Rev. Cienc. Tecnol.
Año 16 / Nº 21 / 2014 / 65–69

Estudio de la morfología y calidad cristalina de ZnSe monocristalino

Morphology and crystalline quality assessment of single crystalline ZnSe

Trabajo presentado en el 13º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, SAM-CONAMET 2013

Javier L. M. Nuñez García[1,2], Adriano Geraci[3], Alfredo Tolley[3], María Cristina Di Stefano[2], Edgardo Cabanillas[4], Ana María Martínez[5], Raúl D´Elía[1], Eduardo Heredia[1], Alicia B. Trigubo[1,2,*]

1- CINSO-UNIDEF, Juan Bautista de La Salle 4397, B1603ALO Villa Martelli, Provincia de Buenos Aires, Argentina.
2- FRBA-UTN, Medrano 951, C1179AAQ, CABA, Argentina.
3- CNEA-CAB, San Carlos de Bariloche, R8402AGP Provincia de Río Negro, Argentina.
4- Instituto Sabato, UNSAM-CNEA, Av. G. Paz 1499 (B1650KNA) San Martín, Buenos Aires, Argentina.
5- CEDIT- CeDITec (Comité Ejecutivo de Desarrollo e Innovación Tecnológica Centro de Desarrollo e Innovación Tecnológica), Posadas, Misiones, Argentina.
* E-mail: atrigubo@citedef.gob.ar

Resumen

Se estudia la calidad cristalina de una oblea comercial monocristalina de ZnSe (Cradley Crystals) combinando diferentes técnicas. Se utiliza microscopía óptica para la observación de defectos macroscópicos y figuras de corrosión obtenidas por revelado químico de la misma y microscopía electrónica de transmisión para determinar su calidad estructural, también se evalúa su transmitancia óptica por su aplicación en ventanas infrarrojas. Una presencia pequeña de defectos macroscópicos, un orden estructural notable entre dislocaciones y la baja densidad de dislocaciones y desorientación angular halladas entre subgranos adyacentes confirman una adecuada calidad cristalina para el empleo de este material en dispositivos optoelectrónicos.

Palabras clave: ZnSe; MET; Espectroscopia infrarroja de Fourier; Revelado químico.

Abstract

This project involves the study of the crystalline quality of a single crystalline commercial wafer of ZnSe (Cradley Crystals) combining different techniques. We use optical microscopy for the observation of macroscopic defects and etching figures which were obtained by chemical etching and transmission electron microscopy to determine the structural quality of the sample. We also measure the optical transmittance of the wafer due to its application as infrared window. The results show low presence of macroscopic defects, remarkable structural order between dislocations and small values of dislocation density and angular misorientation between adjacent subgrains. This confirms an adequate crystalline quality of the material as required for optoelectronic devices.

Keywords: ZnSe; TEM; FTIR; Chemical etching.

Introducción

Los semiconductores II-VI basados en ZnSe son esenciales 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). Estos materiales encontrarán en el futuro aplicación inmediata en dispositivos ópticos, con la consecuente demanda de materiales de alta calidad, dado que los detectores y dispositivos ópticos que se elaboran dependen críticamente de las propiedades del mismo [1, 2].

Con el objetivo posterior de comparar el material comercial con el obtenido en nuestro laboratorio, se evalúa y presenta la calidad cristalina de una oblea comercial monocristalina de ZnSe, adquirida en Cradley Crystals, combinando diferentes técnicas. También se estudia su transmitancia óptica por su posible aplicación en ventanas infrarrojas. La observación de los defectos macroscópicos y de la superficie de la oblea revelada químicamente se efectúa por microscopía óptica determinando en este último caso la densidad de dislocaciones y la desorientación entre subgranos adyacentes mediante el uso de la aproximación de Shockley-Read. La estructura cristalina se estudia por microscopía electrónica de transmisión (MET) en muestras obtenidas por combinación de desbastado mecánico y adelgazamiento iónico.

