

RELACION ENTRE PROPIEDADES MECANICAS E IONICIDAD EN SEMICONDUCTORES II-V Y II-VI

M. Miralles y N.E. Walsøe de Reca*

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

En una serie de materiales pertenecientes a los grupos de semiconductores III-V y II-VI y que presentaban todos la misma estructura cristalina (tipo diamante-blenda de Cinc, polares) aunque con uniones atómicas de diferentes proporciones de carácter iónico y covalente, se investigó la dependencia entre la energía de fractura (generada por indentación con microdurómetro Vickers) y la ionicidad. Se estudió la velocidad de propagación de las fracturas (iniciadas en la microimpronta) a temperatura ambiente por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Se consideró, además, el efecto del medio en el que se efectuaba la indentación (agua, alcohol etílico, acetona y aceite de siliconas) sobre la propagación de las microfisuras.

I. INTRODUCCION

Las propiedades optoelectrónicas de los semiconductores sensibles a la radiación infrarroja (como el InSb o el $Cd_xHg_{1-x}Te$) o los tratamientos superficiales (ataques químicos para revelar defectos) de los materiales que sirven de sustratos (como el InSb, CdTe o $Cd_{1-x}Mn_xTe$) para los crecimientos epitaxiales de los semiconductores detectores de la radiación infrarroja han sido considerablemente estudiadas y existe, en consecuencia, una amplia bibliografía sobre estos temas. No ocurre lo mismo con sus propiedades mecánicas. La bibliografía no sólo es escasa sino, muchas veces, controvertida.

Los semiconductores III-V (InSb) o los II-VI ($CdTe$, $Hg_{1-x}Cd_xTe$ o $Cd_{1-x}Mn_xTe$) constituyen una familia de materiales con estructura cristalina tipo blenda de cinc, cuyas uniones atómicas se ordenan en tetrahedros a lo largo de $\langle 111 \rangle$ y presentan contribuciones de carácter iónico y covalente diferentes. La ionicidad de una unión se define como la fracción f_i de carácter iónico o heteropolar de la ligadura comparada con la fracción f_h de carácter covalente u homopolar¹). Por definición estas fracciones satisfacen la relación:

$$f_i + f_h = 1$$

En un cristal puro de silicio, por ejemplo, tenemos que $f_h=1,00$ y $f_i=0$. El otro extremo, está representado

por un cristal fuertemente iónico (90%) como el CIna. Si se considera desde el punto de vista de la teoría de bandas, un semiconductor compuesto AB, con unión tetrahédrica, deberá considerarse la suma de los potenciales $V(cov)$ y $V(ion)$ sobre todas las celdas del cristal, lo que permite obtener la energía total de la banda (E_g) asociada con la unión AB del cristal:

$$E_g = E_b - iC'$$

donde: E_b es la energía promedio de la banda producida por $V(cov)$ y C' es la magnitud de la energía de la banda producida por $V(ion)$.

En la Tabla I se han ordenado los valores correspondientes a E_b , E_g y C (en eV) y de f_i de los compuestos en estudio.

TABLA I

Cristal	E_b (eV)	C (eV)	E_g (eV)	f_i	Ref.
Si (*)	4,77	0	4,77	0	1
GaAs(*)	4,32	2,90	5,20	0,310	1
InSb	3,08	2,10	3,73	0,321	1
HgTe	2,92	4,00	5,00	0,65	3
$Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x=0,2$)	2,33	3,20	4,00	0,68	1
$Hg_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0,056$)	2,907	4,625	5,465	0,70	1
CdTe	3,08	4,90	5,79	0,717	1

(*) valores calculados con datos de la Ref.1:

Se ha demostrado²⁾ que la energía cohesiva de un cristal disminuye a medida que la ionización f_i aumenta. En una estructura tetrahédrica y predominantemente

(*) Investigadora del CONICET

covalente la energía de unión es mayor cuando la ionicidad se anula. Por esta causa, tomamos como referencia datos del Si ($f_i=0$). Cuando una unión se hace más iónica, hay una mayor localización de los electrones de valencia alrededor del anión y se reduce, en consecuencia, su carácter "itinerante", lo cual constituye la fuente más importante de cohesión de los cristales con coordinación tetrahédrica. Se han encontrado, en consecuencia, relaciones estrechas entre las magnitudes elásticas como el módulo reducido de volumen (B^*), la relación entre las constantes de fuerza (β/α), el parámetro de tensión interna (ξ), el módulo de corte reducido (C_s^*) y la dureza (H), entre otros, y la ionicidad f_i , Tabla II ¹⁾.

