SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE COMPUESTOS SEMICONDUCTORES DEL TIPO $Dy_{(x)}$ In_(1-x)Sb

SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND MAGNETIC PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR COMPOUNDS OF TYPE Dy, In_(1-x)Sb

EUCLIDES J. VELAZCO RIVERO¹, JOSÉ J. GUILARTE¹, ALPIDIO A. BOADA-SUCRE²

¹Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Escuela de Ciencias, Departamento de Química, Cumaná, Venezuela. ²Universidad Simón Rodríguez, Instituto de Estudios Científicos y Tecnológicos, Caracas, Venezuela E-mail: evelazco@udo.edu.ve

RESUMEN

Compuestos semiconductores de fórmula molecular del tipo $Dy_{(M)}In_{(L,X)}Sb$ (x = 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06 y 0,07) fueron sintetizados mediante la interacción directa de los elementos bajo tratamiento térmico a 550°C durante 11 días continuos en ampollas de cuarzo selladas al vacío. Los análisis por difracción de rayos X revelan que los compuestos con x = 0,02; 0,03 y 0,04 presentaron fases puras de InSb dopadas con disprosio (Dy) sin presencia de fases alternas de DySb. Estos compuestos, analizados por microscopía electrónica de barrido – MEB, presentaron partículas con variedad de formas y tamaños en cada uno. Mientras las medidas de susceptibilidad interacción magnética predominante es de tipo ferromagnética debido a sus temperaturas de Curie (θ) positivas.

PALABRAS CLAVE: III-V, rayos X, microscopía electrónica, ferromagnetismo.

ABSTRACT

Semiconductor compounds of molecular formula of type $DyxIn_{(1,x)}$ Sb (x = 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06 y 0,07) were synthesized by means of direct interaction of the elements under heat treatment to 550°C during 11 days in vacuum sealed quartz ampoules. The analyses by X-rays diffraction showed that the compounds with x = 0,02; 0,03 y 0,04 presented pure phases of InSb doped with Dy without presence of alternate phases of DySb. These compounds, analyzed by scanning electronic microscopy – SEM, showed particles with a variety of shapes and sizes each one. Whereas the magnetic susceptibility measurements showed that those doped compounds, in spite of their paramagnetic behavior, the predominant magnetic interaction is ferromagnetic due to their positive Curie temperature (θ).

KEY WORDS: III-V, X-rays, electronic microscopy, ferromagnetism.

INTRODUCCIÓN

Los semiconductores formados entre elementos del grupo III (Al, In, Ga, Tl) y los pertenecientes al grupo V (N, P, As, Sb), denominados semiconductores III-V, han sido extensamente estudiados durante décadas. De esta clase de compuestos se obtienen materiales con base en aplicaciones tecnológicas de gran interés comercial. Entre estas aplicaciones, se pueden mencionar los transistores bipolares y de alta movilidad electrónica, diodos láseres, diodos de emisión de luz, fotodetectores, moduladores electro-óptico, entre otros, por lo que estos compuestos continúan siendo objeto de interés mundial (Vurgaftman *et al.* 2001, Orieux *et al.* 2013, Wang *et al.* 2013).

El InSb presenta un valor de hueco de banda de 0,17 eV, el cual es menor respecto a InAs y GaAs, los cuales tienen valores de 0,36 eV y 1,42 eV, respectivamente. Esto justifica su alta movilidad de electrones; el cual es de 77.000 cm²/Vs, al comparar con valores de 40.000 cm²/Vs y 9.200 cm²/Vs, correspondientes a InAs

Recibido: octubre 2013. Aprobado: febrero 2014. Versión final: mayo 2014. Entre los trabajos relacionados con la síntesis de InSb dopados con otros elementos, se pueden mencionar las preparaciones de películas de este compuesto dopado con Pb (Oszwaldowski *et al.* 2002), en las cuales se encontró que en el InSb dopado, la resistencia aumentaba rápidamente y la magnitud e intervalo de temperatura son mayores a los observados en el InSb puro a temperaturas por debajo de 7 K. Mediante difracción de electrones de alta energía y espectroscopía Auger, se pudo determinar

y GaAs, respectivamente (Oktyabrsky y Ye 2010). Esto hace que el InSb sea uno de los semiconductores III-V de mayor interés científico y tecnológico. La principal importancia tecnológica del InSb, radica en su aplicación optoelectrónica y varios de los trabajos realizados con este compuesto, tales como estudios de su estructura, superconductividad y diagramas de fases a altas presiones, demostraron la existencia de tres fases estructurales estables: tetragonal (InSb II), ortorrómbico (InSb IV) y hexagonal (InSb III) (McWhan y Marezio 1966, Banus y Lavine 1969).

que el Sb enlaza preferentemente al Si en cristales de InSb crecidos sobre películas de Si, desplazando los átomos de In quimiadsorbidos, provocando que éste se aglomere con la subsiguiente formación de islas de In, principalmente en intervalos de temperatura de crecimiento de InSb, de 350°C a 520°C (Franklin *et al.* 1992).