Procedimiento experimental / Metodología

En la Figura 1 se observa una oblea de ZnSe comercial (Cradley Crystals) en la orientación (110) material obtenido por el método de Bridgman de alta presión (HPB). Se verificó su orientación cristalina por difracción de rayos x (Técnica de Laue) utilizando un difractómetro Phillips con radiación Cu Kα.

La oblea fue adquirida con un pulido mecánico (Figura 2) que no afecta la transmisión óptica del material (Figura 3) dado que dicho espectro (en rojo) es comparable a los obtenidos cuando se efectuaron pruebas de pulido en el laboratorio (UNIDEF) en la misma oblea con alúmina alfa de 1 μm libre de aglomerados (LECO Corporation) para longitudes de onda en el infrarrojo cercano (0,75 μm ≤ λ ≤ 3 μm).

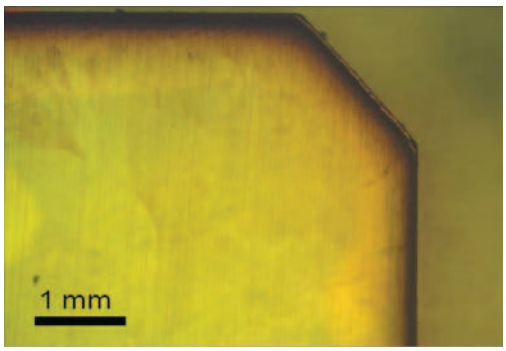


Figura 1: Sustrato comercial (Cradley Crystals).

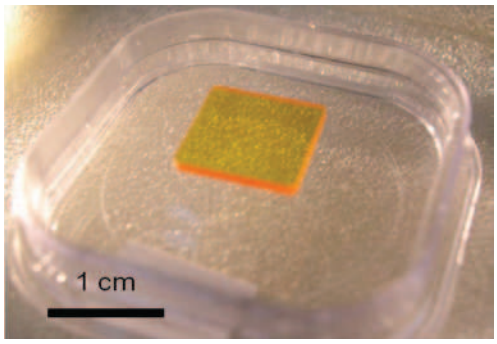


Figura 2: Pulido mecánico.

La transmisión óptica fue medida con un equipo de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Perking-Elmer System 2000). La medición se realizó entre 1 μm ≤ λ ≤ 25 μm interponiendo la muestra 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 CO_2. Se comparó el espectro obtenido de esta oblea con el que muestra la empresa Cradley Crystals en http://www.cradley-crystals.com/ [Figura 3].

Para el estudio por microscopía óptica de los defectos macroscópicos en la oblea, se utilizó una lupa Nikon [Figura 4]. No se ha observado la presencia de poros, pero sí de planos cristalinos que limitan volúmenes pequeños contenidos en el espesor de la oblea manteniéndose la homogeneidad en el material y en el color alrededor de los mismos.

En la Figura 5, obtenida con un microscopio metalográfico (Union Versamet 5279), se puede observar la distribución de las figuras de corrosión que corresponden al revelado químico de esa oblea efectuada con la solución de $KMnO_4$ en H_2SO_4. La elección se realizó de acuerdo a la información hallada en [3] y por mostrar una reactividad levemente mayor respecto de otras allí indicadas sin producir el sobrerevelado en el material. Las referencias [4-6] demuestran su aplicabilidad a este material.

Se realizaron observaciones de la estructura cristalina del ZnSe comercial por microscopía electrónica de transmisión (MET) [Figuras 6-7] mediante un microscopio Philips CM200 UT con filamento de LaB_6, operado a 200 kV. Se obtuvieron láminas delgadas para su observación combinando el desbastado mecánico, utilizando un trípode SBT 590, y el adelgazamiento iónico, con un equipo GATAN PIPS 691, operado a energías menores que 4 keV. Las imágenes de baja y alta resolución se obtuvieron con una cámara de la firma Olympus -SIS, model Keen View de 1,3 k x 1 k pixels, a una tensión de operación de 200 kV. El principal objetivo de la utilización de diferentes instrumentos es la detección de defectos en dicho material a escalas micrométricas y/o nanométricas.

