

## Epitaxias de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ con orientación cristalográfica $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{Te}$

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

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

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

N.E. Walsöe de Reca

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

Se crecieron películas epitaxiales de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  sobre sustratos de  $\text{CdTe}$ ,  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  y  $\text{CdTe}_{0.96}\text{Se}_{0.04}$ , con orientación cristalográfica  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{Te}$ , por el método de epitaxia en fase vapor isotérmica sin sobrepresión de Hg. Se utilizaron sustratos de  $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  y  $\text{CdTe}_{0.96}\text{Se}_{0.04}$  pues esto posibilita un mejor ajuste entre las redes cristalinas del sustrato y de la epitaxia del  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . Además estos sustratos usualmente tienen una menor densidad de dislocaciones. Ambos hechos permiten una menor generación de defectos lineales en el crecimiento. El  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  epitaxial es un material importante para la fabricación de detectores de radiación infrarroja. Es deseable mejorar su calidad cristalina ya que los defectos estructurales perjudican las propiedades de los dispositivos. La caracterización de las películas incluye microscopía óptica y electrónica de barrido, ataque químico, difracción de rayos x, análisis de composición con microsonda electrónica dispersiva en longitudes de onda y medición de propiedades eléctricas mediante efecto Hall.

**Descriptors:**  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ; Sustratos de  $\text{CdTe}$ ,  $\text{CdZnTe}$  y  $\text{CdTeSe}$ ; Orientación  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{Te}$ ; Crecimiento epitaxial en fase vapor isotérmica

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  epitaxial films have been grown on  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{Te}$   $\text{CdTe}$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{Te}$   $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$  and  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{Te}$   $\text{CdTe}_{0.96}\text{Se}_{0.04}$  substrates by the isothermal vapor phase epitaxy method with no mercury overpressure. The alloyed substrates have a closer lattice match with  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . Furthermore, these substrates usually have a lower dislocation density. Both facts determine a lower generation of lineal defects during growth. Epitaxial  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  is an important semiconductor for the manufacture of infrared detectors. As the structural defects damage the properties of devices the crystalline quality of this material has to be improved. The characterization of the epitaxies is accomplished by optical and scanning electron microscopies, chemical etching, x-ray diffraction, electron microprobe with the wave-length dispersive spectroscopic mode and Hall effect measurements.

**Keywords:**  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ;  $\text{CdTe}$ ,  $\text{CdZnTe}$  and  $\text{CdTeSe}$  substrates,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{Te}$  crystalline orientation; Isothermal vapor phase epitaxial growth  
PACS: 68.55.-a; 73.61.Ga; 81.15.Kk

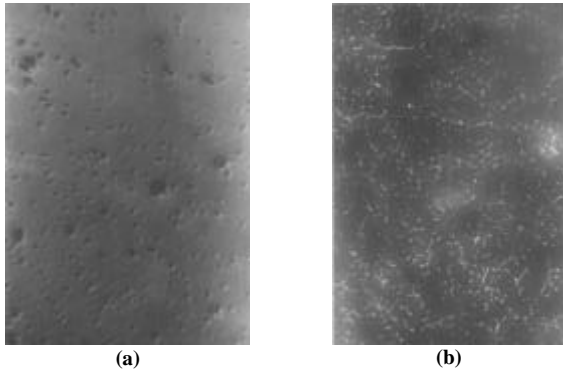
### 1. Introducción

El  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (MCT) es un material semiconductor con importantes propiedades para la fabricación de distintos tipos de detectores de radiación infrarroja. Entre las propiedades se puede mencionar el elevado coeficiente de absorción óptica, la alta movilidad electrónica, la pequeña velocidad de generación térmica de portadores, la posibilidad de ajuste del "bandgap" mediante modificación de la composición [1]. Entre estos detectores hay que incluir fotoconductores, fotodiodos, dispositivos de

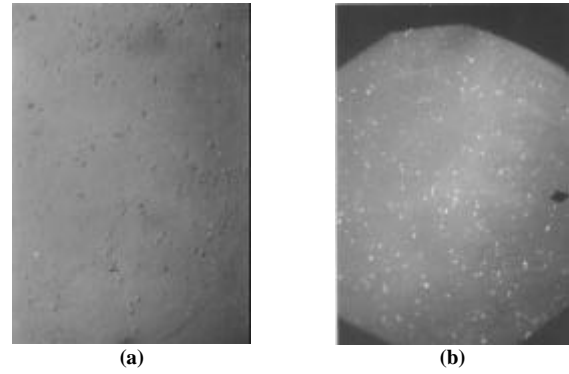
transferencia de carga y SPRITE (Signal Processing in the Element) [2].

En los últimos años se ha desarrollado un interés creciente por los dispositivos emisores en el rango 2-5  $\mu\text{m}$ . El MCT con  $x > 0.3$  es un material promisorio para la fabricación de esos dispositivos ya que posee un gran coeficiente de absorción óptica y una gran eficiencia en los procesos de recombinación radiativa. Estos dispositivos tienen varias aplicaciones posibles: espectroscopía de gases de alta resolución, control de la polución ambiental,

\*e-mail: atrigubo@citefa.gov.ar



**Figura 1.** (a) sustrato de CdTe ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )Te revelado químicamente con el reactivo de Bagai et al [13]. Figura 1 (b) epitaxia de MCT crecida sobre dicho sustrato y revelada químicamente con el reactivo de Hähner [14] (Barra = 100  $\mu\text{m}$ ).



**Figura 2.** (a) sustrato de Cd<sub>0.96</sub>Zn<sub>0.04</sub>Te ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) Te revelado químicamente con el reactivo de Bagai et al [13]. Figura 2 (b) epitaxia de MCT crecida sobre dicho sustrato y revelada químicamente con el reactivo de Hähner [14] (Barra = 100  $\mu\text{m}$ ).

comunicación satelital, comunicaciones ópticas por medio de fibra de IR de pérdida despreciable [3].

Sin embargo, el MCT también tiene propiedades fisicoquímicas que hacen difícil la obtención de monocristales de buena calidad en gran escala. Esto último ha hecho surgir una serie de materiales utilizables en dispositivos que son potenciales competidores pero ninguno de ellos iguala las propiedades fundamentales del MCT [4].

Las dificultades encontradas en la obtención de monocristales masivos de MCT (fundamentalmente en cuanto a la homogeneidad en la composición) han estimulado el desarrollo de técnicas de crecimiento epitaxiales (VPE, LPE, MBE, MOCVD). Últimamente se halló que la utilización de sustratos de CdZnTe ó CdTeSe parece mejorar las propiedades de las películas epitaxiales de MCT. Dos razones pueden explicar estas observaciones experimentales:

- los sustratos ternarios tienen en general, menor densidad de dislocaciones que los sustratos de CdTe. Dos hipótesis han intentado explicar esto. La primera propone que la presencia de los aleantes (Zn ó Se) disminuye la sobresaturación de vacancias en estos materiales durante la etapa inmediatamente posterior a la solidificación. De esta manera se inhibe parcialmente el mecanismo de generación de dislocaciones por condensación de vacancias [5]. La segunda hipótesis supone que el efecto endurecedor de los aleantes dificulta la formación y multiplicación de dislocaciones [6].
- los sustratos ternarios para una composición adecuada tienen parámetros de red más próximos al del MCT ( $x=0.2$ ) que el CdTe (Tabla 1). Se favorece así el ajuste entre las redes de la epitaxia y del sustrato lo que disminuye la generación de dislocaciones de desacoplamiento (misfit).

Las películas epitaxiales de MCT obtenidas sobre estos sustratos mediante las técnicas de MBE, LPE y MOCVD [7-9] ya han sido estudiadas. En consecuencia, resulta de interés llevar a cabo un estudio análogo al existente para el

**Tabla 1.** Parámetros de red de los sustratos

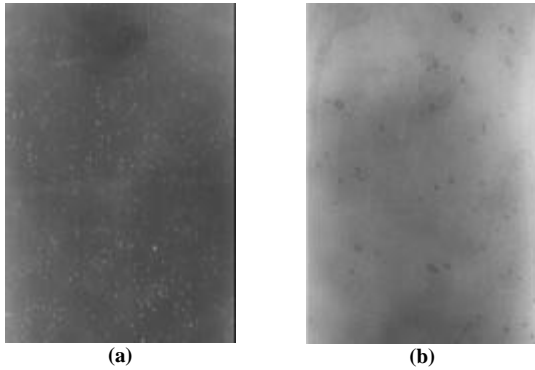
Sustrato	CdTe	Cd <sub>0.96</sub> Zn <sub>0.04</sub> Te	CdTe <sub>0.96</sub> Se <sub>0.04</sub>
Parámetro de red (Å)	6,4823	6,4656	6,4649

MCT obtenido por ISOVPE (Epitaxia en Fase Vapor Isotérmica). Esto permitiría estudiar los procesos por los cuales se generan los distintos tipos de defectos en este material y así diseñar estrategias para controlar sus propiedades.

