación electrónica superficial tanto en los espectros de conductancia como en el contraste de terrazas de distinto valor de conductividad de las imágenes de REBIC – STM.

## Capítulo 6

### Conclusiones

A continuación, se exponen las principales conclusiones que se pueden extraer del presente trabajo de investigación.

Se han utilizado las técnicas de catodoluminiscencia, REBIC y microanálisis de rayos X en el microscopio electrónico de barrido para caracterizar monocristales de ZnSe obtenidos por un proceso de recristalización en fase sólida. La recristalización tuvo lugar en distintas atmósferas, una inerte (Ar) y otras dos que actúan sobre una de las subredes del material (5 y 10 atm de Se). De esta manera, se han podido investigar los efectos del proceso sobre la distribución de defectos de este semiconductor, así como las propiedades de recombinación electrónica que presentan los defectos extensos resultantes. A partir de los estudios realizados se obtuvieron las siguientes conclusiones generales:

- Tras la recristalización la estructura de granos de las muestras de referencia desaparece para dar lugar a muestras monocristalinas, se produce una redistribución de las dislocaciones y aparecen bandas de deslizamiento. La intensidad relativa de



las bandas de luminiscencia asociadas a dislocaciones aumenta en los monocristales recristalizados.

- El recocido en atmósfera de Se produce una disminución en la concentración de  $V_{Se}$  y, por tanto, un decrecimiento en la intensidad de la emisión de 2.36 eV y de las situadas entre 1.2 y 1.3 eV todas ellas asociadas a este defecto. Por el contrario, la banda verde asociada a las impurezas de Cu crece en intensidad debido a que la disminución de estas vacantes produce una menor concentración de centros  $Cu^+$  y por tanto que aumente el número de complejos  $V_{Zn} - Cu$ , responsables de esta banda. En el caso de la recristalización en atmósfera de Ar, el tratamiento térmico permite la difusión de átomos de Cu hacia posiciones sustitucionales por lo que aumenta la intensidad relativa de la banda roja del Cu situada en 2.0 eV. La recristalización no actúa sobre los complejos  $V_{Zn} - impureza$  ya que la banda autoactivada de 2.2 eV, asociada a estos centros, no sufre variaciones significativas tras el tratamiento. Por otra parte, la difusión de impurezas hacia posiciones de la red en la que forman centros luminiscentes provoca que aumente la intensidad de las emisiones de 1.5 – 1.7 eV.
- Las emisiones asociadas a dislocaciones tienen tiempos largos de atenuación, lo que demuestra que estos defectos son trampas muy eficientes, además, ambas emisiones (bandas Y y S) tienen un comportamiento frente a la temperatura muy similar, mostrando unos valores de la energía de activación parecidos. La emisión de 2.32 eV de las muestras recristalizadas en Ar corresponde a la convolución de dos emisiones, cada una con un valor de diferente de energía de activación. La banda roja del Cu tiene dos centros asociadas, uno de ellos corresponde a un nivel poco profundo. Finalmente, se ha observado que la emisión de 1.5 – 1.7 eV corresponde a la presencia de dos centros activos. La energía de esta transición crece al aumentar la temperatura debido a que son los sucesivos estados excitados de la impureza los responsables de la emisión.
- El proceso de recristalización produce la aparición de maclas de recocido debido a la creación y paso sucesivo de dislocaciones parciales a lo largo de los planos

[111]. La existencia de estas dislocaciones provoca una difusión de defectos puntuales a estas zonas y la formación de los defectos cargados responsables de la señal REBIC observada.

Se han caracterizado monocristales de ZnO crecidos por dos métodos distintos (hidrotérmico y flujo alcalino) utilizando las técnicas de CL con resolución temporal y espectroscopía en el microscopio túnel de barrido. A partir del estudio realizado podemos concluir que:

- Existe una emisión en el ZnO centrada en, aproximadamente, 3.1 eV a temperatura ambiente que está asociada a la presencia de dislocaciones o defectos relacionados con ellas. Este hecho lo demuestran los espectros de CL en zonas cercanas a puntos de emergencia de dislocaciones.
- Se ha observado que el método de crecimiento influye de forma determinante en la distribución de defectos del ZnO. Los monocristales obtenidos por flujo alcalino poseen una concentración de dislocaciones mayor que los crecidos por el método hidrotérmico lo que produce que las emisiones asociadas a estos defectos sean menos intensas en los monocristales HTT. Además, en estos últimos la concentración de impurezas de Li es mayor por lo que la banda naranja de luminiscencia es más intensa en estas muestras.
- Aunque el método de crecimiento utilizado para obtener el cristal es el factor que más influye en la distribución de defectos del material y, por tanto, en el espectro de CL, se ha encontrado que el tipo de cara cristalina también condiciona las emisiones de luminiscencia que se observan. Esto se debe a que la unidad estructural del ZnO durante el crecimiento, formada por tetraedros  $Zn(OH)_4^{-2}$ , puede colocarse con su vértice hacia arriba o hacia abajo, dependiendo del tipo de polaridad de la cara, de modo que la distribución de defectos dependerá de esta colocación y, en definitiva, de la polaridad de la superficie.

- Las curvas de conductancia diferencial normalizada realizadas con el STM sobre cada una de las caras cristalinas de los dos tipos de monocristales muestran que el método de crecimiento no influye en las propiedades de recombinación electrónica superficial del material, sino que es la naturaleza de la superficie estudiada la que condiciona estas propiedades. Tanto el tipo de conductividad observado en superficie como el valor del intervalo de energías prohibidas varía de una superficie a otra. Este hecho se puede atribuir a la existencia de diferentes estados superficiales, aceptores o donadores, en cada cara lo que provoca la aparición de un doblado de las bandas de energía distinto y un comportamiento electrónico diferente. De nuevo, la colocación de la unidad estructural de crecimiento puede ser la razón de la existencia de defectos de diferente naturaleza según sea la polaridad de la cara.

Finalmente, se han caracterizado películas delgadas de ZnO obtenidas por deposición asistida por láser pulsado sobre sustratos de InP:Fe. La caracterización se ha realizado utilizando técnicas en campo próximo, en concreto, microscopía y espectroscopía túnel, NF – CL y REBIC en el STM. Además, se ha estudiado la variación de la estructura de defectos según el grosor de las películas mediante espectros de CL.

- La caracterización con el STM corrobora la idea de que existen dos modos de crecimiento en las películas de ZnO obtenidas por PLD. En el primer régimen, se consiguen películas que presentan una estructura de granos irregulares y de pequeño tamaño, sin embargo, en el segundo modo comienzan a desarrollarse granos puntiagudos con caras definidas de tamaño submicrométrico. Estas caras están constituidas por series de escalones y terrazas de dimensiones de decenas de nanómetros.
- Los espectros de CL muestran que en la muestra que posee un tamaño de grano y un grosor mayores las emisiones asociadas a niveles profundos disminuyen en intensidad respecto a la emisión del borde de banda, por tanto, esta película presenta una menor concentración de defectos. Además, las imágenes de CL en

campo próximo permiten observar que son los granos de mayor tamaño los que presentan mayor intensidad en la luminiscencia.

- Las imágenes de CITS y las curvas de conductancia diferencial normalizada realizadas en puntos localizados de la superficie de las películas muestran que en las fronteras de grano se forman zonas de carga espacial. La estructura típica observada es del tipo  $n - p - i - p - n$ , en la que la frontera es la parte intrínseca. Ese hecho se explica atendiendo a las diferencias que se producen en la naturaleza de los defectos presentes en la frontera y en sus alrededores lo que provoca el doblado de bandas.
- Las barreras de potencial que se forman en estas fronteras se han observado utilizando la técnica de REBIC en el STM con una resolución lateral en torno a 4 – 5 nm. El contraste observado se puede explicar atendiendo a los modelos propuestos para la técnica en el SEM, es decir, la formación de dos barreras Schottky enfrentadas y la aparición de un campo eléctrico a ambos lados del defecto.



## REFERENCIAS

- [1] Datos extraídos de la página [www.semiconductors.co.uk](http://www.semiconductors.co.uk)
- [2] J. L. Pautrat, N. Magnea, J. P. Faurie, *J. Appl. Phys.* **53**, 8668 (1982).
- [3] Y. Marfaing, *J. Crys. Growth* **161**, 205 (1996).
- [4] T. V. Butkhuzi, B. E. Tsekvava, N. P. Kekelidze, E. G. Chikoidze, T. G. Khulordava, M. M. Sharvashidze, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, 2683 (1999).
- [5] S. J. C. Irvine, A. Stafford, M. U. Ahmed, *J. Crys. Growth* **197**, 616 (1999).
- [6] K. Sato, Y. Seki, Y. Matsuda, O. Oda, *J. Crys. Growth* **197**, 413 (1999).
- [7] E. Picard, P. Gentile, D. Martrou, N. Magnea, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 677 (1999).
- [8] H. Luo, J. K. Furdyna, *Semicond.. Sci. Technol.* **10**, 1041 (1995).
- [9] E. D. Isaacs, D. Heiman, J. J. Zayhowski, R. N. Bickell, J. F. Schetzina, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 275 (1986).
- [10] Y. Hefetz, J. Nakahara, A. V. Nurmikko, L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor, S. Datta, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 989 (1985).
- [11] Z. H. Ma, I. K. Sou, K. S. Wong, Z. Yang, G. K. L. Wong, *J. Crys. Growth* **201/202**, 1218 (1999).
- [12] T. Tawara, S. Tanaka, H. Kumano, I. Suemune, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 235 (1999).
- [13] G. Cantwell, W. C. Harsch, H. L. Cotal, B.G. Markey, S. W. S. McKeever, J. E. Thomas, *J. Appl. Phys.* **71**, 2931 (1992).

- [14] R. Triboulet, J. O. Ndap, A. Tromson-Carli, P. Lemasa, C. Morhan, G Neu, *J. Crys. Growth* **159**, 156 (1996).
- [15] E. Tourmié, C. Morhain, G. Neu, M. Laugt, C. Ongaretto, J. P. Faurie, R. Triboulet, J. O. Ndap, *J. Appl. Phys.* **80**, 1983 (1996).
- [16] S. Fusil, P. Lemasson, J. O. Ndap, A. Rivière, A. Lusson, G. Neu, E. Tourmié, G. Geoffroy, A. Zozime, R. Triboulet, *J. Crys. Growth* **184/185**, 1021 (1998).
- [17] E. Rzpka, J. P. Roger, P. Lemason, R. Triboulet, *J. Crys. Growth* **197**, 48 (1999).
- [18] R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. DePuydt, M. A. Haase, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2127 (1990).
- [19] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1272 (1991).
- [20] T. A. Kennedy, E. R. Glaser, B. N. Murdin, C. R. Pidgeon, K. A. Prior, B. C. Cavenett, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1112 (1994).
- [21] T. L. Ren, J. L. Zhu, Z. Zhu, T. Yao, *J. Appl. Phys.* **86**, 1439 (1999).
- [22] Y. Fan, J. Han, L. He, R. L. Gunshor, M. S. Brandt, J. Walker, N. M. Johnson, A. V. Nurmikko, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1001 (1992).
- [23] K. Katayama, H. Matsubura, F. Nakanishi, T. Nakamura, H. Doi, A. Saegusa, T. Mitsui, T. Matsuoka, M. Irikura, T. Takebe, S. Nishine, T. Shirakawa, *J. Crys. Growth* **214/215**, 1064 (2000).
- [24] S. Guha, J. Petruzzello, *Semiconductors and Semimetals* **44**, 271 (1997).
- [25] P. R. Emtage, *J. Appl. Phys.* **48**, 4372 (1977).
- [26] L. F. Lou, *J. Appl Phys.* **50**, 555 (1979).
- [27] R. Einzinger, *Appl. Surf. Sci.* **3**, 5372 (1979).
- [28] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, A. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1453 (1997).
- [29] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, H. W. White, *J. Crys. Growth* **216**, 330 (2000).
- [30] Y. R. Ryu, W. J. Kim, H. W. White, *J. Crys. Growth* **219**, 419 (2000).
- [31] H. Wensch, V. Kirchner, S. K. Hong, Y. F. Chen, H. J. Ko, T. Yao, *J. Crys. Growth* **227/228**, 944 (2001).
- [32] M. Suscavage, M. Harris, D. Bliss, P. Yip, S. – Q. Wang, D. Schwall, L. Bouthillette, J. Bailey, M. Callahan, D. C. Look, D. C. Reynolds, R. L. Jones, C. W. Litton, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1**, G3.40 (1999).

- 
- [33] J. Ding, M. Hagerott, T. Ishihara, H. Jeon, A. V. Nurmikko, Phys. Rev. B **47**, 10528 (1993).
- [34] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, Y. Tao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto, Appl. Phys. Lett. **70**, 2230 (1997).
- [35] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen, T. Goto, Appl. Phys. Lett. **73**, 1038 (1998).
- [36] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, Appl. Phys. Lett. **72** 3270 (1998).
- [37] Y. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, T. Yao, J. Appl. Phys. **84**, 3912 (1998).
- [38] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, T. Wille, G. Cantwell, W. C. Harsch, Proc. 10<sup>th</sup> Conf. On Semiconducting and Insulating Materials (SIMC-X) IEEE 301 (1999).
- [39] A. El Mokri, R. Triboulet, A. Luzón, A. Tromson- Carli, G. Didier, J. Crystal Growth **138**, 168 (1994).
- [40] E. Tournié, P. Brunet, C. Ongaretto, C. Morhain, J. P. Faurie, R. Triboulet, J.O. Ndap, J. Crystal Growth **175/176**, 577 (1997).
- [41] R. W. Cahn, Capítulo 28 Physical Metallurgy, R. W. Cahn, P. Haasen, eds., Elsevier Science BV, 1996.
- [42] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, N. Sakagami, J. Crystal Growth **214/215**, 72 (2000).
- [43] T. Sekiguchi, N. Ohashi, Y. Terada, Japan. J. Appl. Phys. **36**, L289 (1997).
- [44] N. Ohashi, T. Ohgaki, T. Nakata, T. Tsurumi, T. Sekiguchi, H. Haneda, J. Tanaka, J. Kore. Phys. Soc. **35**, S287 (1999).
- [45] E. Vasco, J. Rubio- Zuazo, L. Vázquez, C. Prieto, C. Zaldo, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 224 (2001).
- [46] E. Vasco, C. Zaldo, L. Vázquez, J. Phys.: Condens. Matter **13**, L663 (2001).
- [47] K. Kanaya, S. Okayama, J. Phys. D: Appl. Phys. **5**, 43 (1972).
- [48] B. G. Yacobi, D. B. Holt, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*, Plenum Press, New York (1990).
- [49] V. I. Petrov, phys. stat. sol. (a) **133**, 189 (1992).



- [50] D. B. Holt. *SEM Microcharacterization of Semiconductors*, Capítulo 6, Editado por D. B. Holt y D. C. Joy. Academic Press Ltd. (1989).
- [51] I. Giaever, Phys. Rev Lett. **5**, 464 (1960).
- [52] G. Binning, H. Rohrer, Helv. Phys. Acta **55**, 726 (1982).
- [53] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [54] J. G. Simmons, J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963).
- [55] J. Tersoff, D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [56] R.M. Feenstra, W.A. Thomson, A. P. Fein, Phys. Rev. Lett. **56**, 608 (1986).
- [57] J.A. Stroscio, R. M. Feenstra, A. P. Fein, Phys. Rev. Lett. **56**, 2579 (1986).
- [58] N. D. Lang, Phys. Rev. B **34**, 5947 (1986).
- [59] E. T. Yu, Mater. Scie. Eng. R **17**, 147 (1996).
- [60] R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett **56**, 1972 (1986).
- [61] C. Díaz-Guerra, *Tesis doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1997).
- [62] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [63] K. Karrai, R. D. Grober, Appl. Phys. Lett. **66**, 1842 (1995).
- [64] R. M. Cramer, V. Ebinghaus, R. Heiderhoff, L. J. Balk, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 1918 (1998).
- [65] U. Pal, J. Piqueras, P. Fernández, M. D. Serrano, E. Diéguez, J. Appl. Phys. **76**, 3720 (1994).
- [66] P. Fernández, J. A. García, A. Remón, J. Piqueras, V. Muñoz, R. Triboulet, Semicond. Sci. Technol. **13**, 410 (1998).
- [67] Y. A. Osip'yan, V. F. Petrenko, A. V. Zaretskii, R. W. Whitworth, Advances in Physics **35**, 115 (1986).
- [68] F. Domínguez-Adame, J. Piqueras, P. Fernández, Appl. Phys. Lett. **58**, 257 (1991).
- [69] U. Pal, P. Fernández, J. Piqueras, M. D. Serrano, E. Diéguez, Inst. Phys. Conf. Ser. **135**, 177 (1994).
- [70] C. C. Klick, J. H. Schulman, Sol. Stat. Phys. **5**, 97 (1957).
- [71] S. Myhajlenko, J. L. Batstone, H. J. Hutchinson, J. W. Steeds, J. Phys. C: Cond. Matt. **17**, 6477 (1984).
- [72] Y. G. Shreter, Y. T. Rebane, O. V. Klyavin, P. S. Aplin, C. J. Axon, W. T. Young, J. W. Steeds, J. Crys. Growth **159**, 883 (1996).

