

EFFECTOS ESTRUCTURALES EN EL SEMICONDUCTOR INSB, POR LA APLICACIÓN DE DIFERENTES MÉTODOS DE PRESIÓN

STRUCTURAL EFFECTS IN THE SEMICONDUCTOR INSB BY THE APPLICATION OF DIFFERENT METHODS OF PRESSURE

MIRYAM R. JOYA

PhD, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia –Bogotá, mrinconj@unal.edu.co

JOSE J. BARBA

PhD, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia –Bogotá, jjbarbao@unal.edu.co

PAULO S. PIZANI

PhD, Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, SP, Brasil, spizani@df.ufscar.br

Recibido para revisar Diciembre 11 de 2011, aceptado Junio 25 de 2012, versión final Julio 3 de 2012

RESUMEN: En este trabajo se estudia las modificaciones sufridas por el Antimoneto de Indio (InSb), crecido en la dirección [100], cuando es sometido a testes de micro-indentación mecánica, altas presiones hidrostáticas y presión por impacto. Los estudios topográficos y tomográficos de las muestras fueron hechos por medio de espectroscopia micro-Raman con diferentes longitudes de onda de la luz de excitación. El corrimiento de la posición de los fonones y el surgimiento de nuevos picos Raman permite el análisis tanto químico como estructural del sistema en estudio.

PALABRAS CLAVE: Raman, presión, indentación, Insb, transformación estructural de fase.

ABSTRACT: This paper studies the modifications suffered by the Indium Antimonide (InSb), grown in the [100], when subjected to mechanical tests of micro-indentations, high hydrostatic pressure and pressure impact. Tomographic surveying and samples were made by micro-Raman spectroscopy with different wavelengths of excitation light. The shift of the position of the phonons and the emergence of new Raman peaks allow both chemical and structural analysis of the system.

KEYWORDS: Raman, pressure, InSb, indentation, structural phase transition.

1. INTRODUCCIÓN

Los semiconductores han despertado un gran interés en la investigación de los materiales, debido al avance y mejoramiento tecnológico. La nano-indentación ha sido usada para el estudio de la transformación de fase inducida por presión en silicio. Aquí examinamos el comportamiento de la nano-indentación en el InSb [100] usando una serie de indentaciones en forma triangulares piramidales. Los efectos de la indentación son sistemáticamente caracterizados usando la espectroscopia micro-Raman en las impresiones. Por lo tanto, los resultados son discutidos en términos de la transformación estructural del material InSb.

Los semiconductores con estructura del tipo blanda de cinco en la teoría predice que los fonones ópticos del centro de la zona de Brillouin poseen simetría del tipo $T_4(\Gamma_{15})$ [1]. Para prever, los modos Raman activos

del InSb cristalino de simetría puntual T_d , se usó la simetría del cristal y geometría del experimento. Para el material cristalino Antimoneto de Indio crecido en la dirección [100] y su geometría Raman por retro dispersión, se espera solamente la activación del modo óptico Longitudinal LO [1,2], lo cual cambia con la aplicación de presión.

Varias técnicas permiten obtener información sobre la estructura molecular, niveles de energía y ligaciones químicas, pero aquí nos limitamos a los espectros vibracionales, a través de la espectroscopia Raman. La espectroscopia Raman tiene la característica de ser no destructiva y además da la posibilidad de explorar pequeñas regiones del material. Por esta razón se considera una técnica bastante útil en la investigación de este tipo de procesos en los materiales. La esencia de la espectroscopia Raman es hacer interaccionar una radiación electromagnética con el sistema a ser

estudiado. Las radiaciones incidentes y dispersada difieren debido a la interacción. Esta modificación permite obtener información asociado a los procesos internos del sistema. La técnica permite un mapeamiento tanto en superficie como en profundidad (dependiendo de la longitud de onda).