TABLA II

Cristal	B^*	β/α	ξ	C_s^*	H (GPa)	Ref.
Si(*)	1,30	0,285	0,557	0,69	10,6	1
GaAs(*)	1,18	0,217	0,600	0,50	6,24	1
InSb	1,24	0,161	0,695	0,40	3,11	1
HgTe	1,23	0,090	0,813	0,235	1,87	3
Hg _{1-x} Cd _x Te (x = 0,2)	1,19 calc.	0,088 calc.	0,809 calc.	0,222	0,568	4,5
Cd _{1-x} Mn _x Te (x=0,056)	1,16 calc.	---	---	0,200	1,12 0,88	6,7
CdTe	1,15	0,084	0,793	0,21	1,497 0,93	1

(*) valores calculados con datos de ref.1.

En el presente trabajo, que es parte de un estudio amplio de las propiedades mecánicas (especialmente de la fractura y del clivaje) de los compuestos mencionados, medimos la longitud inicial de las grietas o fisuras (C_0) formadas al indentar monocristales de InSb, CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe con $x=0,056$ y la longitud final (C) de las fisuras producidas por la mayor o menor velocidad de propagación de las grietas en diferentes medios (aceite de siliconas, acetona, alcohol etílico y agua) después de transcurrir un tiempo (t) fijo. Las relaciones (C/C₀) demostraron que la propagación resulta prácticamente nula en el aceite de siliconas y los datos de C/C₀ se relacionaron con la f_i de los compuestos, comparando los resultados hallados con los del silicio puro y del GaAs tomados de la literatura. Se eligieron diferentes medios de indentación en cuanto a su composición química y en cuanto a su contenido en agua.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1 Materiales

Se emplearon materiales monocristalinos de alta pureza, los que fueron previamente orientados por difracción de rayos X (método de Laue) empleando la radiación K Cu. Las superficies de todos los materiales resultaron orientadas aproximadamente paralelas a un {111}.

El InSb (99,9999% de pureza), de origen francés, fue crecido por el método de Czochralski, con estiramiento paralelo a un <111>. El lingote fue cortado con sierra de hilo obteniéndose obleas de 1cm de diámetro y 0,1cm de altura. Las rodajas fueron pulidas a espejo con suspensiones de Al₂O₃ en polvo (de diferente granulometría) en alcohol etílico.

El CdTe y el Cd_{1-x}Mn_xTe (con $x=0,056$) fueron provistos por el IVIC (Venezuela) y el Hg_{1-x}Cd_xTe (con $x=0,2$) fue crecido en los laboratorios de la PRINSO-CITEFA-CONICET por el método de Bridgman-Stockbarger⁸⁾. Los lingotes monocristalinos también fueron cortados con sierra de hilo en rodajas y pulidos mecánicamente con suspensiones de Al₂O₃ en polvo en alcohol etílico. El acabado superficial se efectuó sumergiendo las muestras en solución de Br₂-methanol.

II.2 Métodos

Para realizar las indentaciones, se empleó un microdurómetro provisto de punta de diamante piramidal (Vickers). En general, las improntas producen alrededor de la configuración estándar (pirámide de base cuadrada invertida) grietas bien definidas cuando la tensión aplicada es cercana a la de fractura del material. La figura la reproduce un esquema de una impronta con las grietas generadas, la figura 1b muestra la dirección de la carga aplicada (P), 2n es la diagonal de la impronta y 2C₀ indica la longitud que abarcan las grietas generadas en vértices opuestos de la base de la impronta⁹⁾.

