

SEGREGACIÓN EN EL $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ OBTENIDO POR EL MÉTODO DE BRIDGMAN

A. B. Trigubó*, M. D. Cabezas*, N. E. Walsøe de Reca**

PRINSO (Programa de Investigaciones en Sólidos), CONICET, Centro de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas (CITEFA), Zufriategui 4380, Villa Martelli (1603), Provincia de Buenos Aires.

Se estudió la distribución de la composición longitudinal y radial en lingotes de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (MCT) crecido por el método de Bridgman a diferentes velocidades y con distintos tratamientos térmicos, con el objeto de obtener las condiciones de crecimiento óptimas que determinen el mayor volumen del lingote monocristalino con concentración próxima a $x = 0,2$. Esta composición corresponde al MCT empleable en detectores sensibles al rango de longitudes de onda entre 8 y 14 mm correspondiente a la segunda ventana atmosférica. En el ajuste de esas condiciones se tuvo en cuenta también la calidad cristalina, tamaño de subgrano y desorientación de los mismos, dado que la presencia de bordes de subgrano formado por dislocaciones alineadas altera, en general, las propiedades eléctricas de este material.

The axial and radial distribution of chemical composition was studied in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (MCT) single crystalline ingots which were grown by the Bridgman method employing different growth rates and thermal annealings. The optimal growing conditions were chosen in order to obtain the largest single crystalline volume of ingots with a chemical composition $x = 0,2$, thus enabling the resulting MCT to be employed in infrared detectors for the second atmospheric window (8 - 14 mm). The evaluation of growing conditions took into account not only the composition but the crystalline quality, subgrain size and misorientation among subgrains separated by tilt limits of aligned dislocations, able to damage the electrical properties of the semiconductor.

I. INTRODUCCIÓN

La aleación $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (MCT) es considerada, actualmente, como el más importante semiconductor conocido para la fabricación de detectores de la radiación infrarroja desde 3 a 14 μm (cubriendo las dos importantes ventanas de transmisión atmosférica; primera: 3-5 μm y segunda: 8-14 μm). La particularidad más relevante del MCT consiste en que se puede elegir el ancho de banda prohibida (E_g) y la longitud de onda de corte seleccionando la composición x de la aleación¹. Cuando $x = 0,2$ el material resultante ($E_g = 0,1$ eV) es apto para detectar en la segunda banda atmosférica.

El método de Bridgman-Stockbarger^{2,3} es usualmente utilizado para crecer lingotes monocristalinos de MCT y consiste en mantener la mezcla estequiométrica del ternario por encima de su punto de fusión en una cápsula cónica de cuarzo y descender ésta, lentamente, a través de un gradiente de temperatura. El diagrama pseudo-binario HgTe-CdTe es de solubilidad completa y, si bien el método de Bridgman resulta conveniente para materiales fundidos congruentes en los cuales las presiones de vapor

de los constituyentes son despreciables, no ocurre ésto con el MCT y pequeñas variaciones en las presiones parciales de Hg o de Te modifican los resultados del crecimiento⁴. La ventaja principal del método consiste, sin embargo, en poder crecer a la vez dos o tres monocristales grandes. No obstante, éstos no son todavía del tamaño suficiente o totalmente homogéneos en cuanto a la distribución de defectos o a la composición química como para encarar la obtención de detectores de tipo mosaico en gran escala. Este obstáculo persiste aún hoy en el nivel internacional y se recurre constantemente a modificar parámetros que permitan aumentar el tamaño de los cristales con la menor concentración de defectos (límite de subgranos) y la mayor homogeneidad de composición.

Trabajos previos de los autores^{3,5-6} permitieron comprobar que cuando la velocidad de crecimiento elegida era menor, los subgranos obtenidos eran considerablemente grandes pero se presentaba una gran dispersión de la composición a lo largo del lingote. Cuando se aumentaba la velocidad de crecimiento si bien la dispersión de la composición disminuía, también lo hacía el tamaño de grano con

* CONICET

** CONICET - CITEFA

la consiguiente degradación de las propiedades eléctricas (movilidad de los portadores).