Este trabajo se focaliza en los efectos estructurales en el InSb causados por la presión de indentación mecánica, presión hidrostática e impacto en el material. En la literatura existen algunos estudios de la transición de fase del InSb [3], pero aun cuestionamientos sin responder respecto a su estructura cristalina, a altas presiones; ya sea unidimensional o hidrostática. Este análisis se consigue por la comparación de los espectros Raman obtenidos por las diferentes formas de presión aplicada en el sistema en estudio.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material usado fue InSb crecido en la dirección [100]. Como fuente de radiación para el estudio micro Raman se uso un laser de Argonio-kriptonio con diferentes longitudes de onda de excitación. Como sistema dispersivo fue utilizado un espectrómetro Jobin-Yvon T64000 y como sistema de detección una cámara CCD. El sistema fue operado en el modo micro-Raman. Para la aplicación de las altas presiones hidrostáticas se uso una célula de Diamante (celda) a temperatura ambiente; esta a célula puede llega hasta los 50 GPa, Como líquido trasmisor de presión una mezcla de etanol-metanol para la calibración de presión la luminiscencia del rubí.

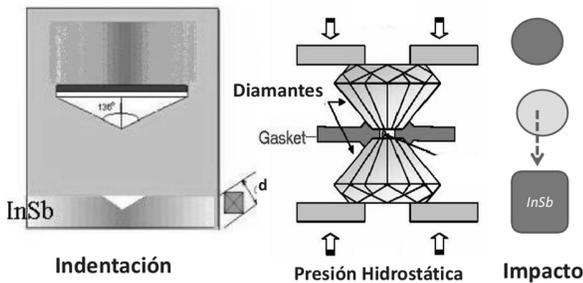


Figura 1. Esquema de la presión por indentación, hidrostática y impacto en el InSb.

Las muestras del material (InSb) también fueron sometidas a indentación mecánica con una punta de Diamante tipo pirámide de base cuadrada (vickers).

Las impresiones de micro-indentación fueron hechas con cargas (masas) de 5, 15, 25, 50 y 100 gr. Para cargas mayores que 200gr, las identifican son consideradas como indentaciones convencionales. El tiempo de la realización de la indentación es del orden de 15 segundos. Para la presión por impacto se uso una masa de 1 kg de Cobre a una altura aproximada de de 3 metros. En la figura 1 se observa, de una forma esquemática, las diferentes formas de presión aplicada en el material.

2.1. Resultados y discusión

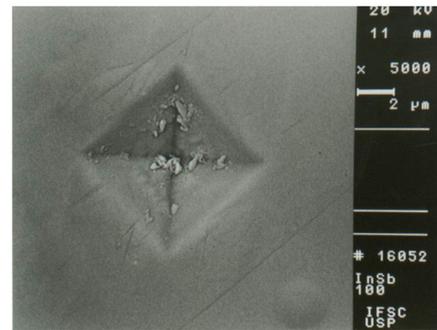


Figura 2. Microscopia Electrónica de Barredura (MEB) en muestra de InSb, micro indentación con una carga de 25gr.

En la figura 2 se observa un ejemplo de microscopia electrónica de barredura (MEB) de las muestras en estudio, en las cuales se observa su morfología y las partículas aglomeradas del material después de la indentación. Esta es solamente una muestra, de las tantas microscopias hechas en el material. Así nos permitió hacer un estudio en superficie y profundidad del mismo. En especial en esta indentación se hizo un estudio con las diferentes longitudes de onda de excitación, medidas parecidas fueron hechas en las diferentes indentaciones en el material con cada una de las masas. Como se observa con estas cargas el material no sufre rachaduras o grietas en las esquinas de la indentación como sucede en las indentaciones comunes [4].

λ (nm)	E(eV)	$\alpha(10^3 \text{ cm}^{-1})$	X (Å)	X_d (Å)
465.8	2.66	570.0	175.0	87.0
488.0	2.54	562.7	177.8	89.0
514.5	2.41	556.3	179.8	90.0
568.0	2.18	412.6	242.6	121.0
647.0	1.91	360.7	277.0	138.5

Tabla 1. Penetración relativa de las diferentes longitudes de onda de la luz incidente en el InSb.

Las medidas fueron hechas comenzando en aproximadamente 40µm del borde de la indentación punto a punto hasta el centro. De esta forma se puede hacer una comparación del comportamiento de la tensión residual en el material. Como ya fue mencionado, las medidas fueron hechas con diferentes longitudes de onda pero, por simplicidad, se presenta solamente los resultados de aquellas longitudes de onda que presentan diferencia de penetración.

En la tabla 1 se observa la determinación de la profundidad de penetración de la luz de excitación. Ésta, fue estimada a partir de la ecuación (1) donde $I(I_0)$ es la intensidad de la luz dispersada (e incidente), α el coeficiente de absorción y x la profundidad de penetración de la luz en el material. Los coeficientes α [5] fueron aproximados a las longitudes de onda disponibles (λ) en que;

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1),$$

En la expansión de la ecuación se tiene que

$x = I/\alpha$ (en realidad x es un dR o profundidad Raman). De esta forma x de dispersión es $x_d = I/2\alpha$. Para cada una de las longitudes de onda se hizo una barradura dentro y fuera de la indentación mecánica. En la presión hidrostática e impacto se uso la longitud de onda 568nm.

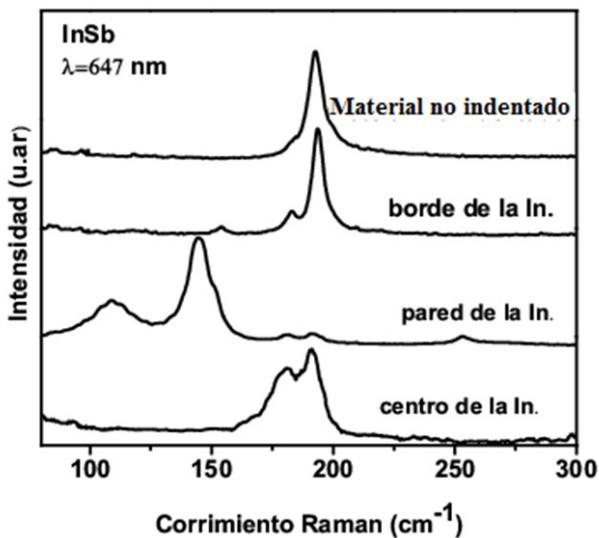


Figura 3. Espectros Raman en el InSb, en la indentación mecánica con $\lambda=647\text{nm}$. Del centro de la indentación hacia afuera (de abajo hacia arriba).

En la figura 3 se presenta, a modo de ejemplo, algunos de los espectros del mapeo en una de las indentaciones con la línea $\lambda=647\text{nm}$. En esta figura el espectro del material no indentado presenta el único modo LO indicando que no hay desorden en el material. El espectro Raman en el borde de la indentación de la figura 3 se observa un estrés compresivo por el desplazamiento del pico LO para altas frecuencias, además de un rompimiento de las reglas de selección debido al apareamiento de nuevos picos en el espectro. En la pared de la indentación el espectro presenta la activación de nuevos picos, estrés distensivo por el corrimiento del modo LO hacia bajas frecuencias y desorden en el material debido al ancho del pico en torno de 110 cm^{-1} . En el espectro del centro de la indentación el material presenta un desorden estructural, o amorfización, debido a la activación de los modos LO y TO, así como el ancho del pico. Es interesante destacar que el perfil de distribución de tensiones residuales es semejante para las diferentes longitudes de onda y diferentes indentaciones.

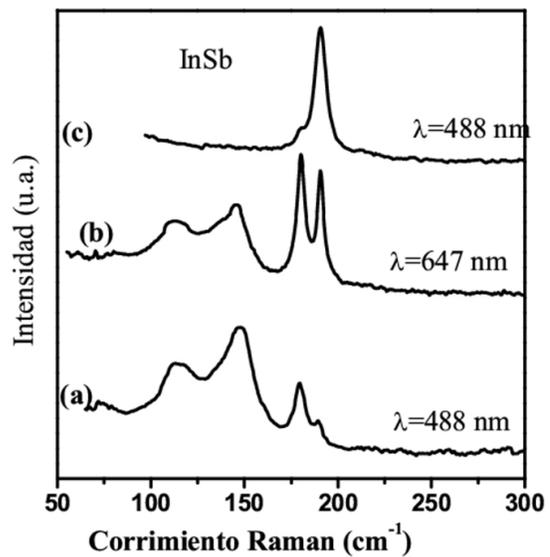


Figura 4. Comparación de los espectros Raman con dos diferentes longitudes de onda en la indentación del InSb.