Algunos trabajos con el InSb hacen referencia a la síntesis y estudio de aleaciones ternarias y cuaternarias con otros elementos de los grupos III y V. Entre estos compuestos, el InAsSb se puede considerar como un importante material para dispositivos optoelectrónicos infrarrojos, láseres y fotodetectores (Dobbelaere et al. 1992, Tang et al. 1995). Otros trabajos tratan el dopaje de InSb y otros semiconductores III-V, tales como InAs, con elementos de las tierras raras y elementos de transición. Estos elementos tienden a provocar cambios en las propiedades de esta clase de compuestos. Entre estos se pueden mencionar al In_{1-x}Eu_xSb, In_{1-x}Er_xSb, In₁₋ "Sm"Sb y (InSb), "Y, (Morelli et al. 1992a,b,c, Yang et al. 1998). Una característica, en particular, observada en estos compuestos es que a bajas temperaturas, la movilidad electrónica se incrementa hasta un máximo con el incremento en las concentraciones de las tierras raras y luego decrece a mayores concentraciones.

Otro tipo de estudio ha involucrado la combinación de alguno de los elementos del grupo V con elementos de las tierras raras. Entre tales ejemplos, y en el caso más específico del Sb, se tienen las investigaciones realizadas en los inicios de los años 70's con compuestos de la serie LnSb (Ln = serie de los lantánidos), a los cuales se les evaluó las propiedades magnéticas, elásticas y térmicas (Mullen et al. 1974). Mientras que trabajos con compuestos ternarios involucran, por ejemplo, al compuesto del tipo Er_vDy_{1.v}Sb (Long et al. 1995). Dicho compuesto fue sintetizado con relaciones estequiométricas de x = 0; 0,2; 0,6; 0,8 y 1; encontrándose en éstos que la temperatura de transición de fases, se incrementa con el aumento en la concentración de Dy³⁺ y que el cambio en la entropía magnética a 40 K, se incrementa rápidamente cuando disminuye la concentración de Dy³⁺, lo que sugiere que con estos cambios deben existir mayores estados excitados en el sistema formado. Uno de los compuestos de antimonio con tierras raras más estudiado es el DySb, el cual es considerado una sustancia con estructura cristalina del tipo NaCl en la fase paramagnética. Presenta una temperatura de Néel (T_N) de 9,5 K y por debajo de ella, la estructura magnética predominante es antiferromagnética de tipo II (Aléonard et al. 1984).

En cuanto a los métodos de síntesis de los compuestos

semiconductores en general y de los semiconductores III-V en particular, se han seguido diversas metodologías. Entre ellas se pueden mencionar la síntesis utilizando deposición de vapor químico organometálico (Maayan *et al.* 1994), método Bridgman horizonal (Wang *et al.* 1999), método Bridgman vertical (Udayashankar *et al.* 1999), método de difusión de soluto (Kobayashi y Osaka 1984), entre otros. Cada uno de estos métodos ha sido importante para la obtención de compuestos con un alto grado de pureza y cristalinidad.

En vista que los semiconductores III-V presentan comportamientos interesantes, en especial combinados o dopados con elementos de las tierras raras y en forma particular con el InSb, se planteó como objetivo principal de este trabajo, obtener compuestos semiconductores del tipo $Dy_x In_{1-x}Sb$, caracterizarlos por técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido y determinar sus propiedades magnéticas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de los compuestos

La síntesis de los compuestos fue realizada por interacción directa de los elementos a temperaturas muy por debajo de sus puntos de fusión, utilizándose disprosio en polvo al 99,9% de pureza y antimonio en polvo al 99,995%, ambos de Aldrich Chem. Co., e indio en polvo al 99,999% de Johnson Matthey. Todos los elementos pesados fueron mezclados y homogeneizados en relaciones estequiométricas en un mortero de ágata. Los compuestos a sintetizar correspondieron al tipo Dy In, Sb, en donde x fue variado de acuerdo con la siguiente relación: 0; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 y 1. La mezcla obtenida de los tres elementos fue prensada, en forma de pastilla en troqueles de 1 cm de diámetro, en una prensa hidráulica, a una presión de 1 tonelada durante 1 minuto. Cada pastilla fue colocada en ampollas de cuarzo de 20 cm de largo y 1 cm de diámetro, selladas al vacío a una presión entre 10⁻³ y 10⁻⁴ mmHg. Las ampollas con las pastillas fueron colocadas en un horno programable, marca Thermoline modelo 55346, con el programa térmico preestablecido. Finalizado el tratamiento térmico, las ampollas fueron abiertas y cada pastilla fue pulverizada en un mortero de ágata, para el correspondiente análisis por difracción de rayos X.

