

# DESTILACIÓN DE TELURIO DE ALTA PUREZA

E. Heredia\*, A. B. Trigubó\*\*, J. Marrero\*\*\*, H. Cánepa\*\*

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

Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te (MCT) es el semiconductor más importante para la detección infrarroja especialmente para las longitudes de onda comprendidas entre 3-5 y 8-14  $\mu\text{m}$ . Diversas tecnologías han permitido la obtención de fotodiodos de este material de muy alta performance. Se ha encarado la purificación de los elementos de partida que constituyen este ternario (MCT), con el objeto de mejorar la calidad de los materiales crecidos en nuestro laboratorio, lo que producirá mejores características en futuros detectores. A pesar de que dichos elementos poseen ya un alto grado de pureza (6N; 99.9999 %, o sea una concentración total de impurezas del orden del ppm) en muchas aplicaciones no es suficiente (detectores fotoconductores, juntas abruptas). Existiendo en el PRINSO técnicas de purificación para el Cd y el Hg, se implementó también la destilación en vacío dinámico para aumentar el orden de pureza del Te. Las muestras fueron analizadas por espectrometría de masas observándose las mejoras introducidas por esta técnica.

Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te (MCT) is the most important semiconductor for infrared detection, specially in the 3-5 and 8-14  $\mu\text{m}$  wavelength range. High performance MCT photodiodes have been obtained using different techniques. The detectivity of future detectors can be improved by the purification of the three constituent elements. The initial purity concentration is 6N (99.9999 %) and it is not enough for some semiconductor applications such as photoconductors. The method chosen to purify the tellurium samples was dynamic vacuum distillation to improve the commercial grade specifications of tellurium (Hg and Cd purification methods had been previously developed at PRINSO). Spark mass spectrographic analyses were used to control the quality of the distilled Te.

## I. INTRODUCCIÓN

Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te (MCT) continúa siendo el semiconductor más importante para la detección infrarroja en un amplio rango de longitudes de onda. Se han estudiado numerosos elementos, compuestos y aleaciones de diferentes anchos de banda prohibida para aplicaciones diversas en el campo de las comunicaciones, la detección de objetos a temperatura ambiente, la termografía, la espectroscopía, así como las de uso militar restringidas a las ventanas atmosféricas 3-5 y 8-14  $\mu\text{m}$ , pero ninguno presenta la versatilidad del MCT cuya variación de composición está asociada con la variación continua del ancho de banda entre -0.3 y 1.6 eV. Este material es empleado en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos o fotoconductores con altísima sensibilidad en los rangos espectrales correspondientes con una alta velocidad de respuesta del orden de los nanosegundos siendo operados corrientemente a 77K<sup>1</sup>. Las dificultades asociadas con la obtención del MCT y las grandes inversiones realizadas para su producción, además del interés en estudiar pro-

blemas importantes de la física del sólido, motivan el creciente aumento de la investigación y desarrollo del mismo.

La performance y confiabilidad de los detectores que utilizan MCT dependen de todos los procesos involucrados en su crecimiento.

Uno de los problemas más serios es la presencia de impurezas nativas y desviaciones estequiométricas que dan origen a defectos eléctricamente activos (aceptores y donores) no controlables por compensación<sup>2-3</sup>.

Por ello la purificación de los elementos de partida para la obtención de la aleación ternaria es esencial como etapa previa al crecimiento.

En nuestro laboratorio ya se han implementado técnicas para la purificación del Hg y del Cd<sup>4</sup>.

El Te que utilizamos es de origen comercial (COMINCO, pureza 6N). En la preparación de compuestos semiconductores a menudo pueden tolerarse niveles por encima del ppm para las impurezas isoelectrónicas, mientras que las impurezas generadoras de portadores de carga deben ser reducidas a niveles inferiores a  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  en el material a

\*CITEFA - PRINSO

\*\*CONICET - PRINSO

\*\*\*CNEA - Química Analítica

fabricar. Una pureza de 6N (99.9999 %) implica una concentración total de impurezas de una ppm, lo que no significa una extrema alta pureza para los requerimientos en semiconductores. Como ejemplo podemos citar los monocristales de MCT de tipo *n* empleados para la fabricación de detectores fotoconductorivos centrados en los 12  $\mu\text{m}$  que requieren una densidad de portadores inferior a  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  y preferentemente  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Tales concentraciones corresponden a una parte en 300 millones o sea  $3.10^{-9}$ , en consecuencia una concentración neta de una pureza para MCT de 8N. Para obtener estos resultados es necesario entonces que la pureza del Cd, Hg y Te de partida sea superior a 6N.

Ésto obliga a los usuarios a implementar técnicas de purificación, muchas veces con tecnologías muy sofisticadas, entre las que podemos citar el método electrolítico y la purificación zonal<sup>5-6</sup>.

## II. DESTILACIÓN EN VACÍO DINÁMICO <sup>7</sup>

La destilación en vacío dinámico es un método de sencilla construcción que permite la separación de algunos elementos operando a temperaturas comprendidas entre 450 y 550 °C. La Fig. 1 muestra un esquema del dispositivo empleado.

Consiste en un tubo de cuarzo en el que se coloca el material a destilar, un horno tubular móvil y un sistema de vacío que comprende una bomba mecánica y una difusora. El tubo cerrado presenta tres secciones determinadas por deformaciones en la pared del mismo, y está conectado al sistema de vacío mediante una trampa de nitrógeno líquido. El perfil de temperaturas del horno es controlado en forma habitual mediante termocuplas. El Te a ser

destilado, normalmente de aspecto opaco debido a una oxidación superficial, es colocado en la última sección del tubo el cual fue previamente lavado con tratamientos adecuados, llevándose todo el sistema a un vacío del orden de  $10^{-5}$  torr o superior.