En la figura 4 se observa una comparación de espectros Raman con dos diferentes longitudes de onda en el mismo lugar de la indentación. En esta figura el espectro (c) es referencia en la parte no indentada del material. Los espectros (a) y (b) con las líneas 488nm y 647nm son obtenidos en el mismo lugar de la indentación. Como se observa la única diferencia es la intensidad de los picos, esto debido a la profundidad de penetración de

las longitudes de onda en el material. Como se ve en estos dos espectros se presenta el surgimiento de nuevos picos y desorden estructural en el material.

En la figura 5 se observa tres diferentes espectros en el material InSb. En esta figura los dos primeros espectros, de abajo para arriba, corresponden a la aplicación de presión uniaxial por impacto. El primer espectro tiene el surgimiento de nuevos picos que pueden corresponder a una nueva fase en el material. Este espectro, es parecido al que se obtiene en el centro de la pared de la indentación, pero con menos desorden estructural ya que los picos son más estrechos. El segundo espectro ya presenta un desorden en el material y activación de nuevos picos

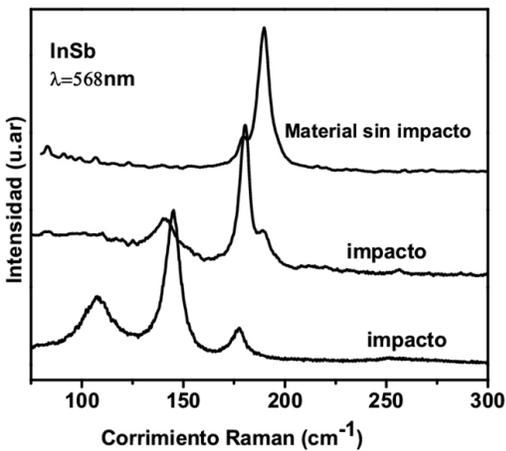


Figura 5. Espectros Raman en el material InSb por impacto con $\lambda=568\text{nm}$.

En la figura 6 se observan los espectros Raman del InSb sometido a altas presiones hidrostáticas. Los espectros tienen una evolución gradual para altas frecuencias, lo que indica un cambio de la simetría del cristal. Como se puede observar en los espectros, el material está bajo efecto de estrés compresivo, lo que lleva a los fonones para a mayores frecuencias. En estos espectros, a pesar de no identificar los mismos espectros observados en la indentación o por impacto, se observó una transición de fase de la blenda de zinc para la β -estaño. Esta fase, la β -estaño es Raman inactiva y ocurre con 3.8GPa [2].

Comparando las figuras 3,4,5 y 6 se observa que a pesar del material estar sometido a presión en todos los casos, no se observa el mismo comportamiento en los tres casos. Aunque las presiones uniaxiales por

impacto e indentación presentan más parecidos en el apareamiento de los nuevos picos y la amortización en el material. En la presión hidrostática ya sea en la compresión o descompresión de la célula de diamante el cambio estructural en el material es gradual. Esto posiblemente ocurra debido al cambio lento dP/dt , en comparación a la indentación y el impacto que es más rápido. Es posible que esta sea la justificativa para aparecer nuevos picos no identificados en la literatura, que están directamente relacionados con la tasa dP/dt muy rápidos. Este comportamiento indica, que las presiones uniaxiales como la indentación no solamente son importantes para identificar la dureza de los materiales como es comúnmente usado en las investigaciones, estas son importantes para identificar nuevas fases y cambios estructurales en los materiales.