Análisis por difracción de rayos X

Los compuestos sintetizados fueron analizados por difracción de rayos X mediante el empleo de un difractómetro SIEMENS modelo D5000, operado a 40 kV y 30 mA y radiación de cobre filtrada ($\lambda = 1,54178$ Å). Cada muestra fue corrida a un tiempo de 1 segundo cada 0,08° de ángulo 20, con excepción de la muestra de fórmula Dy_xIn_{1-x}Sb con x = 1, que corresponde a la fase DySb, la cual fue corrida a un tiempo de 0,5 segundo cada 0,02°.

Análisis por microscopía electrónica de barrido

Los compuestos sintetizados fueron observados y analizados por microscopía electrónica de barrido, para lo cual se empleó un microscopio electrónico de barrido HITACHI modelo S-4500, operando a bajo voltaje (5 kV) en modo de emisión secundario. La preparación de las muestras para su observación y análisis en el microscopio, se realizó de la manera rutinaria para muestras sólidas (Golstein *et al.* 2003).

Medidas de susceptibilidad magnética

Las medidas de susceptibilidad magnética de los compuestos sintetizados se realizaron siguiendo el método de Faraday (Morris y Wold 1968), con medidas realizadas en un intervalo de temperatura entre 80 y 300 K.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las condiciones óptimas de síntesis de los compuestos semiconductores correspondieron a un programa térmico con promedio de calentamiento de 0,5°C/min hasta alcanzar una temperatura de 550°C, permaneciendo el tratamiento a esta temperatura durante 11 días.

Del análisis realizado por difracción de rayos X, se encontró un dopaje óptimo de Dy In, Sb con valores de x = 0,02; 0,03 y 0,04. A partir de x = 0,05 comienza a aparecer la reflexión de mayor intensidad de la fase DvSb, la cual está ubicada en un ángulo 20 de 29,005°, como puede observarse en la Figura 1. Esto indica que a esta cantidad de disprosio (x = 0,05) en Dy_In_1 Sb ya no es posible obtener un compuesto donde se presente la fase InSb dopada, sino que se presentan mezclas de fases (InSb dopado + DySb). A las cantidades antes mencionadas (x = 0.02; 0.03 v 0.04) el disprosio ha dopado eficientemente la estructura de InSb. Hay que destacar que el átomo de disprosio presenta un radio atómico (y por ende, un radio iónico) mucho mayor que el radio atómico del indio, lo que en teoría dificultaría enormemente el intercambio de este átomo por el de disprosio en la estructura del InSb. Este intercambio solo se logró a muy bajas concentraciones de disprosio, lo que sugiere que se presenta un límite máximo de concentración de disprosio en el que es posible el dopaje del InSb. A mayores concentraciones, se sugiere que el disprosio tiende más a reaccionar con el antimonio que a sustituir el indio en el InSb.



Figura 1. Patrones de difracción de rayos X para $Dy_x In_{1x}Sb$ con relaciones molares, donde x = 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06 y 0,07.

Para el estudio morfológico por microscopía electrónica de barrido fueron utilizadas las muestras obtenidas para las concentraciones de disprosio de x = 0; 0,02; 0,03 y 0,04 en los compuestos de $Dy_x In_{1-x}$ Sb, ya que en estas muestras no está presente la fase DySb. En general, se puede observar que las muestras de $Dy_x In_1$, Sb con x = 0; 0,02 y 0,03 las partículas o agregados presentan diferentes formas irregulares, alargadas y puntiagudas. Algunas de estas partículas se presentan como apilados en forma de maclas, todos con tamaños

muy parecidos (x = 0; Fig. 2a), apilamiento de laminilla (x = 0,02; Fig. 2b), o partículas que se producen como resultado del aglomerado de otras (x = 0,03; Fig. 2c). A diferencia de las anteriores, la muestra con x = 0,04 presenta morfologías más definidas en las partículas. Algunas de ellas con formas romboédricas y otras como especie de cubos alargados, todos de diferentes tamaños (Fig. 2d). Esto hace intuir que es muy posible que el incremento en la concentración de disprosio en las muestras, pueda afectar la morfología de la fase InSb.



Figura 2. Micrografía de muestras de Dy In_1 , Sb con: (a) x = 0; (b) x = 0,02; (c) x = 0,03; (d) x = 0,04 (1200X, Barra = 17 µm)

Con respecto a las medidas de susceptibilidad magnética de los compuestos de $Dy_x In_{1-x}Sb$ con x = 0,02; 0,03; 0,04 y 1 (Fig. 3 a 6), se tiene que todos los compuestos estudiados cumplen con la ley de Curie-Weiss en la región de temperatura estudiada (80 – 300 K), tal como se observa en las gráficas del inverso de la susceptibilidad (χ^{-1}) vs la temperatura. De estos estudios, se deduce que los compuestos dopados con disprosio presentan un notable comportamiento paramagnético. Es de resaltar que la fase en estudio es InSb, la cual es diamagnética, comportamiento magnético de muy poco interés. Sin embargo, al dopar el InSb con pequeñas cantidades de disprosio, el comportamiento diamagnético del InSb cambia a paramagnético. Una posible explicación

de este hecho es que el compuesto dopado $Dy_x In_{1-x}Sb$ tiende a comportarse magnéticamente similar al DySb, compuesto que es paramagnético, como se demuestra en las medidas magnéticas realizadas al compuesto con x = 1. A pesar de que en la región de temperatura estudiada el comportamiento es paramagnético, la interacción magnética predominante es de tipo ferromagnética, ya que los valores de las temperaturas paramagnéticas de Curie (θ) son positivos en cada uno de los compuestos estudiados (Tabla 1). Se observa que el valor de θ en el compuesto con x = 0,04 es mayor al valor obtenido para x = 1. Este comportamiento no debió esperarse, lo que hace suponer que este compuesto (x = 0,04) puede presentar problemas con la estequiometria.



Figura 3: Gráficas de: (a) susceptibilidad magnética (χ), y (b) inverso de la susceptibilidad magnética (χ^1) vs temperatura para el compuesto Dy_xIn₁. _ySb x = 0,02.



Figura 4: Gráficas de: (a) susceptibilidad magnética (χ), y (b) inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) vs temperatura para el compuesto Dy_xIn₁₋ _xSb x = 0,03.

VELAZCO RIVERO et al.



Figura 5: Gráficas de: (a) susceptibilidad magnética (χ), y (b) inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) vs temperatura para el compuesto Dy_xIn₁. _ySb x = 0,04.



Figura 6: Gráficas de: (a) susceptibilidad magnética (χ), y (b) inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) vs temperatura para el compuesto Dy_xIn_{1-x}Sb x = 1.

Tabla 1. Valores de temperatura de Curie (θ) de los compuestos estudiados en f	unción
a la relación estequiométrica x en Dy In, Sb.	

Х	θ(K)
0,02	+8,54
0,03	+9,86
0,04	+24,00
1	+21,51

CONCLUSIONES

atómico.

A muy bajas cantidades de disprosio es posible obtener compuestos dopados de InSb de fórmula general $Dy_x In_{1-x}Sb$, con x = 0,02; 0,03 y 0,04. Por encima de estos valores, se debe producir la reacción del disprosio con el antimonio, ante la dificultad de la sustitución del indio por disprosio, por ser éste un átomo de mayor radio Los compuestos de $Dy_x In_{1-x}Sb$ (x = 0,02; 0,03 y 0,04) sintetizados, presentaron morfologías variadas de partículas, con variedad de formas y tamaños en cada uno.

La presencia del disprosio en la estructura del InSb,

posiblemente provoque el cambio en el comportamiento diamagnético característico del InSb, a paramagnético, característico del DySb.

AGRADECIMIENTO

Al Dr. Vicente Sagredo Arias del Laboratorio de Magnetismo, Universidad de Los Andes, Mérida por la realización de las medidas en la determinación de la susceptibilidad magnética de los compuestos sintetizados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALÉONARD R, MORIN P, SCHIMITT D, HULLIGER F. 1984. Parastriction and third-order paramagnetic susceptibility of DuSb. J. Phys. F: Met. Phys. 14(11):2689-2699.
- BANUS MD, LAVINE MC. 1969. The P-T phase diagram of InSb at high temperatures and pressure. J Appl. Phys. 40(1):409-413.
- Dobbelaere W, Deboeck J, Heremans P, Mertens R, Borghs G, Luyten W, Van Landuyt J. 1992. InAs_{0,85}Sb_{0,15} infrared photodiodes grown on GaAs and GaAs-coated Si by molecular beam epitaxy. Appl. Phys. Lett. 60(26):3256-3258.
- FRANKLIN GE, RICH DH, HONG H, MILLER T, CHIANG TC. 1992. Interface formation and growth of InSb on Si(100). Phys. Rev. B. 45(7):3426-3434.
- GOLSTEIN JI, NEWBURY DE, ECHLIN P, JOY DC, LYMAN CE, LIFSHIN E, SAWYER L, MICHAEL JR. 2003. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Springer Science + Business Media, New York, pp. 537-564.
- KOBAYASHI T, OSAKA J. 1984. Gallium arsenide growth by synthesis solute diffusion method. J. Cryst. Growth. 67(2):319-323.
- Long Y, Hashiguchi T, Hashimoto T, Okamura M, Sori N. 1995. Specific heat behavior for pseudobinary compounds $\text{Er}_{x}\text{Dy}_{1-x}\text{Sb. J. Appl. Phys. 77(5):2214-2216.}$
- MAAYAN E, KREINI O, BAHIR G, SALZMAN J, EYAL A, BESERMAN R. 1994. Selective growth of GaAs/ InGaP heterostructures by photo-enhanced organometallic chemical vapor deposition. J. Cryst. Growth. 135(1-2):23-30.

- McWHAN DB, MAREZIO M. 1966. Structure and superconductivity of the high-pressure phases of InSb. J. Chem. Phys. 45(7):2508-2511.
- MORELLI DT, PARTIN DL, HEREMANS J, THRUSH CM. 1992a. Erbium doping of molecular-beam epitaxially grown InSb on InP. J. Vac. Sci. Technol. B. 10(2):659-663.
- MORELLI DT, PARTIN DL, HEREMANS J, THRUSH CM. 1992b. Samarium doping of molecular-beam epitaxially grown InSb on InP. J. Vac. Sci. Technol. B. 10(2):873-876.
- MORELLI DT, PARTIN DL, HEREMANS J, THRUSH CM. 1992c. Spin-disorder scattering in europiumdoped indium antimonide thin films. J. Vac. Sci. Technol. B. 10(1):110-113.
- MORRIS B, WOLD A. 1968. Faraday balance for measuring of magnetic susceptibility. Rev. Sci. Instrum. 39(12):1937-1940.
- MULLEN ME, LÜTHI B, WANG PS, BUCHER E, LONGINOTTI LD, MAITA JP. 1974. Magnetic-ion-lattice interaction: Rare-earth antimonides. Phys. Rev. B. 10(1):186-199.
- OKTYABRSKY S, YE PD (EDITORES). 2010. Fundamentals of III-V semiconductors MOSFETs, Springer, New York, USA, pp. 8-9.
- ORIEUX A, ECKSTEIN A, LEMAÎTRE A, FILLOUX P, FAVERO I, LEO G, COUDREAU T, KELLER A, MILMAN P, DUCCI S. 2013. Direct Bell States Generation on a III-V Semiconductor Chip at Room Temperature. Phys. Rev. Lett. 110(16):160502-160507.
- OSZWALDOWSKI M, BERUS T, DUGAEV VK. 2002. Weak location in InSb thin films heavily doped with lead. Phys. Rev. B. 65(23):1-6.
- TANG PJP, PULLIN MJ, CHUNG SJ, PHILLIPS CC, STRADLING RA, NORMAN AG, LI YB, HART L. 1995. 4-11 mu m infrared emission and 300 K light emitting diodes from arsenic-rich InAs_{1-x}Sb_x strained layer superlattices. Semicond. Sci. Tech. 10(8):1177-1180.
- UDAYASHANKAR NK, GOPALAKRISHNA K, BHAT HL. 1999. The Influence of temperature gradient and lowering speed on the melt-solid interface

shape of $Ga_x In_{1-x}Sb$ alloy crystals grown by vertical Bridgman technique. J. Cryst. Growth. 203(3):333-339.

- VURGAFTMAN I, MEYER JR, RAM-MOHAN LR. 2001. Band parameters for III-V semiconductors and their alloys. J. Appl. Phys. 89(11):5815-5875.
- WANG FP, LAM WW, SHIH I. 1999. Crystal growth of Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ by horizontal Bridgman method. J. Cryst. Growth. 200(1-2):137-142.
- WANG Y, YIN H, CAO R, ZAHID F, ZHU Y, LIU L, WANG J, GUO H. 2013. Electronic structure of III-V zinc-blende semiconductors from first principles. Phys. Rev. B. 87(23):235203-235307.
- YANG J, HEREMANS DL, PARTIN DL, THRUSH CM, NAIK R. 1998. Negative magnetoresistance in (InSb)_{1.} _xY_x at low temperature. J. Appl. Phys. 83(4):2041-2045.