El horno es colocado entonces de forma tal que la última sección del tubo, en la que se encuentra el telurio, sea llevada a una temperatura algo superior a la temperatura de fusión del Te (453 °C). Se aumenta entonces la temperatura hasta aproximadamente 500 °C, produciéndose la condensación del Te fundido en la sección central. Se mueve entonces el horno para que la sección central aumente su temperatura (550 °C o más), produciéndose la condensación del Te en la primera sección, manteniéndose el perfil térmico del horno. (Si se produjera un descenso de temperatura en la última sección del tubo se produciría una condensación en ella con la consecuente pérdida de Te). Después se forma un lingote de Te en la primera sección mediante una fusión rápida del Te depositado en la paredes del tubo aumentando levemente la temperatura. Retirando el horno, el tubo es enfriado rápidamente al aire. El Te destilado puede ser retirado fácilmente rotando el tubo y deslizando el lingote formado, permitiendo la reutilización del tubo para posteriores destilaciones.

El lingote obtenido presenta un aspecto metálico y brillante.

## III. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DESTILADAS

Inmediatamente finalizada la destilación se cortan del lingote las muestras con la geometría

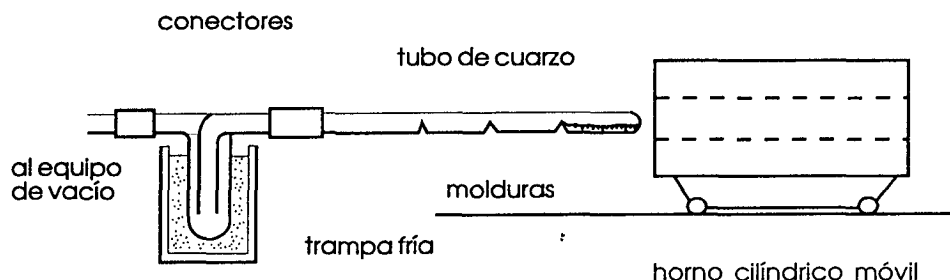


Fig. 1: Sistema de destilación de Te en vacío dinámico.

adecuada para la posterior caracterización, colocándose en una ampolla en vacío ( $\sim 10^{-6}$  torr).

Las muestras fueron analizadas por Espectrometría de Masas en el Departamento de Química Analítica de la CNEA que dispone del Espectrómetro de Masas por chispa de radio frecuencia pulsada Consolidates Electrodynamic Corp. modelo 21-110 de doble enfoque con detección por fotoplaque.

La Tabla I presenta resultados correspondientes a dos destilaciones sucesivas de un mismo lingote.

Te (patrón)	Te (1ª destilación)	Te (2ª destilación)
Mg 0.04	0.04 ± 0.02	0.04 ± 0.01
Si 0.04	0.04 ± 0.02	0.04 ± 0.01
Na 0.02	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01
Al 0.10	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.02
Ni 0.05	0.06 ± 0.03	0.03 ± 0.01
Fe 0.20	0.20 ± 0.10	0.10 ± 0.05
Cr 0.04	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01
K 0.02	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01

Tabla I

Los valores de concentración están expresados en  $\mu\text{g/g}$ .

Los valores de concentración para el telurio patrón son tomados de bibliografía<sup>5</sup>.

El S, As, Se, Bi, Au, Ag y Pb no se detectaron con el valor de exposición máxima alcanzando (60 nC).

El Sb está interferido por las líneas de masa del Te que es matriz.

El Cu está interferido por líneas del Te.

#### IV. CONCLUSIONES

Tomando en cuenta las presiones de vapor de los elementos a las temperaturas de trabajo empleadas en la destilación en vacío, es posible producir la

separación de elementos tales como Sb, Pb, Bi, Al, Cu, Si, Fe y Au siendo menos probable la del Se, As, Na, K, Mg y S.

Las técnicas utilizadas nos han permitido corroborar que el grado de pureza del Te que utilizamos corresponde al de las especificaciones comerciales y que una destilación simple mejora (disminuye) la concentración de algunos elementos (como se observa en la Tabla I para el Al, Fe, Ni y Cr).

Esta técnica no permite una determinación precisa de los valores de oxígeno en el material por la posible presencia de este elemento que queda residual en la cámara de medición. Sin embargo las medidas efectuadas indicaron una disminución del 30 % en la segunda destilación.

Las técnicas analíticas existentes no permiten asegurar mejoras importantes en la purificación dentro de los errores experimentales, por lo que resulta necesario la fabricación de un dispositivo con el material crecido para evaluar la calidad del mismo.

Los valores obtenidos son comparables a los de purificación zonal presentes en la literatura<sup>5</sup>.

La destilación en vacío resulta conveniente entonces desde el punto de vista de su implementación sencilla, del control de impurezas existentes y de su probable disminución.

#### REFERENCIAS

1. Proceedings of the sixth international conference in II-VI compounds (Newport, 1993), a publicarse en el J. Crystal Growth.
2. Marfaing, Y., Prog. Crystal Growth Charact., 4, 317 (1981).
3. Pautrat, J. L., Francou, J. M., Magnea, N., Molva, E. and Saminadyar, K., J. Crystal Growth, 72, 194 (1985).
4. Heredia, E., Comunicación Científica de CITEFA (a publicar).
5. Willardson, R., Beer, A., Editores. "Semiconductors and Semimetals", Vol. 18, (1981). Cap. II. Academic Press.
6. Tritoulet, R., Nguyen Duy, T., Durand, A., J. Vac. Sci. and Technol. A3, (1), 95 (1985).
7. Holland, L. R., J. Crystal Growth, 70, 280 (1984).