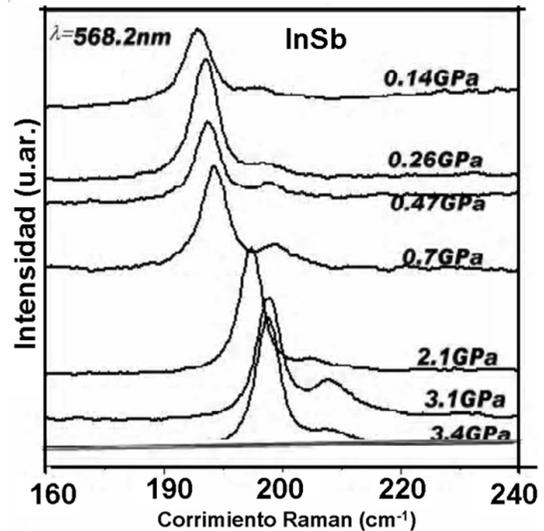


Figura 6. Espectros micro-Raman del InSb con presión hidrostática, $\lambda=568\text{nm}$.

La figura 6 muestra la transición de fase obtenida en la literatura por simulación computacional. Este material InSb ha sido extensivamente estudiado entre los semiconductores III-V, pero la interpretación de sus transiciones de fase presenta aun mucha dificultad [2, 6-12]

3. CONCLUSIONES

Los datos obtenidos por medio de microscopia electrónica de barradura fue una ayuda importante para la interpretación de los resultados obtenidos

por dispersión micro-Raman. Los espectros en la micro-indentación mecánica en el material cristalino, presentan amortización en el material estrés distensivo y compresivo, desorden estructural por la activación del pico LO y posible transición de fase cristalina debido a la activación de nuevos picos. Efectos parecidos aparecen con la aplicación de presión por impacto. Para la presión hidrostática, la transición de fase es gradual y conocida en la literatura. Esto indica que la aparición de una posible nueva fase este directamente relacionada con la tasa de aplicación de presión dP/dt en el material. Solamente para tasas muy rápidas de presión uniaxial se consigue una posible nueva fase no reportada en la literatura para este material.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al profesor Francesco Lanciotte por las discusiones.

A la agencia de CNPq Brasil, Colciencias Colombia.

REFERENCIAS

- [1] Yu, P. y Cardona, M., *Fundamentals of semiconductors physics and materials properties*, New York, 1996.
- [2] Mujica, A., Rubio, A., Muñoz, A. and Needs, R. J., High pressure phases of group IV, III-V, and II-VI compounds. *Rev. Mod. Phys.* 75, 863, 2003.
- [3] Joya M. R., et.al. Raman scattering investigation on structural and chemical disorder generated by laser ablation and mechanical microindentations of InSb single crystal. *J. Appl. Phys.* 100, 053518, 2006.
- [4] Souza, S. A., *Ensaio mecânicos de materiais metálicos*, USP, Edgard Blucher LTda, Brasil, 1974.
- [5] Aspnes, D. E. and Studna, A. A., Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Phys. Rev. B.* 27, 895, 1983.
- [6] Nelmes, R. J. and McMahon, M. I., Identity of InSb-II and InSb-III. *Phys Rev. Lett.* 77, 663, 1996.
- [7] Mezouar, M., et. al. Phase Diagram of InSb at High Pressures and Temperatures. *Phys. Sta.sol.* 198, 403, 1996
- [8] Costa, S. C., Pizani, P. S., Rino, J. P., Molecular dynamics simulation of dynamical properties of InSb. *Phys. Rev. B.* 68, 073204, 2003.
- [9] Kailer, A., Nickel K. G. and Gogotsi, Y. G., Raman microspectroscopy of nanocrystalline and amorphous phases in hardness indentations. *J. Raman Spectrosc.* 30, 939, 1999.
- [10] Juliano, T., Gogotsi, Y. G., Domnich, V., Effect of indentation unloading conditions on phase transformation induced events in silicon. *J. Mater. Res.* 18, 2003.
- [11] Miryam, R.J, Jose, B., Eestudio de la transición de fase estructural en el sistema $Pb_{1-x}La_xTiO_3$. *DYNA*, No 169, 2011.
- [12] Puech, P., Pizani, P. S., et al. Residual strain field in indented GaAs. *J. Mater. Res.* 18, 1474, 2003.