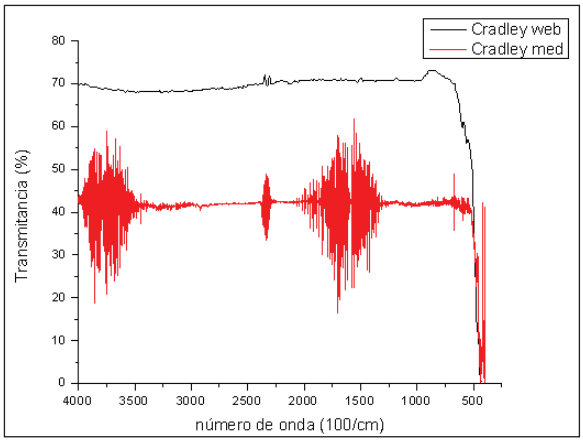
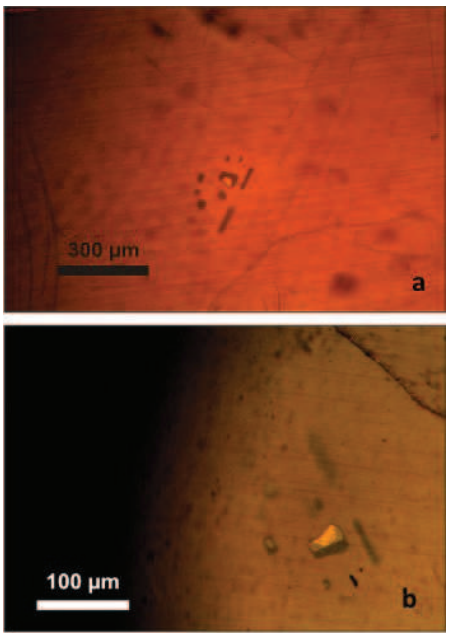


Figura 3: Transmisión óptica del sustrato adquirido y el que figura en la página web de Cradley Crystals.



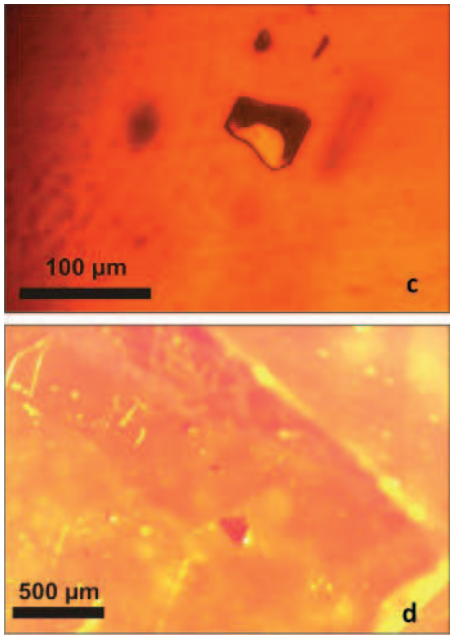


Figura 4: a, b y c muestran un mismo grupo de cristales incluidos con magnificaciones diferentes. En d puede observarse un cristal incluido en otra zona de la oblea.

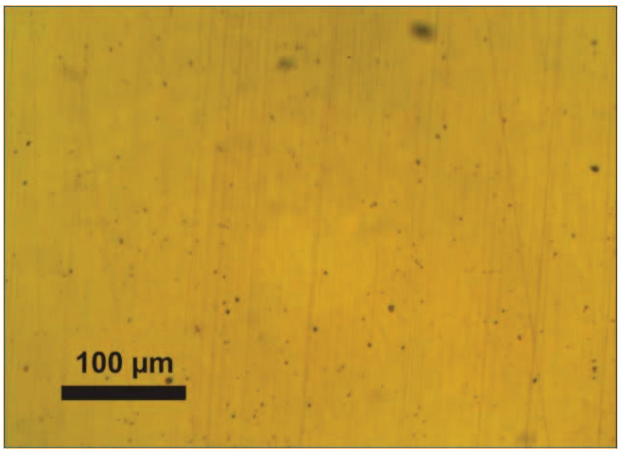


Figura 5: Figuras de corrosión obtenidas por revelado químico de la oblea.