- [73] M. Karai, K. Kido, H. Naito, K. Kurosawa, M. Okuda, T. Fujino, M. Kitagawa, J. Appl. Phys. **69**, 291 (1991).
- [74] K. Yoneda, Y. Hishida, H. Ishii, Appl. Phys. Lett. **47**, 702 (1985).
- [75] D. Verity, F. J. Bryant, J. J. Davies, J. E. Nicholls, C. G. Scott, D. Shaw, J. Phys. C **15**, 5497 (1982).
- [76] G. B. Stringfellow, R. H. Bube, Phys. Rev. **171**, 903 (1968).
- [77] M. Godlewski, W. E. Lamb, B. C. Cavenett, Solid State Commun. **39**, 595 (1981).
- [78] R. N. Bhargava, J. Crys. Growth **59**, 15 (1982).
- [79] H. G. Grimmeiss, C. Ovrén, J. Appl. Phys. **48**, 5122 (1977).
- [80] P. O. Holtz, B. Monemar, H. J. Lozykowski, Phys. Rev. B **32**, 986 (1985).
- [81] A. E. Thomas, G. J. Russell, J. Woods, J. Phys. C **17**, 6219 (1984).
- [82] D. J. Dunstan, J. E. Nicholls, B. C. Cavenett, J. J. Davies, J. Phys. C **13**, 6409 (1980).
- [83] J. W. Allen, Semicond.. Sci. Technol. **10**, 1049 (1995).
- [84] P. Fernández, J. Piqueras, A. Urbietta, Y. T. Rebane, Y. Shreter, Semicond. Sci. Technol. **14**, 430 (1999).
- [85] G. Panin, E. Yakimov, Semicond. Sci. Technol. **7**, A150 (1992).
- [86] D. B. Holt, B. Raza, A. Wojcik, Mater. Sci. Eng. B **42**, 14 (1996).
- [87] G. J. Russell, M. J. Robertson, B. Vincent, J. Woods, J. Mater. Sci. **15**, 939 (1980).
- [88] D.B. Holt, Scanning **22**, 28 (2000).
- [89] J. R. Cutter, G. J. Russell, J. Woods, J. Crys. Growth **32**, 179 (1976).
- [90] E. Tomzig, R. Helbig, J. Lumin. **14**, 403 (1976).
- [91] R. E. Sherriff, D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Hoelscher, T. C. Collins, G. Cantwell, W. C. Harsch, J. Appl. Phys. **88**, 3454 (2000).
- [92] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Hoelscher, R. E. Sherriff, M. T. Harris, M. J. Callahan, J. Appl. Phys. **88**, 2152 (2000).
- [93] S. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **17**, 1129 (1978).
- [94] R. Dingle, Phys. Rev. Lett. **23**, 579 (1969).
- [95] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, Appl. Phys. Lett. **68**, 403 (1996).
- [96] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. Appl. Phys. **89**, 6189 (2001).
- [97] Y. M. Gerbshtein, Y. M. Zalikin, Opt. And Spect. **27**, 275 (1969).
- [98] O. F. Schirmer, D. Zwingel, Solid State Commun. **8**, 1959 (1970).

