



Físicas
T.D
392

VNIVERSITAT DE VALÈNCIA

CINC
1499 1999
SEGLES



Departament de Física Aplicada

CREIXEMENT CRISTAL·LÍ

I

CARACTERITZACIÓ FONAMENTAL

DE

SEMICONDUCTORS SEMIMAGNÈTICS

DE

GAP ESTRET

Càndid Reig Escrivà

València, 2000

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
REGISTRE GENERAL
ENTRADA

25 MAYO 2000

N.º69851.....
HORA
OFICINA AUXILIAR NÚM. 16

UMI Number: U607759

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U607759

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
BIBLIOTECA CIÈNCIES

Nº Registre 15.012

DATA 13.9.2000

SIGNATURA T.D.392(FISICAS)

Nº LIBIS: j 20184116

24 cm.

Growth Rate (m/month)

Juli —

Jun —

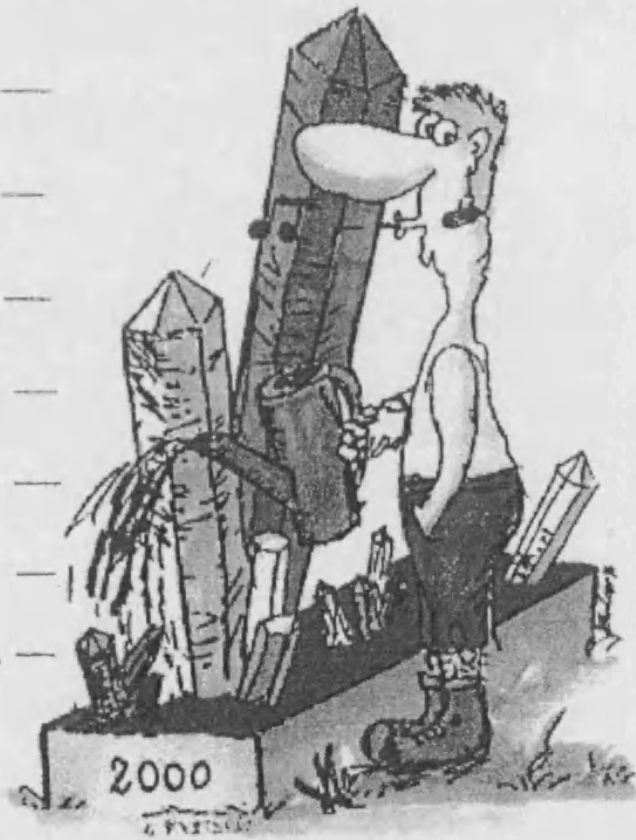
Mar —

April —

Març —

Feb —

Jan —



A typical Crystal Grower



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Departament de Física Aplicada

Tel: 34(9)6-3983432- FAX : 34(9)6-3983146
Edifici d'Investigació, c/ Dr. Moliner nº 50
E46100-Burjassot (Spain)



D. Benito Gimeno Martínez, Profesor Titular de
Universidad, y Secretario del Departamento de
Física Aplicada de la Universitat de València

INFORMA:

Que en el Consejo de Departamento celebrado
el 24 de mayo de 2000, y en su punto número 6,
"Admisión a trámite de lectura de la tesis doctoral
de D. Càndid Reig", se aprobó por asentimiento
informar favorablemente sobre la lectura de dicha
tesis.

Y para que así conste a los efectos oportunos,
firmo este documento en Valencia, a 24 de mayo
de 2000.



Benito Gimeno Martínez
Secretario del Dpto. de Física Aplicada



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Departament de Física Aplicada

Tel: 34(9)6-3983432- FAX : 34(9)6-3983146
Edifici d'Investigació, c/ Dr. Moliner nº 50
E46100-Burjassot (Spain)

En Vicente Muñoz Sanjosé,
Professor Titular de la Universitat de València

INFORMA:

Que la present memòria "Creixement Cristal·lí i Caracterització Fonamental de Semiconductors Semimagnètics de Gap Estret" ha estat realitzada sota la seua direcció al Departament de Física Aplicada de la Universitat de València pel llicenciat en Física En Càndid Reig Escrivà, i que constitueix la seua Tesi per a optar al grau de Doctor en Física.

I perquè així conste, en compliment de la legislació vigent, presenta en la Universitat de València la referida Tesi Doctoral.

Burjassot, a 24 de Maig de 2000

Signat: Vicente Muñoz Sanjosé



*... i si la trobes pobra,
no és que Itaca t'hagi enganyat.
Savi com t'hauràs fet,
sabràs el que volen dir les Itagues.*

Ll. Llach



Agraïments (Acknowledgements)

Ara entenc per què la secció d'agraïments de totes les tesis és quasi idèntica. Ara sóc capaç d'entendre el cúmul de sensacions que affloren durant la realització d'una tasca d'aquesta magnitud. Durant un període de la vida, canvien moltíssimes coses; es dedica molt de temps al treball i es retalla en els sentiments. O no.