En este trabajo, se presentan los resultados de las variaciones axial y radial de la composición química después de ajustar los parámetros de crecimiento y los tratamientos térmicos posteriores en lingotes de MCT los que resultaron de excelente calidad cristalina para obtener detectores de IR en mosaicos de pequeñas superficies sensibles.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Se sintetizó el MCT utilizando Te, Cd y Hg de pureza 6N en cantidades estequiométricas para $x = 0,2$, con exceso de mercurio para compensar la cantidad de este elemento que se encuentra en fase gaseosa en el volumen libre de la cápsula⁷.

Se obtuvieron lingotes del tipo I y II por el método de Bridgman por el procedimiento usual, aunque empleando velocidades de descenso de 2,4 y 96 cm/día, respectivamente. El gradiente térmico a la temperatura de solidificación fue de 45°C/cm.

Los lingotes de tipo II fueron sometidos a un tratamiento térmico posterior (650°C durante 30 días) en ampolla cerrada para homogeneizar la composición y aumentar el tamaño de subgrano. El crecimiento de tipo I fue cortado en la dirección del eje del lingote mientras que otro lingote del tipo II fue cortado transversalmente al mismo. Las superficies de los cortes fueron pulidas mecánica y química⁸. Se determinó la composición axial y radial de los lingotes con la microsonda electrónica Edax del microscopio electrónico Philips 515 (Programa Quant) y con una precisión del 10 % y 5 %, respectivamente.

III. RESULTADOS

III.1. COMPOSICIÓN AXIAL

El perfil de concentración de Cd (x) en los lingotes de tipo I y II se indica en la Fig. 1. En la Tabla I se muestran los valores de dispersión total

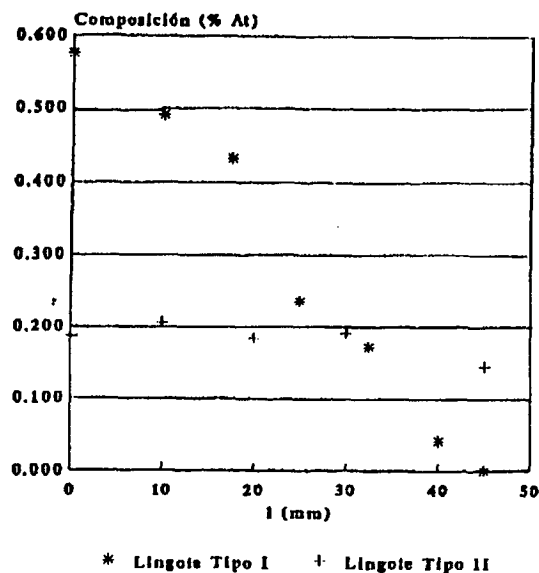


Fig. 1: Composición axial de los lingotes de MCT.

de la concentración de Cd (ΔX) en cada uno de ellos.

III.2. COMPOSICIÓN RADIAL

El lingote de tipo I crecido a una velocidad $v = 2,4$ cm/día (Tabla I) fue cortado axialmente y, en una zona (1,2 cm x 0,7 cm) donde se constató en promedio la composición de interés ($x = 0,2$), se determinó la composición. Dichos valores fueron obtenidos cada 0,1 cm de distancia sobre rectas equiespaciadas que atravesaban la superficie del monocristal longitudinalmente. En la Fig. 2 se graficó la composición radial a través de los diferentes diámetros. Se observó que la variación relativa porcentual de la composición radial aumentaba con la variación creciente de la composición axial (Fig. 3).

El lingote de tipo II, fue crecido a $v = 96$ cm/día y sometido a un tratamiento térmico de 650°C durante 30 días (Tabla I). Presenta una composición axial prácticamente constante ($\pm 0,04$) (Fig. 1). Para evaluar la segregación radial se tomaron obleas cortadas perpendicularmente al eje del crecimiento.

CRECIM.	VELOC. DE DESCENSO (cm/día)	TRATAMIENTO TERMICO POSTERIOR T °C t (días)		RANGO DE LA CONCENTRACION DE Cd (x)	DISPERSION DE LA CONCENTRACION DE Cd (Dx)
1	2,4			0,00 < X < 0,55	0,55
2	96,0	650	30	0,11 < X < 0,19	0,08

Tabla I. Dispersión Axial de la Composición.