Este trabajo forma parte de otro más amplio cuyo objetivo es estudiar la influencia del tipo de sustrato (CdTe puro ó aleado) y de su orientación cristalina sobre las propiedades de las películas epitaxiales de MCT crecidas por el método de ISOVPE. Previamente se publicaron los resultados obtenidos con los mencionados sustratos con orientaciones cristalinas (111) Cd, (110) y (100) [10-12]. En este caso se estudian las propiedades de las películas epitaxiales de MCT crecidas sobre esos sustratos con orientación cristalina ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) Te.

## 2. Parte Experimental

Se emplearon sustratos monocristalinos de CdTe, Cd<sub>0.96</sub>Zn<sub>0.04</sub>Te y CdTe<sub>0.96</sub>Se<sub>0.04</sub>, con orientación cristalográfica ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) Te, de II-VI Inc. (USA). Los sustratos fueron pulidos (pulidoras Logitech PM4 y CM3000) primero con alúmina de 9  $\mu\text{m}$  y luego mecánico-químicamente con solución de Br<sub>2</sub>-etilenglicol (1% Br<sub>2</sub>). Se los caracterizó por difracción de rayos x (método de Laue) y ataque químico preferencial con el reactivo de Bagai [13] con el fin de hallar la densidad de dislocaciones ( $\delta_{\perp}$ ) y la desorientación entre subgranos contiguos ( $\phi$ ) (Tabla 2) a partir de micrografías de los sustratos revelados (figuras 1a, 2a y 3a). Los resultados de estas medidas fueron repetitivos en toda la superficie de las obleas. Los sustratos fueron nuevamente pulidos de la manera descrita anteriormente y luego se crecieron sobre ellos las películas epitaxiales de MCT por la técnica de ISOVPE con la fuente



**Figura 3.** (a) sustrato de CdTe<sub>0.96</sub>Se<sub>0.04</sub> (111)Te revelado químicamente con el reactivo de Bagai et al [13]. Figura 3 (b) epitaxia de MCT crecida sobre dicho sustrato y revelada químicamente con el reactivo de Hähnert [14].

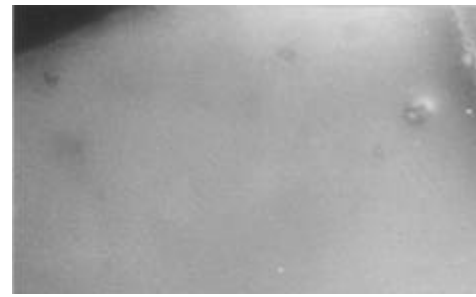
y el sustrato a una misma temperatura ((610 ± 1) °C) sin sobrepresión de Hg. El tiempo de crecimiento fue de 3.25 horas.

La caracterización estructural de las películas se efectuó por difracción de rayos x, verificándose en todos los casos la cristalinidad y la orientación cristalina coincidente con la del sustrato. Se observó la morfología superficial mediante microscopía óptica obteniéndose las correspondientes micrografías. Se midió el espesor de los crecimientos epitaxiales utilizando un micrómetro. El análisis de la composición química superficial de las películas de MCT se llevó a cabo con una microsonda CAMECA dispersiva en longitudes de onda, utilizando Cd, Zn, Te y Se como patrones, en tanto que el Hg se determinó por diferencia. Las propiedades eléctricas se determinaron por mediciones de efecto Hall a 77 K (Tabla 3). La densidad de dislocaciones y el ángulo de desorientación entre subgranos contiguos (aproximación de Shockley-Read) se obtuvieron por medición sobre micrografías (figuras 1b,2b y 3b) de las películas epitaxiales atacadas con el reactivo de Hähnert [14], estas magnitudes se muestran en la Tabla 2. De una forma similar a los sustratos, los resultados fueron repetitivos en toda la superficie de las epitaxias.

En la introducción de este trabajo se enumeraron las razones por las cuales el MCT es un material excelente para la fabricación de detectores de radiación infrarroja. La calidad de esos detectores se ve afectada por las características que el material adquiere durante el proceso de crecimiento. Son importantes: la homogeneidad en la composición, la concentración de defectos puntuales, la densidad ( $\delta_{\perp}$ ) y distribución de dislocaciones y la morfología superficial.