Un análisis simplista demuestra ¹⁰⁾ que la dureza (H) y la maleabilidad (Kc) del material indentado están dadas por:

$$H = P/\alpha \cdot n^2 \quad [\text{GPa}]; \quad K_c = P/\beta_0 \cdot n^{3/2} \quad [\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}]$$

donde: $\alpha_0 = \text{cte}$, que en el caso de la indentación Vickers es 2 y $\beta_0 = 0,01$.

Algunos estudios sobre la evolución de las grietas

^{11,12)} han demostrado que la indentación ejerce sobre la superficie del material una compresión y que la componente residual (cuando se retira la carga) tensiona. La grieta generada en la primera etapa (C_0) se propaga con mayor o menor velocidad generando una grieta de longitud C que se midió a un tiempo (t) fijo para todos los materiales y en todos los medios. Otro factor de importancia en la propagación de la fisura es el medio en el cual se indenta el material. Por esta razón elegimos medios muy diferentes para efectuar la indentación; aceite de siliconas Dow Corning 707, acetona p/a Merck, alcohol etílico Sintorgan p/a y agua bidestilada. La evolución de las improntas se observó en el durómetro sin sacarlas del medio en el que se las indentó y en forma inmediata.

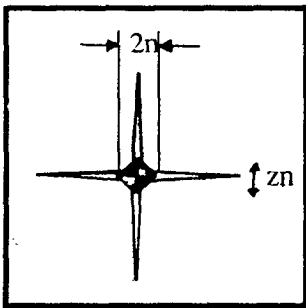
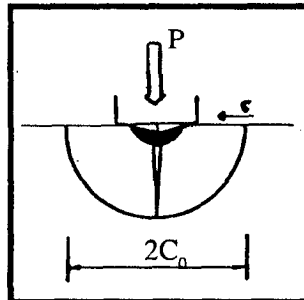


Fig. 1a: Indentación Vickers y grietas generadas

Fig. 1b: Dirección de la carga aplicada (P). Longitud de las grietas: $2C_0$.



3. RESULTADOS

Se determinó previamente con el durómetro la carga de rotura (P_R) y en todos los casos se empleó una carga $P(N)$ tal que representara un porcentaje igual, en todos los casos, de la P_R , habiéndose también comprobado previamente que la carga P producía fisuras medibles en todos los materiales. Las longitudes iniciales de las fisura (C_0) se midieron inmediatamente después de la indentación (T_0) y las longi-

tudes C después de un tiempo fijo (t) de propagación. Los tiempos fueron iguales para todos los materiales y en todos los medios (sin mover las muestras del medio de indentación). Los valores de (C/C_0) para cada material resultaron del promedio de alrededor de 48 fisuras (3 o 4 fisuras en cada impronta y de 16 a 18 improntas en cada caso). El número de improntas considerado fue mayor cuanto más difícil era medir a través del medio de indentación. Se tuvo la precaución de separar las improntas entre sí evitando la interacción entre las grietas generadas. Las improntas producidas midieron, en general, más de $100 \mu m$ de diagonal ($2n$); el error cometido en la medición de la longitud de las grietas se evaluó en $\sim 8 \mu m$ sobre valores entre 120 y $180 \mu m$. También se tuvo en cuenta que, en cada caso, debían medirse las dos diagonales de cada impronta para asegurar que el eje de aplicación de tensión P fuese perpendicular a la superficie de la muestra y que la impronta no hubiese coincidido con una inhomogeneidad de la muestra (precipitado, poro, raya de pulido, etc.). En el caso del $Cd_{1-x}Mn_xTe$, hubo que realizar un número mayor de improntas por la gran cantidad de maclas que presentaba el material, desechándose lógicamente aquellas que coincidían con un borde de macla.

$C/C_0 \cong 1$ implica que la grieta producida inicialmente prácticamente no se propaga. Este resultado coincidía en todos los materiales cuando el medio de indentación era el aceite de siliconas.

La figura 2 corresponde a la distribución $C/C_0=f(f)$ para cada medio aceite de siliconas, acetona, alcohol etílico y agua respectivamente. La figura 3 muestra la distribución de $C/C_0=f$ (medio de indentación) para todos los materiales considerados en este trabajo: $InSb$, $CdTe$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0.056$), $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x=0.2$) y $HgTe$ (éste último a título comparativo). También comparativamente se presentan los resultados del silicio y del GaAs obtenidos de la referencia 13. Para un medio dado C/C_0 resulta mayor, en general, cuanto más iónico es el material indentado.

El único material en que las grietas se propagan con mayor dificultad a medida que aumenta la proporción de agua del medio de indentación es el silicio¹³⁾. En todos los otros materiales se produce el efecto opuesto: C/C_0 resulta tanto mayor cuanto mayor es el contenido de agua del medio de indentación (el aceite es secado previamente, la acetona contiene vestigios de agua y el etanol alrededor de 5%).

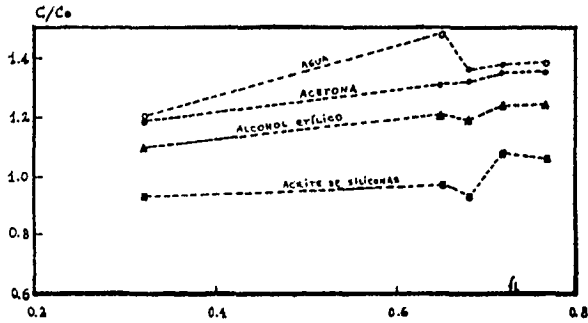


Figura 2: $C/C_0=f(f)$ para diferentes medios de indentación.

C/C_0 vs MEDIO DE INDENTACION

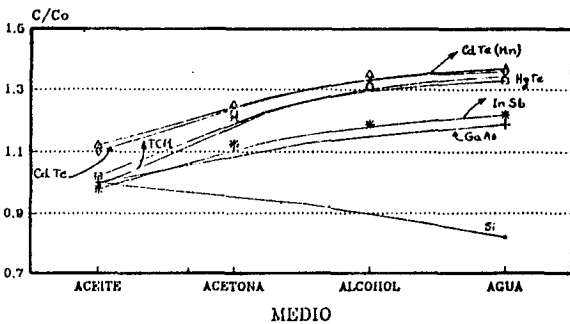


Figura 3: Estructura tipo blenda de cinc, apilamiento polar sobre (111).

IV. DISCUSION

White y col. ¹³⁾ señalaron hechos semejantes para una serie de materiales covalentes e iónicos aunque de estructuras tipo blenda de cinc y wurtzita), sin hallar explicación a sus resultados. En nuestro caso, los elementos elegidos tienen una estructura común tipo blenda de cinc, no centro-simétrica, a la cual se asocia polaridad cristalográfica (figura 4). Esta estructura, caracterizada también por la coordinación tetrahédrica (sp^3) presenta capas diatómicas apiladas a lo largo de una $\langle 111 \rangle$ y planos de $\{111\}$ presentan reactividad diferente al ataque químico, corrosión, absorción de gases, etc., según que éstos sean aniónicos o catiónicos. Estos conceptos pueden extenderse a compuestos II-VI con estructura hexagonal (wurtzita). La diferencia de las electronegatividades (X_A y X_B) de los elementos A y B de un compuesto AB de este tipo está

también fuertemente relacionada con la reactividad de los $\{111\}$ según éstos estén compuestos de A ó B ^{14,15)}. Tabla III.

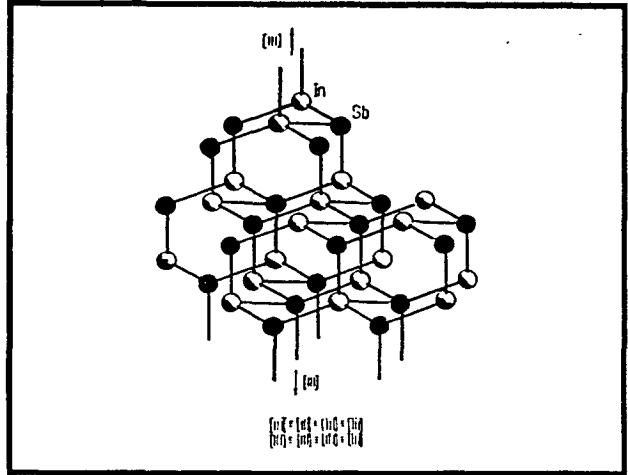


Figura 4: Estructura del In Sb

Existen algunos modelos sencillos de configuración electrónica aplicables a los compuestos III-V como el de Lavine y col ¹⁶⁾ que explican que las superficies $\{111\}$ A, aniónicas, al no presentar uniones sin saturar resultan menos activas que las $\{111\}$ B catiónicas (que poseen átomos superficiales con pares de electrones no compartidos "dangling bonds"). Pero si consideramos el trabajo de White y col. ¹³⁾ estos conceptos serían aplicables sólo al GaAs. Estos investigadores encuentran que las fisuras se propagan con diferente intensidad según sea el medio empleado en materiales tan diferentes como Si, AsGa, GaP, ZnTe, ZnS, ZnSe y MgF_2 . Cuando analizamos los resultados de White y col. ¹³⁾ encontramos que es común una mayor propagación de fisuras cuando el contenido de agua del medio es mayor o cuanto más iónico es el material indentado, en coincidencia con nuestros resultados. Esto nos hizo pensar en la posibilidad de un mecanismo de intercalación del agua, por el cual se altera la estructura de las capas cristalinicas que controlan el crecimiento de la fisura. Hemos comprobado en un trabajo anterior que el InSb intercala en los espacios tetrahédricos a lo largo de $\langle 111 \rangle$ ¹⁷⁾

Bunker y Michalski ¹⁸⁾ realizan, actualmente, experiencias para determinar la propagación de fisuras de cuarzo en medio acuoso.

Pensamos que, en nuestro caso, se trata de la alteración del comportamiento mecánico por efecto del agua y las experiencias sobre fractura e intercalación continúan actualmente en la PRINSO.

TABLA III

Compuesto	Tipo	$x_A - x_B$
ZnTe	II-VI	0,5
CdTe	II-VI	0,4
HgTe	II-VI	0,2
InSb	III-V	0,2
GaAs	III-V	0,4

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Lic. Padula (CITEFA) y al Ing. Zalcman (CNEA) por el préstamo de los durómetros empleados; al Dr. H. Cánepa (CITEFA) y W. Giriat (IVIC, Venezuela) por proveernos los lingotes de $Hg_{1-x}Cd_xMn_xTe$, respectivamente.

Expresamos nuestro agradecimiento al CONICET por el Subsidio PID 3-9226-01, otorgado a una de nosotras (NEWB).

REFERENCIAS

1. Philips J. C. "Bonds and Bands in Semiconductors" Mat. Sci. Series. Adecemic Press, New York, London (1973), pag. 36
2. Philips J. C. Rev. Mod. Phys. 42 (1970) 317
3. Kumazaki K. Phys.Stat.Sol. (a) 33 (1976) 615
4. Cole S. J. Mat. Sci. 15 (1980) 2591
5. Cole S., Willoughby A.F.W. y Brown M. J. Cryst. Growth, 59 (1982) 370.
6. Sladek R.J. Phys. Rev. B. 33, 8 (1986) 5899.
7. Bottha N., Stankiewicz J. y Giriat W. J. Appl. Phys. 52 (1981) 4189.
8. Nöllmann I., Trigubó A. y Walsöe de Reca N.E. Proceed. of the X Interamerican Conference on Technology of Materials, San Antonio, Texas, USA (1981) 450.
9. Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R. y Marshall D.B. J. of Am. Ceram. Soc. 64,9 (1981) 533.
10. Lawn B.R. y Marshall D.B. J. of Am. Ceram. Soc. 62,7/8 (1979) 347.
11. Marshall D. B. y Lawn B. R. J. Mat. Sci. 14,3 (1979) 2001.