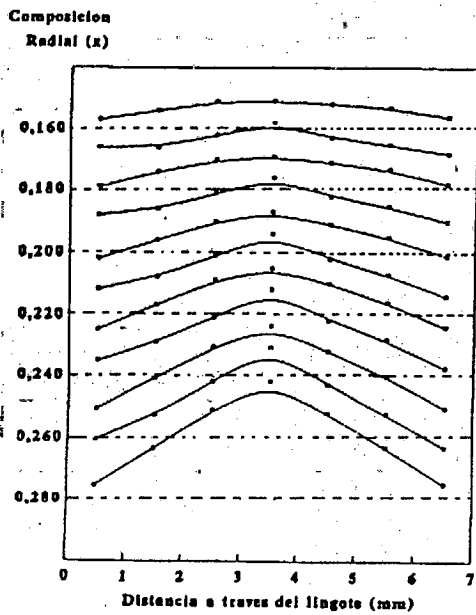


Fig. 2: Distribución radial de la composición a lo largo de un lingote de MCT crecido a 2,4 cm/día por el método de Bridgman.

Los valores de concentración fueron obtenidos tomando puntos a un milímetro de distancia entre sí

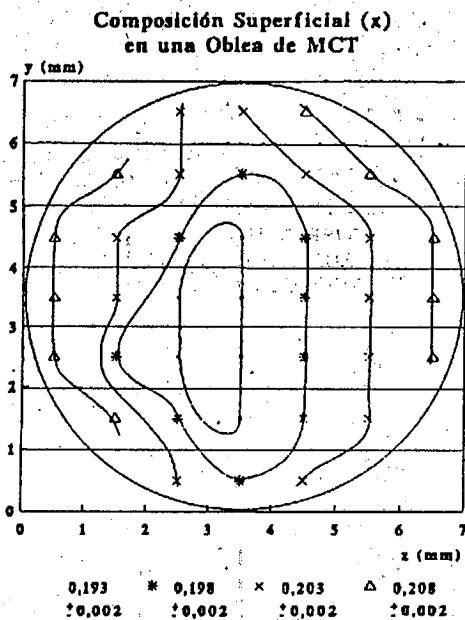


Fig. 4: Variación de la composición en una oblea perteneciente a un lingote de MCT crecido a 96 cm/día por el método de Bridgman y sometido a un tratamiento térmico de 650°C durante 30 días.

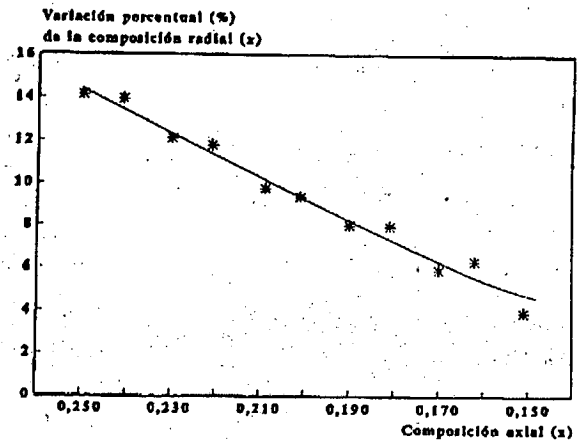


Fig. 3: Variación porcentual de la composición radial a lo largo de un lingote de MCT crecido a 2,4 cm/día por el método de Bridgman.

sobre seis cuerdas equiespaciadas y que barrían la superficie de la pastilla. Los datos volcados a una computadora PC-386 se graficaron mediante el programa Harvard Graphics hallándose las líneas de isocomposición (Fig. 4) y en tres dimensiones (z = composición) empleando el programa 3D (Fig. 5). La composición radial varía en forma total aproximadamente un 10 %.