Resultados y Discusión

La Trasmisión Óptica del ZnSe comercial muestra valores del 42% en la oblea adquirida para su estudio frente al 70% que figura en la página web de la empresa Cradley Crystal, Inc [Figura 3]. La presencia de defectos cristalinos macroscópicos [Figura 4], como también dislocaciones [Figura 5] y maclas [Figura 7] explica la diferencia en los valores de esta magnitud entre los distintos materiales. Este

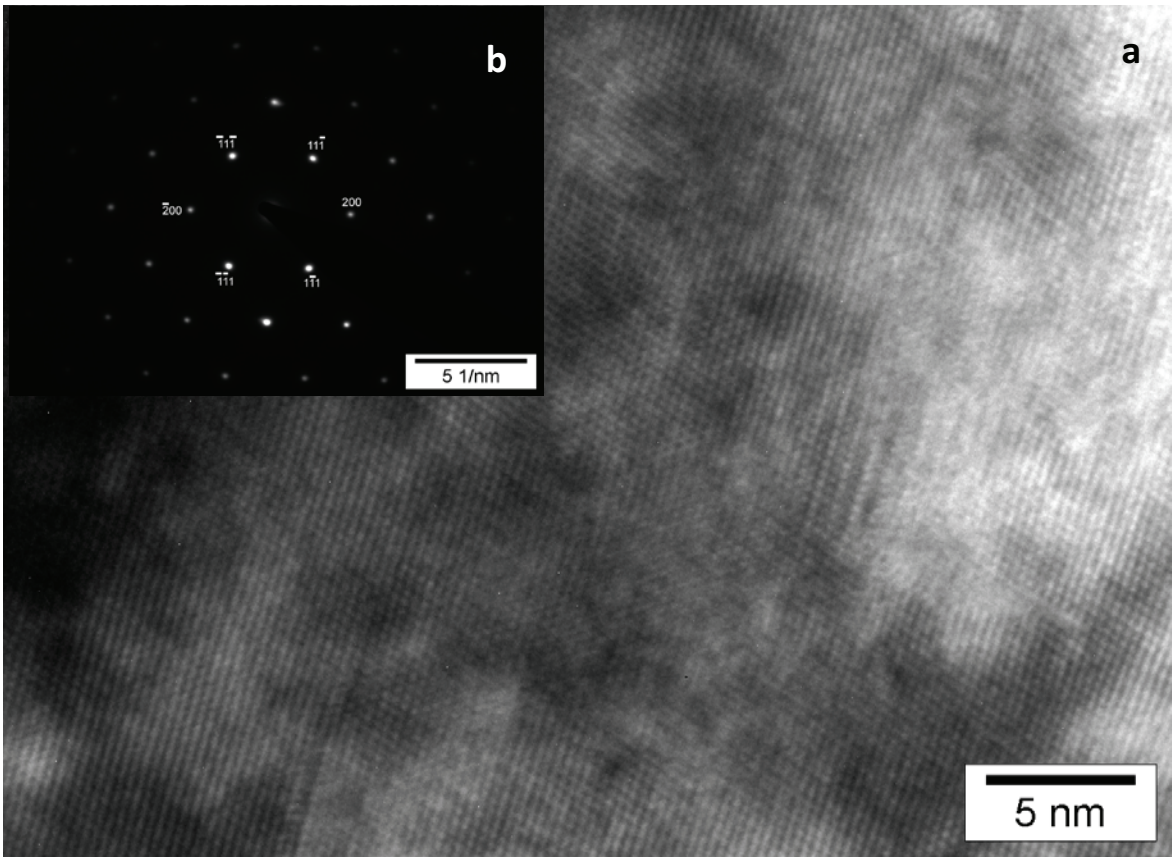
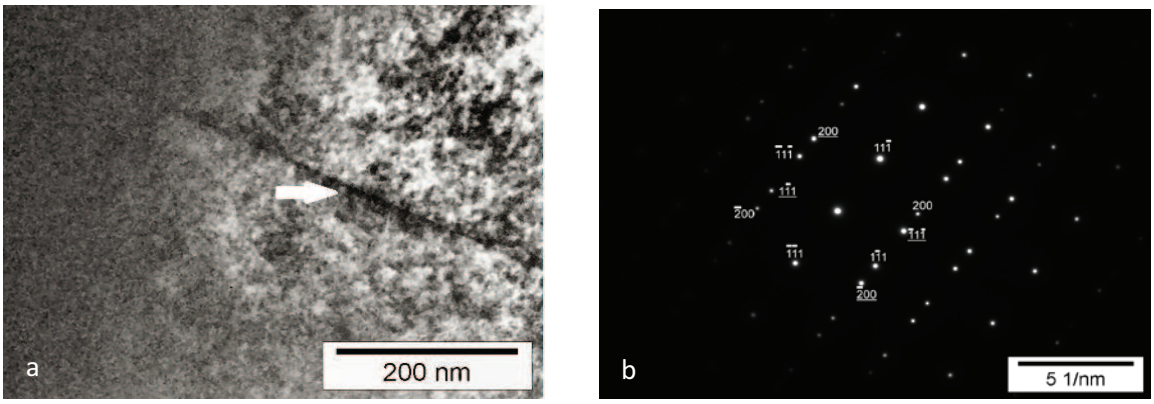


Figura 6: a) Imagen de alta resolución con eje de zona [001]. b) Diagrama de difracción de electrones por transmisión en la misma región según eje de zona [001].

Figura 7: a) Micrografía donde se observa la presencia de una macla. b) Diagrama de difracción de electrones por transmisión en la misma región según eje de zona [011] con una de las reflexiones de tipo [111].



resultado indica que la empresa obtiene lingotes monocristalinos con defectos cristalinos cuya densidad es variable, si bien en esta oblea tanto cristales incluidos como dislocaciones tienen una presencia pequeña. Por otra parte, ambos espectros decaen notoriamente hacia los 22 µm, aunque en nuestro caso 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 de FTIR, dado que en esas bandas de absorción el error de medición aumenta al dividir por valores de señal muy pequeños. Es posible que el espectro de FTIR de la empresa comercial no presente las oscilaciones por tomarse con atmósfera controlada.

El valor de la densidad promedio de dislocaciones, calculada efectuando el conteo sobre las micrografías tomadas sobre toda la superficie de la oblea, es de $\delta_{\perp}$=4,4.10^4 cm^{-2} y la desorientación angular promedio entre subgranos contiguos, determinada utilizando la aproximación de Schokley-Read [7], es de φ=4". Estos valores son semejantes y comparables con los registrados en la bibliografía [4, 5, 8].

La imagen de alta resolución y el diagrama de difracción de electrones correspondiente a la misma región en la Figura 6 se obtuvieron según el eje de zona [001]. 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. No sólo no se observan dislocaciones a nivel nanométrico sino que también se ha determinado un excelente orden estructural entre dislocaciones [Figura 5].

En la micrografía de la Figura 7 se observa lo que aparentemente es un borde de grano. Pero el diagrama de difracción correspondiente a la misma zona descarta esta hipótesis dado que la disposición de puntos es de una macla, con eje de zona [011], siendo una de las reflexiones de tipo [111].