L'agraïment al director de tesi, Vicent, va molt més enllà de la simple menció protocolària. Eixa il·lusió en el treball, agraïda en tantes tesis del departament, he tingut la immensa fortuna de gaudir-la de primera mà. Per la seua culpa ha hagut molts moments en què treball i amistat s'han confòs i han fet que passarem més hores al departament de les que hagueren estat recomanables. Es necessiten moltes persones com ell.

No puc oblidar a qui va guiar les meues primeres passes pel món de la ciència i de la universitat, Vicent Such. És un orgull per a mi mantenir el seu afecte. I, com no, a Enric Navarro. Només ell sap el gran deute que tinc amb ell.

I a tota la resta del departament. Com que no vull deixar-me ningú, no faré la llista. Sí que mencionaré apart, però, a Carmen. Amb ella he estat més a prop.

I'm in debt with Dr. I. Terry for the chance he gave me in order to make a research stay at the Department of Physics of the University of Duham. Some of the results of this thesis were obtained there, and some work is still unsettled. Thank you very much, Dan, for your patience. And thanks to Ian, Tom, Andrea and John, for his help with my english.

A Javi, JFko i Antonio: gràcies per tot el que m'heu ensenyat, de vegades inconscientment. I gràcies per tota la humanitat que porteu de sèrie.

A tots els membres del PAS, i als tècnics, que han tirat una maneta sempre que ha fet falta: Pepe, Pepe, Ramón, Pedro, Amparo, Antonio. I a Rafa. Per molts anys.

Són tantes les persones que han participat directament i indirecta en aquest treball, que no crec que puga dir-les totes sense oblidar-ne cap: Agustín, Tino, Mateo, Pilar, Marcelo, Jamal, Saul, Malva, Vicent Primo, Carlos Gómez, Eugenio Coronado, ... A cadascun d'ells els dec més de deu favors.

Als membres “no funcionaris” del departament. A eixos que fan soportable el treball quan es fa molt dur: Ramon, Ivan, Lluís, Julio, Àngela, Pepe, M^a José, Benito, Carlos, Raghid, Gemma, Khalid, Ximo, ... I als qui no ho són: Javi Cruz, Roberto, Juan Reyes, Pedro Navarro, Roberto, ...

Com vegeu, és impossible distingir quins estan relacionats amb el treball i quins no.

El primer dels llocs dels agraïments personals és un invariant. Ella sap el que vull dir sense necessitat d'escriure res. Gràcies i disculpes. Lola, t'estimo.

Als meus pares. A Puri i Sergi. I a la “ueli”.

A tots els meus Amics, trobats en aquest camí: Toni, Bego, Vicent, Carlos, Irene, Migue, Maite, Pedro, Pili, Manuel, Jordi, ... I a Llàcer, Xarli, Bertomeu, Joan, Fernando, ... Quant que us vull ...

Que tinguem sort, i que la vida ens doni un camí ben llarg.



Índex

Agraïments (Acknowledgements)	v
Abstract	xvii
Introducció	1
Motivació	1
Objectius	6
Estructura de la memòria	7
I Creixement Cristal·lí	11
1 Introducció al creixement cristal·lí	13
1.1 Mètodes de creixement utilitzats	15
1.1.1 Mètode de Bridgman	16
1.1.2 Mètodes de fusió de zona: THM i C-THM	17
1.2 Coeficients de distribució	21
1.2.1 Definició	21
1.2.2 Distribució en un procés de refredament gradual	22
1.2.3 Distribució en un procés de desplaçament de zona fosa	25
1.3 Dispositiu experimental	27
1.3.1 Descripció dels forns i accessoris	27
1.3.2 Preparació de les ampolles	31
1.3.3 Descripció dels materials elementals utilitzats	33
1.3.4 Càlcul de les quantitats de materials	35
<i>Summary</i>	39

2 Creixement cristal·lí: HgMnTe i HgMnSe	41
2.1 HgTe	42
2.1.1 Característiques del material	43
2.1.2 Estat del problema	44
2.1.3 Creixement cristal·lí	45
2.2 HgSe	47
2.2.1 Característiques del material	47
2.2.2 Estat del problema	47
2.2.3 Creixement cristal·lí	49
2.3 MnTe	51
2.3.1 Característiques del material	52
2.3.2 Estat del problema	53
2.3.3 Creixement cristal·lí	54
2.4 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	60
2.4.1 Característiques del material	61
2.4.2 Estat del problema	62
2.4.3 Creixement cristal·lí	65
2.5 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$	68
2.5.1 Característiques del material	68
2.5.2 Estat del problema	70
2.5.3 Creixement cristal·lí	71
<i>Summary</i>	73
II Caracterització fonamental	75
3 Morfologia i composició	77
3.1 Microscòpia electrònica (SEM)	78
3.1.1 Mode d'emissió: secundaris i retrodispersats	79
3.1.2 Mode de rajos-X (EDAX)	79
3.2 Resultats i anàlisi	81
3.2.1 HgTe	81
3.2.2 HgSe	82
3.2.3 MnTe	83
3.2.4 HgMnTe	87
3.2.5 HgMnSe	91
<i>Summary</i>	94

4	Difracció de rajos X	95
4.1	Difracció de rajos-X en pols	95
4.1.1	Introducció teòrica	95
4.1.2	Procediment de mesura	98
4.2	Resultats i anàlisi	99
4.2.1	HgTe i HgSe	99
4.2.2	MnTe	99
4.2.3	HgMnTe	103
4.2.4	HgMnSe	105
	<i>Summary</i>	108
5	Determinació del gap	109
5.1	Teoria òptica	109
5.1.1	Mecanismes d'absorció en un semiconductor	110
5.1.2	Comportament del gap en els DMS de gap estret	113
5.2	Tècniques experimentals	114
5.2.1	Mesura del coeficient d'absorció òptica	114
5.2.2	Sistema de mesura de transmissió òptica: MnTe	118
5.2.3	Transmissió infraroja per transformada de Fourier <i>FTIR</i>	119
5.3	Resultats i anàlisi	122
5.3.1	MnTe	122
5.3.2	HgMnTe	125
5.3.3	HgMnSe	130
	<i>Summary</i>	133
6	Propietats Elèctriques	135
6.1	Introducció	136
6.1.1	Definició dels paràmetres elèctrics	136
6.1.2	L'efecte Hall	137
6.2	Procediment experimental	138
6.3	Resultats i anàlisi	140
6.3.1	MnTe	140
6.3.2	HgMnTe	142
	<i>Summary</i>	155
7	Propietats Magnètiques	157
7.1	Propietats magnètiques dels sòlids	158
7.2	El magnetisme en els DMS	161
7.3	Dispositiu experimental: el <i>SQUID</i>	164

7.4	Resultats i anàlisi	168
7.4.1	MnTe	168
7.4.2	HgMnTe	169
7.4.3	HgMnSe	175
	<i>Summary</i>	182
Apèndix		182
A Dissolubilitat en $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$		183
A.1	Observacions SEM i composicionals	184
A.2	Estudis de difracció de rajos X	185
Conclusions		189
Conclusions (english version)		193

Índex de taules

2.1	Algunes propietats físiques del HgTe	44
2.2	Algunes propietats físiques del HgSe	48
2.3	Principals propietats físiques del MnTe	52
2.4	Resum propietats físiques del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0.08 \leq x \leq 0.30$) [1]	62
2.5	Algunes propietats físiques de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0.38$)	69
4.1	Pics de difracció en pols de HgTe i HgSe	99
4.2	Pics de difracció en pols de MnTe crescut per THM . . .	100
4.3	Pics de difracció en pols de MnTe crescut per ISZ-THM .	102
4.4	Pics de difracció en pols de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	103
4.5	Pics de difracció en pols de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$	106
6.1	Resum de paràmetres elèctrics de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ publicats	143
6.2	Resum de resultats de resistivitat en les mostres crescudes pel mètode de Bridgman	145
6.3	Resum de resultats de les mesures d'efecte Hall en les mostres crescudes pel mètode de Bridgman	147
6.4	Resum de resultats de mobilitat en les mostres crescudes pel mètode de Bridgman	148
7.1	Probabilitats de què un àtom extern forme <i>clusters</i> sim- ples, dobles o triples en una xarxa fcc si es consideren interaccions només fins als primers veïns	162
A.1	Pics de difracció de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$	187



Índex de figures

1	Valor del gap en funció de la composició per a diversos semiconductors ternaris II–VI basats en mercuri	5
1.1	Una possible classificació dels mètodes de creixement cristal·lí (de [2])	14
1.2	Esquema bàsic dels mètodes de Bridgman i THM	17
1.3	Diagrama de fases dissolvent–solut: (a) $k_0 < 1$, (b) $k_0 < 1$	22
1.4	Representació esquemàtica d'un procés de refredament normal.	23
1.5	Representació esquemàtica d'un procés de fusió de zona.	25
1.6	Esquema del disseny d'un dels forns THM utilitzats.	28
1.7	Esquema d'un forn Bridgman de quatre zones	29
1.8	Esquema del control de temperatura	31
1.9	Esquema del sistema de desplaçament de l'ampolla	32
1.10	Esquema del dispositiu utilitzat en el procés de sublimació del manganés.	34
2.1	Esquema de l'estructura cúbica (fcc) del HgTe	43
2.2	Diagrama de fases temperatura–composició del HgTe [3]	45
2.3	Perfil axial de temperatura del forn THM per al creixement del HgTe	46
2.4	Diagrama de fases temperatura–composició del HgSe [4]	48
2.5	Perfil axial de temperatura del forn THM per al creixement del HgSe	50
2.6	Estructura cristal·lina (NiAs) del MnTe	52
2.7	Diagrama de fases temperatura–composició del MnTe [3]	53
2.8	Esquema dels creixements de MnTe per mètodes de desplaçament de zona	55
2.9	Perfils de temperatura del forn de síntesi per als creixements del MnTe	57

2.10	Perfil de temperatura del forn THM per al creixement del MnTe	58
2.11	Perfils de temperatura per al creixement de MnTe mitjançant ISZ-THM	59
2.12	Estructura cristal·lina del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.11$)	61
2.13	Diagrama de fases temperatura-composició del sistema pseudobinari HgTe-MnTe [5]	63
2.14	Perfil de temperatura del forn per al creixement Bridgman del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.11$)	65
2.15	Secció politèrmica de la part rica en tel·lur del sistema Hg-Mn-Te	67
2.16	Esquema del procés de creixement del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ per THM modificat	68
2.17	Perfil de temperatura per al creixement THM modificat del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	69
2.18	Diagrama de fases temperatura-composició del sistema pseudobinari HgSe-MnSe [5]	70
2.19	Perfil de temperatura per al creixement de HgMnSe	72
3.1	Esquema bàsic d'un microscopi electrònic d'agranat (SEM)	78
3.2	Modes bàsics de funcionament d'un SEM	80
3.3	Esquema típic d'un sistema EDAX	80
3.4	Fotografia digital d'un lingot de HgTe	82
3.5	Fotografia digital d'un lingot de HgSe	83
3.6	Fotografia d'un trencament transversal d'un lingot de HgSe	84
3.7	Micrografies SEM de MnTe en mode d'electrons retrodispersats: (a) THM; (b) ISZ	85
3.8	Micrografies SEM, en mode d'electrons secundaris, de MnTe atacat químicament: (a) THM; (b) ISZ	86
3.9	Perfil de composició axial de MnTe	86
3.10	Perfil de composició axial de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crescut pel mètode de Bridgman	89
3.11	Perfil de composició axial de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crescut per THM	90
3.12	Fotografia digital d'un lingot de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$	91
3.13	Perfil axial de composició del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ en un creixement Bridgman	92
4.1	Llei de Bragg	96
4.2	Esquema de la geometria Bragg-Brentano	97

4.3	Difractogrames de rajos-X de vàries mostres de MnTe crescudes pel mètode ISZ	101
4.4	Dependència amb la concentració del paràmetre de xarxa en $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	104
4.5	Dependència amb la concentració del paràmetre de xarxa en $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	107
5.1	Estructura de bandes dels composts II-Mn-VI	113
5.2	Esquema del sistema de transmissió òptica	119
5.3	Esquema bàsic de un espectròmetre per transformada de Fourier	120
5.4	Esquema típic d'un espectròmetre FTIR d'un sol feix	122
5.5	Exemple d'espectre de fons del sistema FTIR	123
5.6	Coefficient d'absorció mesurat en MnTe	124
5.7	Espectres de transmissió de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	126
5.8	Espectres d'absorció de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	126
5.9	Dependència del gap amb la concentració de manganés en $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	127
5.10	Dependència del gap amb la concentració de manganés en $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (segons [5])	128
5.11	Front d'absorció de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crescut per THM	129
5.12	Dependència del gap amb la concentració de manganés en $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$	131
5.13	Dependència del gap amb la concentració de manganés en $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ mesurat a 10 K (segons [5])	132
6.1	Configuració dels contactes per a les mesures elèctriques: (a) efecte Hall, (b) resistivitat	138
6.2	Esquema general del muntatge experimental per a la mesura de paràmetres elèctrics	139
6.3	Resistivitat del MnTe	142
6.4	Mesures de resistivitat per a diferents mostres crescudes pel mètode de Bridgman	145
6.5	Mesures d'efecte Hall en diferents mostres crescudes pel mètode de Bridgman	146
6.6	Càlculs de mobilitat de Hall per a les diferents mostres crescudes pel mètode de Bridgman	149
6.7	Dependència de la resistivitat amb la temperatura per a mostres de HgMnTe crescudes per THM.	150

6.8	Mesures d'efecte Hall en diferents mostres crescudes pel mètode de THM	151
6.9	Mesures de densitat de portadors i mobilitat en mostres de HgMnTe tractades tèrmicament [1]	152
6.10	Mobilitat dels portadors en diferents mostres crescudes pel mètode de THM	153
7.1	Ordenació de dipols veïns i resposta de la magnetització .	159
7.2	Inversa de la susceptibilitat magnètica en $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [6]	163
7.3	Diagrama de fases magnètiques de HgMnTe i HgMnSe [5]	164
7.4	Esquema d'un susceptòmetre de tipus SQUID	165
7.5	Detall del solenoide superconductor i la cavitat del SQUID	166
7.6	Dependència amb la temperatura de la susceptibilitat magnètica de MnTe	168
7.7	Disposició dels ions de Mn dins de la xarxa hexagonal del MnTe	169
7.8	Susceptibilitat magnètica de HgMnTe crescut per THM .	170
7.9	Susceptibilitat magnètica de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [6]	171
7.10	Inversa de la susceptibilitat en HgMnTe crescut per THM	172
7.11	Temperatura de Weiss en funció del camp magnètic en HgMnTe crescut per THM	174
7.12	Constants de Weiss, θ , en funció de la concentració de Mn [6]	174
7.13	Susceptibilitat magnètica de HgMnSe	176
7.14	Susceptibilitat magnètica de HgMnSe [7]	177
7.15	Inversa de la susceptibilitat magnètica en HgMnSe	178
7.16	Temperatura de Weiss en HgMnSe en funció del camp magnètic	180
7.17	Temperatura de Weiss en HgMnSe en funció de la concentració de Mn	181
A.1	Micrografies d'una inclusió en una mostra de $\text{Hg}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{Se}$	184
A.2	Difractogrames de rajos-X en pols de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$	186
A.3	Dependència amb la concentració del paràmetre de xarxa en $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$	187

Abstract

Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) have in recent years attracted considerable attention of the scientific community. These materials have some unique properties which enhance their potential for use in a wide range of opto-electronic devices. Its band gap and lattice parameters can be tuned by changing appropriately the concentration of the added magnetic ions. Crystal growth of such material is, however, still a matter of concern.

The growth of bulk crystals of DMS involves some problems.

As can be expected from the phase diagram of several DMS, crystals grown from the melt will display a significative composition gradient along the growth direction due to the large segregation coefficient.

Moreover, compounds containing manganese show new handicaps. High temperatures related to the growth process conduce the manganese to attack the quartz walls of the ampoules, even graphitized. In addition, oxidation levels of commercially manganese are very high.

In relation to mercury based DMS, we can found, moreover, some other problems. Very high mercury vapor pressure is achieved in crystal growth processes. In addition to security considerations, as grown material tends to crystallize with a Hg-deficiency. This "native" nonstoichiometry is an undesirable property.

In this work, we will try to introduce some alternative techniques with the aim of shortcutting, if possible, handicaps related to the growth of bulk crystals of mercury based DMS, mainly $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. Low temperature methods and binary compounds as starting materials will be applied.

After that, some fundamental characterization techniques as SEM, X-ray diffraction will be used in order to valorate the quality of the so obtained materials. Finally, optical absorption measurements, and some electrical and magnetic analysis will be showed, with the aim of finding correlations with the growth method.

Introducció

Motivació

No és gens difícil justificar la realització d'una tesi en qualsevol dels aspectes relacionats amb el món dels semiconductors, siga quina siga la seua orientació. Des de l'estudi i l'anàlisi de les seues propietats físiques fonamentals, fins a l'assaig d'aplicacions tecnològiques, són tots temes d'un gran interès.

Molts dels grans avanços del món de l'electrònica d'estat sòlid han estat possibles gràcies a l'obtenció de monocristalls dels materials adequats. Algunes aplicacions teòriques en el camp de l'optoelectrònica esperen hui en dia una millora en els processos de fabricació que permeten d'obtenir materials de qualitat i puresa suficient per a ser útils. Així passa, per exemple, amb molts semiconductors de les famílies III-V, II-VI i IV-VI, i aliatges associats. Algunes de les utilitats potencials d'aquests materials encara no s'han pogut portar a terme per la manca de cristalls de qualitat.

Els *semiconductors semimagnètics*, també anomenats *semiconductors magnètics diluïts* (abreviat, *DMS*, de l'anglès, *Diluted Magnetic Semiconductors*) han atret una considerable atenció en els darrers anys. L'interès de la comunitat científica i la seua intensa activitat al voltant d'aquest tema s'evidencia pel grapat de publicacions al respecte. Totes aquestes motivacions poden partir-se en dos grans grups: les possibilitats que presenten aquests materials per a fer tota mena d'estudis fonamentals, i la seua potencial aplicació en el terreny tecnològic.

Per a definir correctament el que constitueix el conjunt dels semiconductors semimagnètics s'ha de dir que qualsevol semiconductor conegut, una fracció dels constituents del quals són substituïts per algunes espècies d'ions magnètics (és a dir, ions amb un moment magnètic net), és un membre de dret d'aquest conjunt.

Bàsicament, hi ha tres aspectes de les propietats dels DMS's que fan d'aquests aliatges elements per a la investigació científica, potencialment útils per a futures aplicacions com a dispositius:

- El primer està directament relacionat amb les propietats semiconductor *per se*: els paràmetres que determinen l'estructura de bandes del material (és a dir, l'energia del gap) poden variar-se si canviem apropiadament la fracció molar de ions magnètics en el cristall. D'igual forma, els paràmetres de xarxa poden ser adaptats si es varia la composició del DMS. Aquest aspecte és particularment interessant quan pretenem utilitzar el material com a substrat per a creixement epitaxial d'un altre amb el que no hi ha coincidència de paràmetres de xarxa.
- En segon lloc, les propietats purament magnètiques dels DMS's cobreixen un espectre de comportament molt ample que inclou propietats paramagnètiques, antiferromagnètiques i *spin-glass*. Així, és possible analitzar en un sistema l'evolució de les seues respostes magnètiques en funció de la concentració de ions magnètics. D'altra banda, els DMS's ofereixen una possibilitat d'estudi comparatiu del comportament magnètic dels spins dels ions magnètics en xarxes diferents. Llavors, hom és capaç d'extreure conclusions, diguem, del paper jugat per l'anió en el procés d'acoblament de superintercanvi entre dos moments magnètics.
- Finalment, la interacció que existeix entre els moments magnètics localitzats i els electrons de la banda de valència i/o conducció (que referirem com a interacció *sp - d*) produeix una sèrie de respostes que és única en aquest tipus de materials. Les més conegudes, i probablement les més espectaculars, d'elles són la rotació de Faraday al visible i a l'infraroig proper, i la magnetoresistència negativa gegant prop de la transició semiconductor-semimetall en el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Com s'ha mencionat abans, aquestes característiques espectaculars tenen el seu origen comú en la interacció d'intercanvi *sp - d*. Com a resultat, l'estructura de bandes dels DMS's és molt més sensible a l'efecte d'un camp magnètic extern que un semiconductor "ordinari". Així, amb camps magnètics disponibles a qualsevol laboratori, poden ser observats fenòmens que d'altra banda requeririen l'aplicació de camps magnètics molt majors.

Tanmateix, la majoria dels DMS's que han estat estudiats d'una forma més extensa són aquells que incorporen ions de Mn^{2+} a una xarxa $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Aquesta no és una elecció arbitrària, sinò que respon a raons com:

- (i) Mn^{2+} pot ser incorporat a la majoria de les xarxes $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ en quantitats notables sense perjudicar de manera dràstica la seua qualitat cristal·lina.
- (ii) Mn^{2+} presenta un moment magnètic relativament gran ($S = 5/2$), característic d'una capa d parcialment plena. En aquest sentit, Eu^{2+} , amb $S = 7/2$, s'usa en alguns dels casos, encara que el seu nivell de miscibilitat sòl ser menor.
- (iii) Mn^{2+} és elèctricament neutre en les xarxes $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, és a dir, no actua ni com a centre acceptor ni com a centre donador.

Un dels elements més representatius i més extensament estudiat d'aquest grup de materials és el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Aquest semiconductor ternari presenta propietats molt interessants causades per la interacció d'intercanvi espin-espin que es produeix entre els ions magnètics localitzats dels ions de Mn^{2+} i els electrons de la banda de conducció i els buits de la banda de valència. A més de les característiques magnètiques associades, aquest material mostra propietats òptiques i de transport depenents de la composició, tal i com ho fa l'aliatge ternari $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Hui en dia el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ es reconeix com un dels semiconductors intrínsecs més importants per a aplicacions en l'infraroig. Tanmateix, aquest aliatge presenta encara un munt de problemes tecnològics provocats per inestabilitats en la seua xarxa, superfície i interfases, és a dir, pot sofrir una gran variació en la seua estequiometria i propietats de transport de resultes de tractaments tan diversos com oxidació, degradació mecànica i reaccions amb metalls. Les dificultats amb aquest material han fet desitjable l'estudi de materials alternatius que puguen substituir-lo.

Fa uns anys que ja es va proposar el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com a material alternatiu vàlid per a aplicacions de detecció d'infraroig. Tanmateix, aquest aliatge mai no ha estat estudiat sistemàticament en el camp de l'aplicació com a dispositiu [1]. Les raons d'açò podrien ser principalment econòmiques. Quan el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ va aparèixer a escena, el desenvolupament dels detectors de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ja estava ben establert. A més, com que el Mn no és realment un element del grup II, i per aixó el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ no és realment un veritable aliatge II-VI, aquest compost ternari va ser rebut amb desconfiança per aquells que no estaven

familiaritzats amb la seua resposta estructural, òptica o elèctrica. Com a avantatges del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ podem considerar:

- (a) La interacció d'intercanvi pot ser aprofitada per a controlar amb precisió l'amplada del gap mitjançant un camp magnètic (a temperatures molt baixes)
- (b) El seu paràmetre de xarxa pot adaptar-se per a poder-lo utilitzar com a substrat per al creixement epitaxial.
- (c) És necessària una menor quantitat d'ions de Mn que els que es necessiten de Cd per a assolir el mateix valor del gap, amb la consegüent menor pertorbació de la xarxa de HgTe.

Amb tot, ja s'han descrit els primers fotodiodes d'infraroig basats en el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, encara que romanen alguns aspectes tecnològics sense solució.

El material que més característiques comparteix amb el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ és, sens dubte, el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. No només estan basats en una xarxa II-VI similar, sinó que els seus paràmetres estructurals, elèctrics, òptics i magnètics tenen un comportament anàleg en la pràctica totalitat dels casos. Açò fa possible pensar en el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ com un material a ser considerat a l'hora de parlar del rang de l'infraroig.

Per tal d'il·lustrar aquestes afirmacions, a la figura 1 es presenta la dependència del valor del *gap* amb la composició de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ i $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, a temperatura ambient, i refrigerat amb nitrògen líquid. A la mateixa figura es mostra també la posició de les tres finestres bàsiques de comunicació. S'observa que tots tres poden adaptar-se a aquestes finestres només amb un canvi de composició.

Vàrios són els principals problemes que planteja el creixement d'aquest parell de semiconductors semimagnètics:

Parlem del primer d'ells. Com s'explicarà al desenvolupament de la memòria, alguns dels aliatges ternaris, que poden ser considerats com sistemes pseudo-binaris, presenten un diagrama de fase on les línies *solidus-liquidus* apareixen molt separades. Els dos materials considerats a estudi en el present treball pertanyen a aquest grup. Açò provoca, quan s'aplica un refredament progressiu, un fenomen que es coneix com *segregació*. L'única cosa que cal saber ara es que la conseqüència d'aquest fenomen és que els lingots de material obtés estaran afectats per una variació gradual, en la direcció del creixement, de l'estequiometria del lingot. Aquesta inhomogenitat composicional també ho serà dels

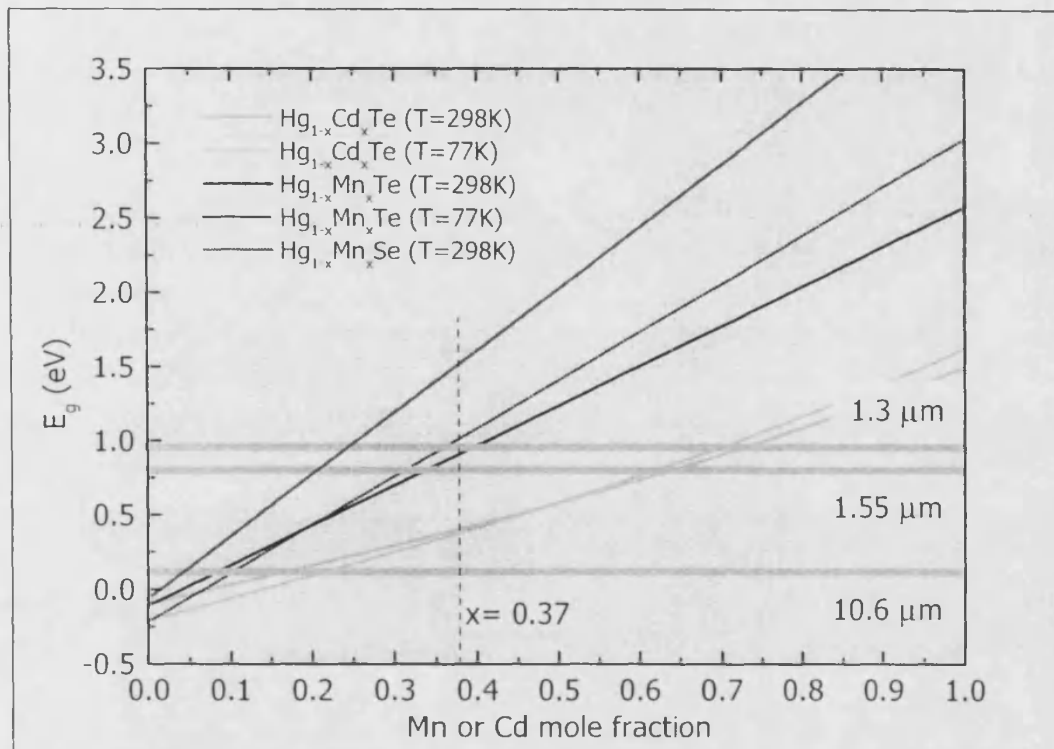


Figura 1 Valor del gap en funció de la composició per a diversos semiconductors ternaris II-VI basats en mercuri

paràmetres físics, la qual cosa farà que només una part del lingot crescut s'adapte als paràmetres per als que ha estat preparat. La resta de material s'haurà de rebutjar, amb la consegüent despesa econòmica associada.

El segon problema té l'origen en un dels elements constituents dels dos materials: el mercuri. Aquest element posseeix una elevada pressió de vapor quan s'augmenta la temperatura. Les temperatures a les que fonen els seus aliatges ($700\text{--}800^\circ\text{C}$ en el cas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ i $800\text{--}900^\circ\text{C}$ en el cas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$) fan que les pressions involucrades siguin de desenes d'atmosferes. Les conseqüències primeres d'açò són fàcils d'endevinar: caldrà fer ús d'ampolles gruixudes per tal de minimitzar el risc d'explosió, amb la consegüent introducció d'elements pertorbadors en el creixement, com pot ser el menor control de la temperatura a la que es produeix el procés. Però a més d'aquesta, n'hi ha més: corrents convectives de vapor que desequilibrin el creixement, vacants de mercuri per causa de la seua volatilitat, ús de sistemes cars per a garantir la seguretat, ...