IV. DISCUSIÓN

IV.1. COMPOSICIÓN AXIAL

El valor inferior de la concentración de Cd (Fig. 1) corresponde al extremo superior del lingote en coincidencia con lo que puede deducirse del

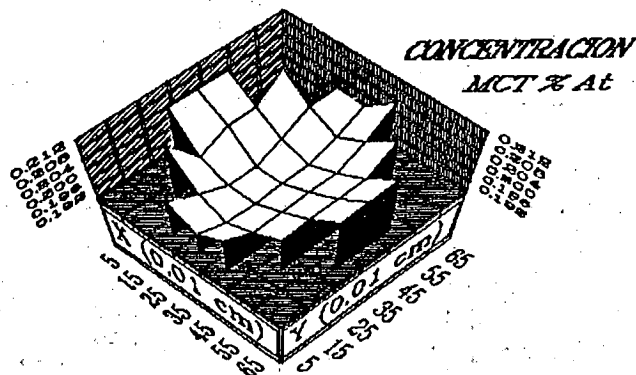


Fig. 5: Composición de la oblea de MCT de la Fig. 4 en 3D.

diagrama de fases del sistema pseudo binario HgTe-CdTe⁹.

La dispersión ΔX (Tabla I) aumenta al disminuir la velocidad de descenso de la cápsula, coincidiendo con resultados publicados por Micklethwaite⁹ y por los autores³⁻⁵.

IV.2. COMPOSICIÓN RADIAL

Los resultados de la Fig. 3 (variación relativa porcentual de la composición radial) coinciden con los encontrados por Bartlett y col.¹⁰. Este comportamiento también se puede interpretar mediante el diagrama de fases ya que el crecimiento presenta una interfase sólido-líquido que es, generalmente, cóncava respecto del sólido¹¹. El HgTe, componente de mayor densidad en la zona fundida, segrega hacia el fondo y el centro de la interfase. Este hecho, sumado a una segregación natural respecto de la zona de solidificación por su menor punto de fusión, determina las variaciones observadas en la composición.

V. CONCLUSIONES

El aumento de la velocidad de crecimiento de los lingotes de MCT con el tratamiento térmico posterior a 650°C durante 30 días (lingote tipo II) permitió obtener un material cuya dispersión en composición axial disminuyó un 15 % ($\Delta X_{II} \cdot 100 / \Delta X_I$) respecto del

lingote de tipo I, con una dispersión radial total del orden del 10 %.

Este material es utilizable para la fabricación de detectores de IR, sensibles en la segunda ventana atmosférica dado que la longitud de onda de corte (λ_c) a 77K varía entre 12 y 15 μm para esa dispersión radial.

REFERENCIAS

1. J. L. Schmit. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 90, MRS 27 (1987).
2. M. Bianchetti, R. D'Elia, C. Frezzotti, G. Mahr von Staszewski, I. Nöllman, A. B. Trigubó y N. E. Walsøe de Reca. Rev. Teleg. Electron. VI, 61, 177 (1985).
3. A. B. Trigubó. "Estudio de las propiedades del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ crecido por el método de Bridgman y por epitaxia en fase vapor" Tesis de Doctorado. FACEyN-UBA (1992).
4. J. C. Bryce. Progress Cryst. Growth and Charact. 13, 39 (1986).
5. A. B. Trigubó, I. Nöllman, J. R. h Casanova. J. Mater. Sci. 27, 641 (1992).
6. I. Nöllman, A. B. Trigubó, N. E. Walsøe de Reca. J. J. Appl. Phys. 30 (8), 1787 (1991).
7. G. Dittmar. Kryst. Tech. 12 (6), 63 (1977).
8. E. L. Polisar, N. M. Boinyk, G. V. Inderbaum, A. V. Vanyukov, V. P. Schasthiyi. J. Sov. Phys. 11, 48 (1968).
9. W. F. H. Micklethwaite. "Semiconductors and Semimetals". R. K. Willardson and A. C. Beer Editors (Academic Press 18, 1981).
10. B. E. Bartlett, P. Capper, J. E. Harris and M. J. T. Quelch. J. Cryst. Growth 47, 341 (1979) y 46, 623 (1979).
11. R. K. Bagai, W. N. Borle. J. Cryst. Growth 94, 561 (1989).

CEILAP
CITEFA - CONICET
FRIATEGUI Y VARELA
1603 VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA