

Calidad cristalina del ZnSe obtenido por transporte químico con I₂ como portador gaseoso

A.B. Trigubó*, M.C. Di Stefano
FRBA-UTN
Medrano 951, (1179) Cd Aut. de Buenos Aires, Argentina

R. D'Elía, H. Cánepa, E. Heredia
*CINSO-CITEFA,
Juan Bautista de La Salle 4397, (1603) Villa Martelli, Pcia de Buenos Aires, Argentina

M.H. Aguirre
Dpto de Quím Inorg, Fac de Cs Quím, Univ Complutense
(28040) Madrid, España.

(Recibido: 15 de febrero de 2007; Aceptado: 23 de agosto de 2007)

Se estudió la presencia de dislocaciones en ZnSe monocristalino obtenido por transporte químico utilizando I₂ como portador gaseoso. Para ello se utilizó microscopía electrónica de transmisión que evidenció, en el rango micrométrico y nanométrico, ausencia de defectos, por lo que fue necesario estudiar áreas mayores del material mediante revelado químico. La densidad de dislocaciones y la desorientación entre subgranos contiguos en obleas de ZnSe fueron determinadas mediante el uso de distintos reactivos que permiten la obtención de figuras de corrosión. Se presentan y comparan los resultados micrográficos obtenidos con las diferentes soluciones, determinándose las ventajas relativas. Se midió la transmitancia del ZnSe con un espectrómetro infrarrojo de transmisión resultando comparable a la obtenida para sustratos comerciales utilizados como ventanas. La caracterización realizada permite afirmar que la calidad cristalina del material obtenido es la adecuada para su aplicación en ventanas ópticas.

Palabras claves: ZnSe monocristalino; Semiconductores II-VI; Transporte Químico (I₂); Revelado químico; Microscopía electrónica de barrido y transmisión; Espectrometría infrarroja de transmisión

The presence of dislocations was studied in single crystalline ZnSe grown by chemical transport using I₂ as gaseous carrier. The presence of defects was not determined in the micrometric and nanometric range employing transmission electronic microscopy in order to study larger material areas was used chemical etching. Dislocation density and adjacent subgrain misorientation were obtained by chemical etching using different reagents. Micrographic results were shown and compared to determine reagents relative advantages.

The transmittance of ZnSe was measured using a Fourier transform infrared spectrometer. Commercial substrates used as windows have comparable results to our grown material wafers. This characterization proves that the semiconductor crystalline quality is appropriate for optical windows.

Keywords: ZnSe single crystal, II-VI semiconductors; Scanning electron microscopy; Transmission electron microscopy; Chemical etching; Infrared transmission spectroscopy

1. Introducción

Los materiales semiconductores II-VI basados en ZnSe son indispensables para la fabricación de diodos láser en el rango azul-verde del espectro, dado su ancho de banda prohibida (2.715 eV a 300 K). En un futuro cercano encontrarán en la elaboración de dispositivos ópticos una aplicación inmediata, con la consecuente demanda de materiales de alta calidad. Mediante diversas técnicas se ha

logrado crecer y dopar películas epitaxiales acordes a las exigencias requeridas [1, 2].

Para obtener un material monocristalino, de buena calidad, es necesario optimizar las condiciones de crecimiento, avanzar en el conocimiento y la comprensión de los procesos de transferencia de masa involucrados y en los efectos difusivos y convectivos. La calidad de los detectores y dispositivos ópticos que se elaboran con este material depende críticamente de las características del

Tabla 1: Condiciones de crecimiento del lingote de ZnSe seleccionado.

Máxima Temperatura del Perfil (°C)	Tiempo de crecimiento (días)	Masa de I ₂ (mg)	Volumen de la ampolla (cm ³)
838	31	83	30

Tabla 2. Soluciones de revelado utilizadas, densidad de dislocaciones y desorientación angular en obleas de ZnSe.

Oblea N°	Solución	δ (cm ⁻²)	ϕ (“)
1	CrO ₃ +Na ₂ SO ₄	2,0 .10 ⁵	12
2	CrO ₃ +Na ₂ SO ₄	2,1 .10 ⁵	12
1	K ₂ Cr ₂ O ₇ +HCl	2,7 .10 ⁵	14
2	K ₂ Cr ₂ O ₇ +HCl	1,2 .10 ⁵	10
1	KMnO ₄ +H ₂ SO ₄	6,2 .10 ⁵	22

Tabla 3. Revelado químico sobre el plano cristalográfico (111).