- [99] R. T. Cox, D. Bloch, A. Herve, R. Picard, C. Santier, *Solid State Commun.* **25**, 77 (1978).
- [100] R. B. Lauer, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 249 (1973).
- [101] J. A. García, A. Remón, J. Piqueras, *J. Appl. Phys.* **62**, 3058 (1987).
- [102] A. N. Mariano, R. E. Hanneman, *J. Appl. Phys.* **34**, 384 (1963).
- [103] H. Moormann, D. Kohl, G. Heiland, *Surf. Sci.* **80**, 261 (1979).
- [104] I. Ivanov, J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **24**, 7275 (1981).
- [105] T. Sekiguchi, N. Ohashi, H. Yamane, *Solid State Phenomena* **63-64**, 171 (1998).
- [106] N. Sakagami, M. Yamashita, T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, *J. Crys. Growth* **229**, 98 (2001).
- [107] K. Wolf, A. Naumov, T. Reisinger, M. Kastner, H. Stanzl, W. Kuhn, W. Gebhardt, *J. Crys. Growth* **135**, 113 (1994).
- [108] J. Piqueras, E. Kubalek, *Solid State Commun.* **8**, 745 (1985).
- [109] J. T. Czernuszka, N. Pratt, *Phil. Mag. Lett.* **61**, 83 (1990).
- [110] H. C. Ong, A. S. Li, G. T. Du, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2667 (2001).
- [111] R. Kammermayer, V. Wittwer, N. Eisenreich, K. Luchner, *Solid State Commun.* **19**, 461 (1976).
- [112] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, *J. Lumin.* **24/25**, 63 (1981).
- [113] B. G. Wang, E. W. Shi, W. Z. Zhong, *Crys. Res. Technol.* **32**, 659 (1997).
- [114] G. S. Rohrer, D. A. Bonnell, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 783 (1991).
- [115] T. M. Parker, N. G. Condon, R. Lindsay, F. M. Leisbsle, G. Thornton, *Surf. Sci.* **415**, L1046 (1998).
- [116] G. S. Rohrer, D. A. Bonnell, *Surf. Sci. Lett.* **247**, L195 (1991).
- [117] H. Yamame, M. Shimada, T. Sekiguchi, F. J. DiSalvo, *J. Crys. Growth* **186**, 8 (1998).
- [118] D. A. Bonnell, D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, 629 (1988).
- [119] G. S. Rohrer, D. A. Bonnell, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3026 (1990).
- [120] C. Díaz-Guerra, J. Piqueras, *J. Appl. Phys.* **86**, 1874 (1999).
- [121] P. M. Thibado, G. S. Rohrer, D. A. Bonnell, *Surf. Sci.* **318**, 379 (1994).
- [122] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, Capítulo 7, Springer-Verlag Berlín Heidelberg, Berlín (1995).
- [123] E. Vasco, *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma de Madrid (2001).

- [124] T. Ohnishi, A. Ohtomo, M. Kawasaki, K. Takahashi, M. Yoshimoto, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 824 (1998).
- [125] R. Heitz, A. Hoffmann, I. Broser, *Phys. Rev. B* **45**, 8977 (1992).
- [126] B. J. Jin, S. H. Bae, S. Y. Lee, S. Im, *Mat. Sci. Eng. B* **71**, 301 (2000).
- [127] J. M. Myoung, W. H. Yoon, D. H. Lee, I. Yun, S. H. Bae, S. Y. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 28 (2002).
- [128] B. J. Jin, S. Im, S. Y. Lee, *Thin Solid Films* **366**, 107 (2000).
- [129] J. F. Cordaro, Y. Shim, J. E. May, *J. Appl. Phys.* **60**, 4186 (1986).
- [130] L. L. Kazmerski, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1549 (1991).
- [131] R. Einzinger, *Applications Surf. Sci.* **1**, 329 (1978).
- [132] L. F. Lou, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 570 (1980).
- [133] K. Löhnert, E. Kubalek, *BEDO* **14**, 147 (1981).
- [134] J. D. Russell, D. C. Halls, C. Leach, *Acta Mater.* **44**, 2431 (2431).
- [135] J. Palm, *J. Appl. Phys.* **74**, 1169 (1993).
- [136] L. O. Bubulac, W. E. Tennant, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1255 (1988).