

Purificación del Cd por destilación en vacío dinámico

E. Heredia

Programa de Investigaciones en Sólidos (PRINSO) - Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las FFAA (CITEFA) - Zufriategui 4380, (1603) Villa Martelli, Prov. de Buenos Aires, Argentina (eheredia@citefa.gov.ar)

A. B. Trigubó

Programa de Investigaciones en Sólidos (PRINSO) - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) - Universidad Tecnológica Nacional, Regional Buenos Aires (UTN - FRBA) - Zufriategui 4380, (1603) Villa Martelli, Prov. de Buenos Aires, Argentina

U. Gilabert

Programa de Investigaciones en Sólidos (PRINSO) - Universidad Tecnológica Nacional, Regional Buenos Aires (UTN - FRBA) - Zufriategui 4380, (1603) Villa Martelli, Prov. de Buenos Aires, Argentina

H. Cánepa

Programa de Investigaciones en Sólidos (PRINSO) - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) - Zufriategui 4380, (1603) Villa Martelli, Prov. de Buenos Aires, Argentina

R. D'Elía

*Programa de Investigaciones en Sólidos (PRINSO)
Zufriategui 4380, (1603) Villa Martelli, Prov. de Buenos Aires, Argentina*

J. Marrero, A. Ledesma

*Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA - Sede Central)
Av. del Libertador 8250, (1429) Buenos Aires, Argentina*

El $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (MCT) es el semiconductor más importante para la detección infrarroja, especialmente para las longitudes de onda comprendidas en los rangos 3-5 y 8-14 μm . Se ha encarado la purificación de los elementos de partida que constituyen este ternario con el objeto de mejorar la calidad del material crecido en nuestro laboratorio, esto mejorará las características de los detectores que se construyan con él. A pesar de que dichos elementos poseen ya un alto grado de pureza, en muchas aplicaciones no es suficiente (detectores fotoconductores, junturas abruptas). Se presenta una técnica de purificación para el Cd con y sin la presencia de una pequeña cantidad de su óxido. Las muestras fueron analizadas por ICP- AES (Induced Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) evidenciando mejores niveles de pureza debido a la destilación. Se comparan los valores de pureza obtenidos con las dos variantes de destilación.

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (MCT) is the most important semiconductor for the IR detection mainly in the 3-5 and 8-14 μm wavelength range. Purification processes are being tried with the starting elements of the ternary alloy with the goal to improve the quality of the material grown in our Lab to get better detector characteristics. Although these elements already have a high purity grade it is not enough in many devices (photoconductive detectors, abrupt junctions). A Cd purification technique, with and without its own oxidation is presented. The samples were analyzed by ICP-AES (Induced Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) showing better purity levels because of distillation. The purity values obtained by the two distillation ways are compared.

Keywords: Cd, purification, distillation, ICP-AES
PACS : 81.20.Ym

1. Introducción

El $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (MCT) continua siendo el semiconductor más importante para la detección de la radiación infrarroja en un amplio rango de longitudes de onda. Se han estudiado numerosos elementos, compuestos y aleaciones para detección de objetos a temperatura ambiente, termografía, espectroscopía, diversas aplicaciones en el campo de las comunicaciones así como

las de uso militar restringidas en las ventanas atmosféricas 3-5 y 8-14 μm , pero ninguno presenta la versatilidad del MCT cuyo ancho de banda prohibida entre -0,3 y 1,6 eV está determinado por el valor de la composición. Este material es empleado en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos o fotoconductores con altísima sensibilidad en los rangos espectrales mencionados y con una alta velocidad de respuesta (del orden de los nanosegundos) a la temperatura de operación, corrientemente 77 K.

Las dificultades asociadas con la obtención del MCT y las grandes inversiones realizadas para su producción, además del interés en estudiar problemas importantes de la física del sólido, motivan el creciente aumento de la investigación y desarrollo del mismo [1]. La eficiencia 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 (aceptoras como As, Sb, Cu, Ag y donoras como Al) y desviaciones estequiométricas que dan origen a defectos eléctricamente activos no controlables por compensación [2,3]. Por ello la purificación de los elementos de partida para la obtención de la aleación ternaria es esencial como etapa previa al crecimiento.

El Cd que utilizamos es de origen comercial desconocido con pureza 99,997%. En la preparación de compuestos semiconductores, a menudo pueden tolerarse niveles por encima de las ppm para las impurezas isoelectrónicas, mientras que las impurezas generadoras de portadores de carga deben ser reducidas a niveles inferiores. Por ejemplo en los monocristales de MCT de tipo n empleados para la fabricación de detectores fotoconductivos centrados en los 12 μm se requiere una densidad de portadores inferior a 10^{15}cm^{-3} y preferentemente 10^{14}cm^{-3} . Tales concentraciones corresponden a 0,03 ppm, en consecuencia una pureza para el MCT de 8N. Ya se han implementado técnicas de purificación para el Te y para el Hg [4]. Aquí se presentan los resultados de la purificación por destilación en vacío dinámico del Cd con y sin la presencia de su propio óxido.

2. Destilación en vacío dinámico

La destilación en vacío dinámico es un método sencillo que permite la separación de algunos elementos operando a temperaturas comprendidas en el rango de 450°C y 500°C.

Consiste en un tubo de vidrio de sílice de alta pureza 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 cavidades (la primera es la más cercana al sistema de vacío mientras que la última es la que tiene el extremo cerrado) y está conectado al sistema de vacío mediante una trampa de nitrógeno líquido. El perfil de temperatura del horno es controlado en forma habitual mediante termocuplas. La Figura 1 muestra un esquema del dispositivo empleado.

El Cd a ser destilado, normalmente de aspecto opaco debido al contacto con la atmósfera, se coloca en la última cavidad del tubo y se lleva todo el sistema a vacío de difusora (10^{-6} torr). En el caso de la destilación convencional se utiliza una trampa de nitrógeno líquido (vacío hasta un orden de 10^{-7} torr). Para destilar el Cd en presencia de su óxido se lo lleva a vacío de difusora (sin

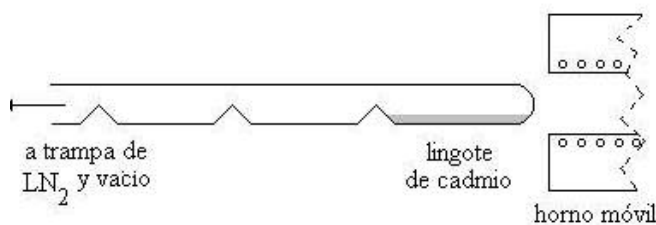


Figura 1: Sistema de destilación de Cd en vacío dinámico

utilizar la trampa de nitrógeno líquido), se lo funde y se lo deja en vacío de mecánica (10^{-3} torr) durante un cierto tiempo (de una a tres horas) y luego se procede con la metodología convencional. El tubo, previamente a la experiencia, debe ser grafitado para evitar que el Cd destilado se adhiera a las paredes del mismo.

Luego se coloca el horno en forma tal que la última cavidad del tubo, en la que se encuentra el lingote madre sea llevada a una temperatura superior al punto de fusión del Cd (321°C). Se aumenta luego la temperatura hasta aproximadamente 400°C, esto causa que el Cd se condense en la cavidad central (primera destilación).

Se mueve entonces el horno para que aumente la temperatura de la cavidad central y el Cd se condensa en la primera cavidad (segunda destilación), manteniéndose el perfil térmico del horno. Si se produjera un descenso de temperatura en la última cavidad del tubo se produciría una condensación en ella con la consecuente pérdida de Cd.

Después se forman sendos lingotes de Cd en la primera cavidad y en la cavidad central mediante una fusión rápida del Cd depositado en las paredes del tubo aumentando levemente la temperatura. Se retira el horno y el tubo se enfría al aire. El Cd destilado puede ser extraído fácilmente permitiendo la reutilización del tubo para otras destilaciones.

Los lingotes obtenidos presentan un aspecto metálico y brillante.

3. Análisis de las muestras

Las muestras fueron analizadas con un espectrómetro secuencial de emisión atómica con fuente de plasma de argón generado por acoplamiento inductivo de radiofrecuencia (ICP-AES) Perkin Elmer 400 (Norwalk, CT, USA). El instrumento está equipado con un nebulizador de flujo cruzado y una antorcha de cuarzo desmontable. Las condiciones de operación fueron: potencia 1,1 kW, generador de RF 40 MHz, caudal de argón de enfriamiento $15\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, caudal de argón auxiliar $2\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, caudal de argón de nebulización $0,8\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$, altura de observación 15 mm, tiempo de integración 20 s, la

Tabla 1 Concentración de impurezas (ppm) en el lingote madre y en las destilaciones sucesivas realizadas en vacío de difusora y trampa de LN₂ por la técnica convencional

	Cr	Sb	Zn	Pb	Ni	Sn	Fe	Mn	Cu	Ag	Al
Lingote madre de las muestras 1 y 2	0,4	2,1	7,1	6,1	24	4	12	0,13	1,3	0,5	4
1ra destilación (muestra 1)	ND	ND	0,5	2,4	2	2	6	0,05	0,5	0,05	ND
2da destilación (muestra 1)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1ra destilación (muestra 2)	ND	2	0,6	3	3	2	5	ND	0,05	0,05	ND
2da destilación (muestra 2)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

longitud de onda en nm se midió en la longitud de onda más sensible de cada elemento.

Con el fin de aumentar la sensibilidad de la técnica para determinar las impurezas se llevó a cabo un proceso de separación y concentración mediante resinas de intercambio iónico.

Cada lingote se divide en trozos pequeños que se decapan con HCl y NO₃H. Se pesan 2 gramos de material y se disuelven con NO₃H (1 + 1) a 60^oC. Se continúa a la misma temperatura hasta llegar a sequedad. El residuo se disuelve con HCl 8 molar calentando suavemente a 40^oC. Esta solución se pasa por una columna cromatográfica rellena con resina Amberlite IRA-910 (básica fuerte, tipo II, macrorreticular). Las distintas impurezas son eluidas con soluciones de HCl o NO₃H de diferentes concentraciones.

Los efluentes son evaporados para reducir su volumen y son analizados con el ICP-AES.

4. Resultados

En la Tabla 1 se detallan los resultados obtenidos con la destilación convencional (a partir de dos muestras del mismo lingote madre) mientras que en la Tabla 2 se muestran los resultados con oxidación previa (de cinco lingotes madre). El análisis de muestras de los lingotes indica que la concentración de impurezas no es homogénea en el material de partida, llegando en algunos elementos a diferenciarse en un factor cinco (5). Hay impurezas que no están presentes en algunos de los lingotes madre y que en otros aparecen con una concentración de hasta 5 ppm (Sb, As, Cr).

Tabla 2 Concentración de impurezas (ppm) en el lingote madre y en las sucesivas destilaciones realizadas en presencia del óxido de Cd

	As	Cr	Sb	Zn	Pb	Ni	Sn	Fe	Mn	Cu	Ag	Al
Lingote madre I												
(1 h de oxidación)	ND	ND	4,1	4,1	11,4	8,0	11,3	10,4	0,11	5,0	ND	3,6
1ra destilación	2,4	ND	ND	1,2	3,0	3,8	8,0	13,9	ND	0,9	ND	ND
2da destilación	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5,5	ND	ND	ND	ND
Lingote madre II												
(1,5 h de oxidación)	2,9	ND	5,0	6,2	8,6	7,0	14,1	11,4	0,12	0,94	0,07	3,3
1ra destilación	ND	ND	ND	ND	4,7	3,0	7,9	5,8	ND	0,69	ND	ND
2da destilación	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6,8	ND	ND	ND	ND
Lingote III												
(2 h de oxidación)	3,3	0,15	ND	16,7	7,4	11,0	25,0	52,0	0,21	2,1	0,08	7,9
1ra destilación	ND	ND	ND	2,8	ND	4,0	14,0	36,4	ND	2,0	ND	ND
2da destilación	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7,2	ND	ND	ND	ND
Lingote IV												
(2 h de oxidación)	3,0	ND	ND	3,1	8,6	9,0	11,0	15,1	0,063	2,5	0,076	3,4
1ra destilación	ND	ND	ND	3,3	ND	3,0	9,7	12,1	ND	0,8	ND	ND
2da destilación	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4,3	ND	ND	ND	ND
Lingote V												
(3 h de oxidación)	ND	ND	ND	5,4	3,9	7,0	12,5	20,1	0,088	4,4	0,08	4,3
1ra destilación	ND	ND	ND	ND	ND	2,0	9,0	14,5	0,13	0,77	ND	4,8
2da destilación	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6,0	3,3	ND	ND	ND	ND

En la Tabla 1 se puede observar que en la primera destilación se produce una caída abrupta de la concentración de una gran parte de las impurezas. En la segunda destilación se llega a valores no detectables por la sensibilidad de la técnica para todas ellas.

La detección del As con este equipo (ICP-AES) se puso a punto con posterioridad a la toma de datos que configuran la Tabla 1. Debido a su importancia se efectuaron las medidas en los lingotes destilados con oxidación previa.

En la Tabla 2 se observa que en la primera destilación la concentración de algunas de las impurezas (As, Sb, Ag, Al) está por debajo de los niveles de detección del equipo (el límite de detección del equipo depende de la impureza considerada). Con la segunda destilación prácticamente todas las otras impurezas, con excepción del Fe en las cinco muestras y el Sn en una de ellas, resultan indetectables para el equipo.

Dado que mediante destilación convencional tanto el Fe como el Sn resultan indetectables después de la segunda destilación (Tabla 1), nos inclinamos a pensar que hubo contaminación en el manipuleo del Cd destilado en presencia del óxido ya que esas dos impurezas deberían permanecer en la fase óxido [5]. De acuerdo a Kovalevski et al [5] se intentó la destilación con oxidación previa para disminuir la concentración de Zn.

Se puede ver en la Tabla 2 que en dos de los lingotes bastó una destilación para llevar el Zn a niveles no detectables, logro que no es alcanzable con la técnica convencional. Pareciera que la destilación con presencia de óxido mejora la remoción de Zn. Sin embargo, es necesario hacer una segunda destilación para remover otras impurezas. En consecuencia, el mayor esfuerzo requerido para llevar a cabo la destilación con presencia de óxido no se ve justificado pues la técnica convencional permite arribar a resultados comparables.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por CONICET mediante el subsidio otorgado por Resolución No. 653/97.

Referencias

- [1] P. Capper, Ed., Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds, EMIS Datareviews Series n^o 10 (INSPEC, 1994, The Institution of Electrical Engineers).
- [2] I. Marfaing, Prog. Crystal Growth Charact., 4, 317 (1981).
- [3] J. L. Pautrat, J. M. Francou, N. Magnea, E. Molva, K. Saminadyar, J. Crystal Growth, 72, 194 (1985).
- [4] E. Heredia, A. B. Trigubó, J. Marrero, H. Cánepa, Anales AFA, 5, 438 (1993).
- [5] S. V. Kovalevski, V. I. Kosyakov, I. R. Shelpakova, J. Crystal Growth, 167, 208 (1996).