En ninguna de las muestras de ZnSe estudiadas por MET se observó dislocaciones, ni tampoco fallas de apilamiento. Este último tipo de defecto, como así también poros con una alta densidad, sí se presentó en ZnTe comercial (eV, Inc) ambos materiales crecidos por HPB [9-10].

Conclusiones

La oblea comercial de ZnSe (Cradley Crystals, Inc) está pulida mecánicamente, como vimos anteriormente, con una malla que no altera la transmisión óptica del material. Así que esta propiedad está determinada fundamentalmente por los defectos generados por el método de crecimiento (HPB) y la pureza de los elementos de partida. Los defectos cristalinos macroscópicos observados, cristales ocluidos, están presentes en una densidad pequeña, como así también las maclas y dislocaciones. La desorientación angular entre subgranos contiguos es leve. Entre dislocaciones el ordenamiento estructural es excelente. Dado que no parece razonable que la empresa trabaje con distintas purezas en los diferentes crecimientos consideramos que si bien hablamos de presencia de defectos cristalinos con densidades reducidas estos valores son suficientes para que la transmisión óptica de la oblea de ZnSe adquirida tenga valores muy inferiores a los que la empresa presenta en la página web.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Ciéntificas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Buenos Aires (UTN-FRBA) por los subsidios recibidos, respectivamente PIP 1122-00901-00355 y 25/C116 los cuales permitieron realizar este trabajo. También al Dr. J. Codnia de la Unidad de Investigación y Desarrollo Estratégicos para la Defensa (UNIDEF)- Ministerio de Defensa (MINDEF) por los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier.

Referencias

1. **Yoneta, M.; Nanami, K.; Uechi, H.; Ohishi, M.; Saito, H.; Yoshino, K.** *"Epitaxial growth and characterization of Cl doped ZnSe layer by MBE"*. J Cryst. Growh, Vol. 237-239, p. 1545-1549, 2002.

2. **Li Huanyong, Jie Wanqi**. *"Growth and characterization of bulk ZnSe single crystal by chemical vapour transport"*. J. Cryst. Growh, Vol. 257, p. 110-115, 2003.
3. **Sangwall, K**. *"Etching of Crystals. Theory, Experiment and Application"*; Elsevier North-Holland, Amsterdan, 1987.
4. **Ebina, A.; Asano, K.; Takahashi, T.** *"Crystallographic polarity and etching behaviour of ZnSe"*, Jap. J. Appl. Phys. Vol. 16(9), p. 1563-1570, 1977.
5. **Maruyama, Kenji; Suto, Ken; Nishizawa, Jun-ichi**. *"ZnSe horizontal traveling solvent growth using selenium solution"*. J. Cryst. Growh, Vol. 216(1-4), p. 113-118, 2000.
6. **Trigubó, A. B.; Di Stefano, M.C.; D´Elía, R.; Cánepa, H.; Heredia, E.; Aguirre, M.H.** *"Calidad cristalina del ZnSe obtenido por transporte químico con I_2 como portador gaseoso";* Superficies y Vacío, Vol. 20(3), p. 21-25, 2007.
7. **Read, W.T.** *"Dislocations in crystals"*; Mc Graw Hill, Nueva York, 1953.
8. **Wang, J.F.; Omino, A.; Isshiki, M.** *"Melt growth of twin free ZnSe single crystals"*. J. Cryst. Growth, Vol. 214-215(1-4), p. 875-879, 2000.
9. **Trigubó, A.B.; Di Stefano, M.C.; Gilabert, U.; Martínez, A.M.; D´Elía, R.; Cánepa, H.; Heredia, E.; Aguirre, M.H.** *"TEM, Chemical Etching and FTIR Characterization of ZnTe Grown by Physical Vapor Transport"*; Crystal Research and Technology, Vol. 45(8), p. 817-824, 2010.
10. **Trigubó, A.B.; D´Elía, R.; Heredia, E.** *Comunicación Personal.*

Recibido: 30/10/2013
Aprobado: 14/12/2013