**Tabla 2.** Características estructurales de los sustratos y de las películas epitaxiales de MCT.

Material	Sustrato			Epitaxia		
	$\delta_{\perp}$ (cm <sup>-2</sup> )	$\phi$ (")	Figura n°	$\delta_{\perp}$ (cm <sup>-2</sup> )	$\phi$ (")	Figura n°
CdTe	1,2 10 <sup>5</sup>	8	1a	1,1 10 <sup>6</sup>	43	1b
Cd <sub>0.96</sub> Zn <sub>0.04</sub> Te	7,0 10 <sup>4</sup>	6	2a	4,4 10 <sup>5</sup>	15	2b
CdTe <sub>0.96</sub> Se <sub>0.04</sub>	5,0 10 <sup>4</sup>	3	3a	8,0 10 <sup>5</sup>	40	3b



**Figura 4.** morfología de una epitaxia (111)Te. (Barra = 200  $\mu$ m.)

Las películas obtenidas muestran buena homogeneidad en la composición en toda su superficie, esto las hace homogéneamente sensibles al mismo rango de longitudes de onda en el infrarrojo.

La concentración de defectos puntuales, fundamentalmente vacancias de Hg, determina la concentración de portadores. Utilizando la técnica de ISOVPE el MCT puede ser crecido con ó sin sobrepresión de Hg, en este último caso la concentración de vacancias de Hg es mayor, lo que determina que la concentración de huecos también sea mayor [15]. En la Tabla 3 puede verse que la concentración de portadores de carga está en el rango 10<sup>17</sup>-10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>. En el material crecido con sobrepresión de Hg esa magnitud es frecuentemente del orden de 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> [16].

La movilidad de los portadores de carga resulta semejante, en general, a la obtenida por los autores de este trabajo con otras orientaciones cristalinas y a las encontradas en la literatura [1, 10-12].

Las dislocaciones son eléctricamente activas en el MCT y pueden participar en el fenómeno de recombinación afectando adversamente el tiempo de vida de los portadores de carga [17]. En consecuencia, es importante conocer la densidad ( $\delta_{\perp}$ ) y distribución de las dislocaciones, y también los métodos para disminuir los valores de esas magnitudes. Los resultados exhibidos en la Tabla 2 permiten hacer la siguientes consideraciones:

- como se observó en otras orientaciones cristalinas  $\delta_{\perp}$  de la epitaxia es mayor que  $\delta_{\perp}$  del sustrato sobre el que fue crecida
- la  $\delta_{\perp}$  de las epitaxias crecidas sobre sustratos ternarios es menor que la de las crecidas sobre CdTe puro.
- la relación [ $\delta_{\perp}$  epitaxia/ $\delta_{\perp}$  sustrato] tanto para el sustrato puro como para los aleados es comparable a la encontrada para la orientación (111) Cd [10], pero

**Tabla 3.** Composición superficial promedio, espesor y propiedades eléctricas de las epitaxias de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (MCT).

Sustrato	espesor ( $\mu\text{m}$ )	$\langle x \rangle$	Mediciones de efecto Hall a 77 K		
			$\rho(\text{cm}^{-3})$	$\mu(\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	$\rho(\Omega \text{cm})$
CdTe	28	0,232	$2,0 \cdot 10^{18}$	316	$9,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$	29	0,191	$1,1 \cdot 10^{17}$	645	$9,0 \cdot 10^{-2}$
$\text{CdTe}_{0,96}\text{Se}_{0,04}$	26	0,212	$5,0 \cdot 10^{17}$	250	$4,6 \cdot 10^{-2}$

es menor que la encontrada para las orientaciones (100) y (110) [11,12]. Esto se debe probablemente a que algunos reactivos utilizados para determinar  $\delta_{\perp}$  son confiables: Hähnert para las epitaxias [14], Nakagawa [18] y Bagai [13] para los sustratos (111) Cd y  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Te respectivamente; mientras que otros no lo son: Wermke [19] e Inoue [20] para los sustratos (100) y (110).

La existencia de defectos morfológicos superficiales puede reducir la movilidad de los portadores de carga, servir como fuente de defectos cristalinos y generar fluctuaciones locales importantes en la composición [21]. En el caso de las epitaxias obtenidas en este trabajo la morfología superficial resulta independiente del sustrato utilizado. Pero es diferente a la observada en películas crecidas sobre sustratos de la misma composición con orientaciones cristalinas diferentes.[22]. En la Figura 4 puede observarse que la morfología de las epitaxias estudiadas en este trabajo depende débilmente de la desorientación con respecto al plano  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Te ya que en los bordes del crecimiento, donde por efecto del pulido del sustrato se produce un apartamiento del plano original, la morfología es semejante a la observada en la zona central.