Plano	Solución	δ (cm ⁻²)	ϕ (“)
111	KMnO ₄ +H ₂ SO ₄	1,97.10 ⁵	14

mismo [3]. Una variación del 0,27 % en el parámetro de red y diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre sustrato (GaAs) y epitaxia (ZnSe), provocan dislocaciones originando defectos en la interfaz [4]. Es nuestro objetivo en este trabajo analizar la presencia de dislocaciones en los monocristales de ZnSe crecidos, mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). Como se comprobó que no existen dislocaciones en el rango micrométrico del material sintetizado, fue necesario complementar este estudio con técnicas de revelado químico, que permitieron analizar la densidad de dislocaciones y la desorientación entre subgranos adyacentes, imposibles de determinar en el rango de observación del MET. Debido a su aplicación en ventanas infrarrojas se evaluó la transmitancia del ZnSe obtenido, comparándola con ventanas adquiridas comercialmente que son utilizadas habitualmente en el laboratorio.

2. Parte Experimental

Dado que las propiedades eléctricas y ópticas de los semiconductores están determinadas por sus impurezas es importante obtener su síntesis con la mayor pureza posible. Los elementos usados en el crecimiento del ZnSe se obtienen comercialmente (Alfa Aesar-Puratronic) con una pureza de 6N en el caso del Zn y de 5N en el del Se. Previamente a su empleo en la síntesis policristalina del compuesto se los destila en vacío dinámico [5-7].

Se diseñaron y construyeron hornos tubulares para crecimiento de lingotes monocristalinos de semiconductores II-VI. La técnica utilizada fue la de transporte en fase vapor con portador gaseoso, I₂ en nuestro caso. Se efectuaron pruebas variando las condiciones de crecimiento, las cantidades de I₂, los tiempos de crecimiento, perfiles y gradientes de temperatura sobre la ampolla (Figura 1), con el fin de mejorar la calidad cristalina [8]. Para los estudios que se presentan en este trabajo, se seleccionó el lingote de mejores características.

Las obleas, de un espesor aproximado a 1 mm, fueron obtenidas por cortes con una sierra de hilo (South Bay Technology). Fueron sometidas a pulido mecánico mediante alúmina con una granulometría de 1 μ m hasta

adquirir una superficie suave y pareja. Previo al revelado químico fue necesario efectuar el pulido químico de las muestras con trióxido de cromo (CrO₃) [9], a fin de eliminar el daño provocado por el pulido mecánico. Este reactivo, con un mayor tiempo de ataque, fue también empleado como agente en el revelado químico, junto con los reactivos específicos de este proceso que se mencionan más adelante. La elección de los reactivos se realizó según la información hallada en la bibliografía [10]. La observación de las muestras en esta etapa fue realizada con un microscopio metalográfico (Union Versamet 5279) y por microscopía electrónica de barrido (MEB) con un ESEM XL30. La densidad de dislocaciones se calculó efectuando el conteo sobre las micrografías. La desorientación entre subgranos adyacentes se determinó utilizando la aproximación que se menciona en [11]. Las referencias [12,13] demuestran su aplicabilidad a este material.

Previamente al examen de las muestras por microscopía electrónica de transmisión (MET), se adelgazaron en geometría planar utilizando un sistema de pulido iónico de precisión (PIPS), Modelo Gatan 691 (V_{Ar}⁺<4kV). La observación se realizó con un JEOL JEM 2000 FX (con filamento termoiónico de W) y con un voltaje de operación de 200 kV. Las imágenes de baja y alta resolución se obtuvieron con una cámara Gatan (CCD) en un JEOL JEM 3000 (con un cañón de emisión de campo) a un voltaje de operación de 300 kV. La posibilidad de la presencia de las dislocaciones en el rango micrométrico o nanométrico justifica el empleo de los diferentes instrumentos con distintas potencialidades.

Para medir la transmisión de muestras de ZnSe se utilizó un equipo de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (Perkin-Elmer System 2000) comparándose el espectro obtenido con el de una ventana óptica comercial. La medición se realizó entre 1 y 25 μ m interponiendo las muestras al haz de emisión infrarroja generada por el equipo mencionado, con exposición al aire, por lo que aparecen en el espectro los picos de absorción típicos del agua y del CO₂.

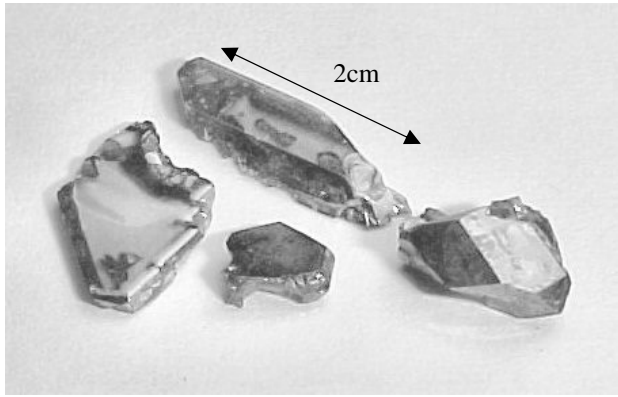


Figura 1. Observación de planos cristalininos definidos en ZnSe obtenido en diferentes condiciones de crecimiento.

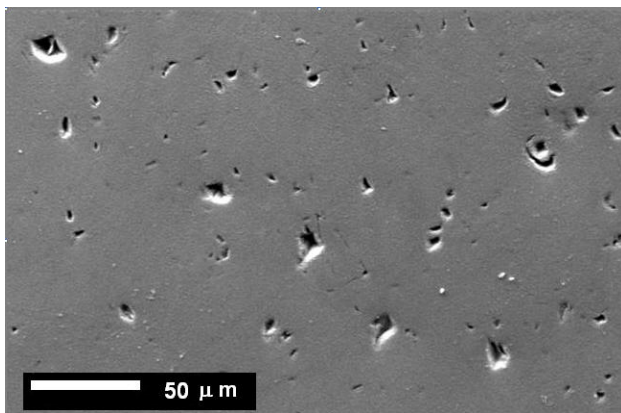


Figura 2. Micrografía (MEB) del revelado químico de la oblea 1 con la solución $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

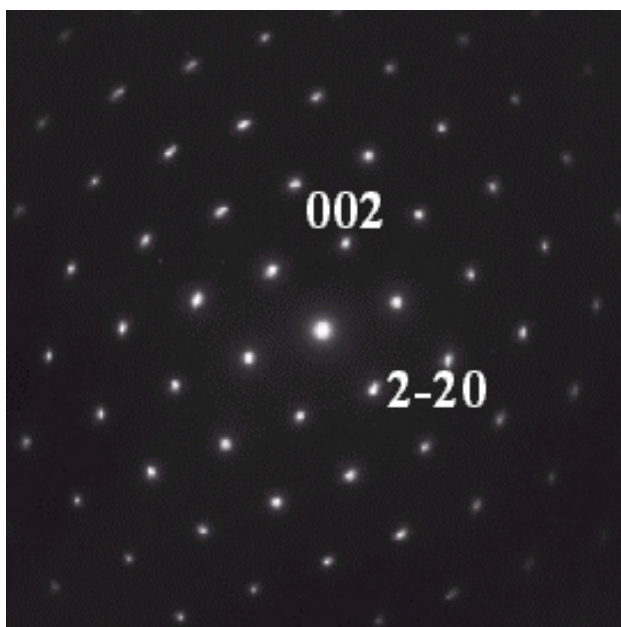


Figura 3. Diagrama de difracción de electrones por transmisión según eje de zona [110].

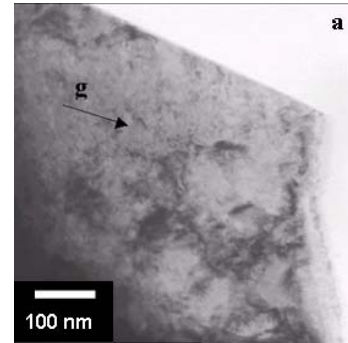


Figura 4a). Micrografía (MET) en la dirección $g = [1 -1 1]$.

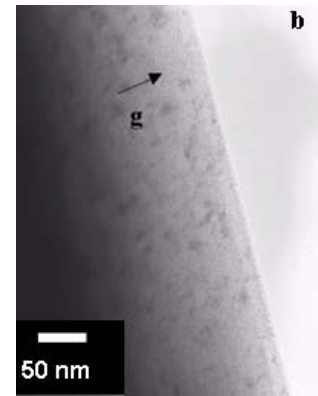


Figura 4b). Micrografía (MET) en la dirección $g = [2 -2 0]$.

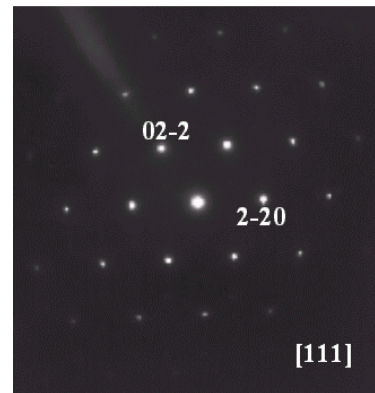


Figura 5a). Diagrama de difracción de electrones por transmisión según eje de zona [111].

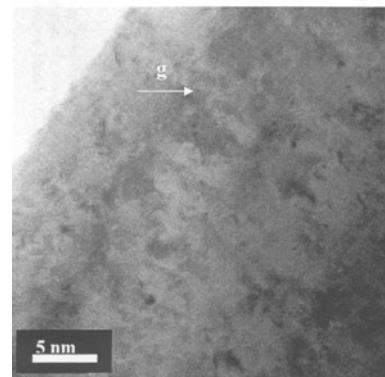


Figura 5b). Micrografía (MET) en la orientación $g = [2 -2 0]$.

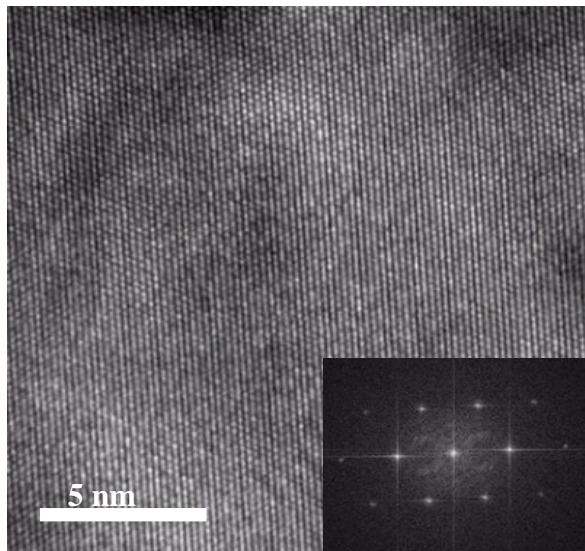


Figura 6. Imagen de alta resolución según eje de zona [111]. Se muestra su transformada de Fourier.

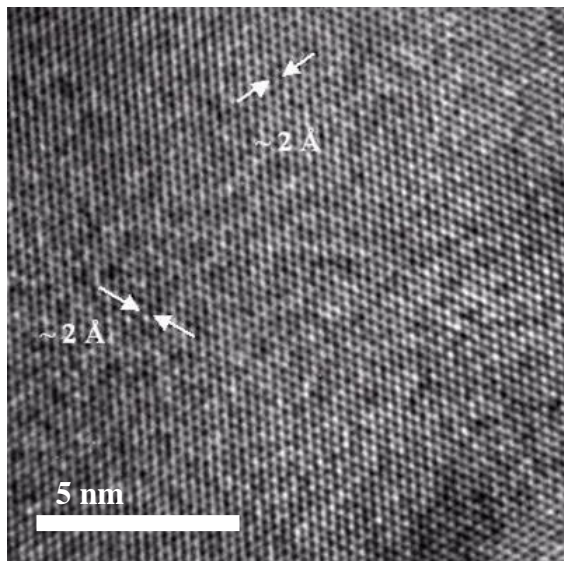


Figura 7. Imagen de alta resolución según eje de zona [111].

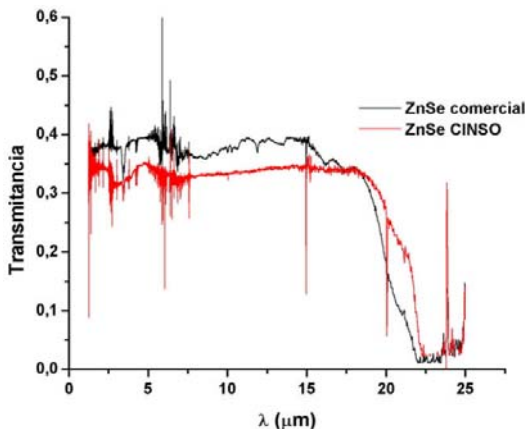


Figura 8: Espectros de transmisión óptica para ZnSe comercial y obtenido en el CINSO.

3. Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se especifican las condiciones de crecimiento del lingote de ZnSe, de 3 g de masa, seleccionado por sus mejores características cristalinas.

En la Tabla 2 se especifican las soluciones de revelado y las determinaciones de densidad de dislocaciones (δ) y desorientación entre subgranos contiguos (ϕ) efectuadas sobre las micrografías obtenidas en cada caso. La primera columna indica la oblea sometida al ataque químico; el dígito se refiere al corte efectuado. La Figura 2 muestra la micrografía obtenida por MEB correspondiente a la oblea 1 sometida a la solución $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ como un ejemplo de los revelados químicos obtenidos.

Se observa que para todas las obleas se obtienen valores comparables de densidad de dislocaciones y desorientación angular de subgranos contiguos.

Se estudió el efecto de la solución $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ sobre el plano cristalográfico (111), orientación hallada utilizando difracción de rayos X (técnica de Laue) en el lingote crecido utilizando un equipo Philips PW 3710. Con esta solución, recomendada por la bibliografía para el pulido químico [13], se obtuvo un buen revelado.

En la Tabla 3 se indica el resultado obtenido para este plano.

Los resultados muestran que la solución no presenta una mayor sensibilidad sobre el plano (111) ya que aplicada sobre el mismo material, sin seleccionar un plano preferencial de ataque, los valores obtenidos son semejantes.

En todas las determinaciones obtuvimos valores de densidad de dislocaciones semejantes y comparables con los registrados en la bibliografía [13-15].

Se detallan a continuación los resultados conseguidos por microscopía de transmisión de la oblea 1 si bien todas las mencionadas fueron estudiadas por este método obteniéndose micrografías comparables. La secuencia en el estudio de la presencia de dislocaciones por estos dos métodos se debe a que MET es una técnica destructiva. En la Figura 3 se observa el diagrama de difracción de electrones por transmisión según el eje de zona [110]. Se utilizó este plano para explorar la existencia de dislocaciones tomando diferentes direcciones \mathbf{g} del espacio recíproco por medio de la técnica de dos haces. Las micrografías obtenidas con $\mathbf{g} = [1-11]$ y $\mathbf{g} = [2-20]$ no muestran líneas de dislocaciones como se ve en la Figura 4a y 4b respectivamente.

La presencia de dislocaciones también fue analizada eligiendo el eje de zona [111] y tomando $\mathbf{g} = [2-20]$ (Figuras 5a y 5b). Según estas regiones observadas por MET, que no presentan líneas ni lazos de dislocaciones, se podría afirmar que la densidad de dislocaciones es muy pequeña para la detección por este método.

Las imágenes MET de alta resolución se obtuvieron según el eje de zona [111] con diferentes magnificaciones. La Figura 6 muestra insertada, abajo a la derecha, la transformada de Fourier de la imagen que corresponde a

dicha orientación y es idéntico al diagrama de difracción de la Figura 5a. La Figura 7 muestra una imagen con una magnificación mayor que en la figura anterior y según el mismo eje de zona. La alta resolución se empleó en este caso para determinar a orden local, la existencia de dislocaciones, ya que el análisis por resolución media y baja muestra un mayor promedio de área analizada. Por simple observación ninguna de ellas presenta dislocaciones a nivel local (nanométrico).

Las micrografías de MET, en todos los casos, permitieron observar la buena cristalinidad del material crecido, o sea, zonas libres de defectos que se corresponden con las que se hallan entre dislocación y dislocación de las micrografías de MEB similares a la de la Figura 2.

La Figura 8 muestra los espectros de transmisión obtenidos para una de las muestras de ZnSe crecida en el Centro de Investigaciones en Sólidos (CINSO) y otra de las muestras de un material obtenido comercialmente que se utiliza como ventana óptica. El valor de dicha transmisión es cercano al 35% para longitudes de onda entre 1 y 18 μm , decayendo notoriamente hacia los 22 μm . Las curvas espectrales muestran oscilaciones indeseables en las longitudes de onda de absorción del agua y del CO_2 provenientes del cálculo interno que realiza el programa del FTIR, dado que en esas bandas de absorción el error de medición aumenta al dividir por valores de señal muy pequeños.

4. Conclusiones

Luego de analizar monocristales de ZnSe obtenidos por transporte químico con I_2 como portador gaseoso se concluye que:

La caracterización de defectos lineales se pudo realizar en este caso gracias al empleo de dos técnicas complementarias (MET y revelado químico).

Se comprobó por MET que no existen dislocaciones en el rango micrométrico en el material monocristalino.

Se empleó el método de revelado químico para la determinación de la densidad de dislocaciones y desorientación angular entre subgranos contiguos debido a que su distribución no es detectable por MET.

Las soluciones de revelado químico utilizadas resultaron sensibles a la detección de defectos lineales independientemente del plano cristalográfico de ataque.

La solución de $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ no presenta mayor sensibilidad sobre el plano (111) del ZnSe dado que se obtuvieron valores semejantes en δ y ϕ aplicando la solución sin seleccionar un plano preferencial de ataque.

La baja densidad de dislocaciones y desorientación angular entre subgranos adyacentes halladas confirman la suficiente calidad cristalina para el

empleo de este material en dispositivos optoelectrónicos.

Los espectros de transmisión del material crecido y de muestras comerciales son comparables mostrando su aplicabilidad como ventanas de transmisión de IR.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Jorge Codnia del CEILAP-CONICET-CITEFA por los espectros de FTIR realizados y al Profesor Miguel A. Alario Franco del Dpto de Química Inorgánica de la UCM-España por el uso de los microscopios de transmisión. También a las Instituciones CONICET y FRBA-UTN por los subsidios otorgados (respectivamente PIP 5468-05 y 25/C080) que nos permitieron efectuar las tareas necesarias para llevar adelante este proyecto.

Referencias

- [1] M. Yoneta, K. Nanami, H. Uechi, M. Ohishi, H. Saito and K. Yoshino, *J. Cryst. Growth* **237-239**, 1545(2002).
- [2] Huanyong Li and Wanqi Jie, *J. Cryst. Growth* **257**, 110(2003).
- [3] R. D'Elía, A.B. Trigubó, E. Heredia, H. Cánepa y U. Gilabert. *Memorias de la 85ª Reunión de la Asociación Física Argentina*, 199(2000).
- [4] S. Fujita, T. Yodo and A. Sasaki, *J. Cryst. Growth* **72**(1-2), 27(1985).
- [5] E. Heredia, A.B. Trigubó, J. Marrero y H. Cánepa, *Anales de la 78ª Reunión de la Asoc. Fís. Argent.* **5**, 438(1993).
- [6] E. Heredia, A.B. Trigubó, U. Gilabert, H. Cánepa, R. D'Elía, J. Marrero y A. Ledesma, *Superficies y Vacío* **10**, 27(2000).
- [7] H.R. Cánepa, R. D'Elía, E. Heredia y A.B. Trigubó. *Memorias (CD) de las "Jornadas Latinoamericanas SAM-Congreso CONAMET- Simposio Materia 2003"*, 13-09, 1053(2003).
- [8] M.H. Aguirre, M.C. Di Stefano, R. D'Elía, H.R. Cánepa, E. Heredia y A.B. Trigubó, *Memorias (CD) de las Jornadas de Imágenes II SPIE FI-UBA*, 2005.
- [9] *Metals Hand Book*, **7**, 8ª ed. (American Society for Metals, 1972).
- [10] K. Sangwall, *Etching of Crystals. Theory, Experiment and Application*. (Elsevier North-Holland, Amsterdam, 1987).
- [11] W.T. Read, *Dislocations in crystals*, (Mc-Graw-Hill, Nueva York, 1953) 156-159.
- [12] G. Cantwell, W.C. Harsh, H.L. Cotal, B.G. Markey, S.W.S. McKeever, J.E. Thomas, *J. Appl. Phys.* **71**(6), 2931(1992).
- [13] A. Ebina, K. Asano and T. Takahashi, *Jap. J. Appl. Phys.* **16**(9), 1563(1977).
- [14] Kenji Maruyama, Ken Suto and Jun-ichi Nishizawa, *J. Cryst. Growth* **216**(1-4), 113(2000).
- [15] J.F. Wang, A. Omino and M. Isshiki, *J. Cryst. Growth* **214-215** (1-4), 875(2000).