En trabajos previos los autores han observado un comportamiento semejante para las películas crecidas en las direcciones (110) y (100) [11, 12]. En cambio, en la película crecida con orientación (111) Cd, la dependencia de la morfología con la desorientación respecto a ese plano es marcada [10]. Esto hace que las obleas con orientaciones  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Te, (110) y (100) tengan superficies mayores que (111) Cd, con condiciones similares de detectividad.

#### 4. Conclusiones

Las propiedades eléctricas de las películas epitaxiales de MCT con orientación  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Te son comparables a las obtenidas por otros autores independientemente de que el sustrato sea puro o aleado.

Las epitaxias crecidas sobre los sustratos ternarios tienen menor densidad de dislocaciones lo que significaría un tiempo de vida mayor de los portadores de carga y en consecuencia una mejora de las propiedades eléctricas de los dispositivos.

La morfología superficial de las epitaxias de MCT  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Te no depende de que el sustrato sea CdTe puro o aleado y no se ve afectada por pequeñas desorientaciones

respecto a esa orientación cristalina, lo que determina en la oblea una importante superficie aprovechable en la fabricación de dispositivos.

#### Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por CONICET mediante el subsidio otorgado por Resolución n<sup>o</sup> 653/97.

#### Referencias

- [1] P.Capper (ed.), Narrow-Gap Based Compounds, Emis Datareviews Series N<sup>o</sup> 10, INSPEC, 1994.
- [2] C. T. Elliot, Electron. Lett. **17**, 312 (1981).
- [3] Y. Horikoshi, Semicond. Semimet. **22c**, 93 (1985).
- [4] A. Rogalski, New Ternary Alloy Systems for Infrared Detectors, Spie Optical Engineering Press (1994) 1.
- [5] W. Walukiewicz, Appl. Phys. Lett. **54**, 2009 (1989).
- [6] A. Sher, A. B. Chen, W. E. Spicer, Appl. Phys. Lett. **46**, 54 (1985).
- [7] R. F. C. Farrow, J. Vac. Sci Technol. A **3**, 60 (1985).
- [8] Y. Nemirovsky, S. Margalit, E. Finkman, Y. Shachman-Diamand, I. Kidron, J. Electron. Mater. **11**, 133 (1982).
- [9] P. Y. Lu, L. M. Williams, C. H. Wang, S. N. G. Chu, J. Vac. Technol. A **5**, 3153 (1987).
- [10] U. Gilabert, O. Serravalle, E. A. Heredia, H. Canepa, A. B. Trigubó, N. E. Walsöe de Reca, Anales de la Asoc. Quím. Arg. **83**, 65 (1995).
- [11] U. Gilabert, A. B. Trigubó, O. Serravalle, E. Heredia, R. González, N. E. Walsöe de Reca, Anales, Asoc. Quím. Arg. **84**, 49(1996).
- [12] U. Gilabert, A. B. Trigubó, E. Heredia, N. E. Walsöe de Reca, Revista Mexicana de Física, **44**, 89 (1998).
- [13] Bagai, R., Mohan, G., Seth, L., Borle, W. N., J. Cryst. Growth **85**, 386 (1987).
- [14] Hähnert, I., Schenk, M., J. Cryst. Growth **101**, 251 (1990).
- [15] Vydyanath, H. R., J. Vac. Sci Technol. B **9**, 1716 (1991).
- [16] Trigubó, A. B., Walsöe de Reca, N. E., Mat. Sci. Eng B. **27**, 87 (1994).
- [17] Moore, T. H., Schaake, H. F., J. Vac. Sci. Technol A1 **1**, 1666 (1983).
- [18] Nakagawa, K., Maeda, K., Takeuchi, S., Appl. Phys. Lett. **34**, 574 (1979).
- [19] Wermke, B., Muhlberg, N., Cryst. Res. Technol. **24**, 365 (1989).
- [20] Inoue, M., Teramoto, Y., Takanayagi, S., J. Appl. Phys. **33**, 2578(1962).
- [21] Cinader, G., Raizman, A., Sher, A., J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 1634 (1991).