Encara trobarem un tercer problema, i és el relacionat amb la gran tendència que té el manganés a oxidar-se. I no només això. Tot i que puguem introduir el manganés dins de l'ampolla amb nivells d'oxidació acceptables, aquest element té la capacitat d'atacar les parets de quars de l'ampolla quan s'augmenta la temperatura. El grafitatge de les ampolles només pot reduir en part aquesta agressió.

Si bé pot generalitzar-se i dir que aquests *handicaps* són comuns al creixement de tots els materials considerats, en cada cas en particular s'haurà de considerar amb major atenció algun d'aquests aspectes. Sembla inevitable que qualsevol que siga el mètode que s'aplique al creixement d'aquests materials haura de tenir en compte aquests problemes.

Els materials ternaris als que anem a dedicar la major part de l'espai de la present meòria no presenten problemes en quant al límit d'incorporació d'ions de manganés en un rang important de composició. Així, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ i $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ mantenen la seua estructura cúbica fins a $x = 0.38$. És a dir, quasi el 40% dels seus cations poden ser substituïts per ions de manganés. No obstant, aquesta no és una regla general. De fet, i com que ja hem comentat, el manganés té una facilitat d'incorporació en les xarxes II-VI molt major que els demés ions magnètics. Altres, com ara el crom o el cobalt, tenen moltes més dificultats a l'hora de formar composts semiconductors semimagnètics. Per tal d'il·lustrar aquest fet s'ha incorporat, a mode d'apèndix, els estudis que hem realitzat sobre la dissolubilitat del crom en la xarxa de HgSe. Amb aquest resultat es pretén ressaltar les dificultats que podem trobar en certs casos creixement d'aliatges semiconductors semimagnètics.

En el present treball s'exposaran diversos mètodes de creixement, tots basats en els avantatges que dona la baixa temperatura, i la seua aplicació als sistemes pseudobinaris HgTe-MnTe, i HgSe-MnSe, i a alguns dels constituents binaris que els formen. A més, es mostraran resultats en diversos sentits amb els que es tractarà de posar de manifest la bondat de les tècniques emprades, i amb els que s'intentarà ressaltar algun dels aspectes físics que fan aquests materials tant atractius.

Objectius

Potser puga semblar molt fàcil escriure un apartat d'objectius quan ja la major part del treball ja s'ha realitzat i s'està de ple en el procés de redacció. Molt lluny d'ahí. Aquest és un exercici molt complex en què resulta molt fàcil caure en la temptació de procedir a l'enumeració del

que ja pensem que seran les conclusions, per tal de donar-li al treball una coherència fictícia. El que faré en lloc d'aixó és tractar de transmetre, en línies generals, quines són les pretensions d'aquest treball, quin el seu abast, i quines coses no s'han pretés fer. Pot ser la generalitat li reste consistència a aquest apartat, però espere que redundarà en la redacció de la memòria llegida com un tot.

Si s'haguérem de resumir en una frase els objectius de la present tesi es podria dir que *es pretén aprofitar els avantatges que presenten els mètodes de creixement cristal·lí de baixa temperatura per tal de reduir els inconvenients que presenta el creixement del $Hg_{1-x}Mn_xTe$ i $Hg_{1-x}Mn_xSe$, que principalment són: inhomogenitat composicional causada per la segregació, altes pressions de vapor de mercuri i atacs del manganés a altes temperatures.* Totes les experiències realitzades en aquest treball tindran com a finalitat última posar de relleu algun d'aquests aspectes. S'ha de dir que, encara que els materials elegits per a estudi tinguen una aplicació tecnològica potencial, no s'ha pensat en ella a l'hora de realitzar les experiències: ni les de creixement, ni les de caracterització, ni les de estudis de les seues propietats físiques.

Aquesta és una tesi sobre creixement cristal·lí. Tots els capítols tenen la seua raó de ser en el sentit que afigen informació sobre les repercussions que puga tindre la tècnica de creixement utilitzada en les característiques pròpies del material. Amb aquesta idea, a la part de caracterització fonamental se li ha intentat dotar de la informació necessària per tal d'avaluar la bondat dels mètodes utilitzats, o comparar dos mètodes aplicats al mateix material, mentre que la part dedicada a l'estudi dels paràmetres elèctrics i magnètics té com a objectiu posar de manifest les possibles correlacions amb el mètode de creixement utilitzat.

Estructura de la memòria

Per tal garantir la claredat de l'exposició i tractar de remarcar els aspectes més importants del treball, s'ha dividit la redacció d'aquesta memòria en dues parts, a les que anem a referir-nos a continuació.

En la primera es presentaran tots els aspectes relacionats amb el creixement cristal·lí propiament dit.

En un primer capítol presentarem les tècniques que s'utilitzaran, i s'enumeraran els avantatges que considerem que poden ser solucions dels problemes plantejats. En aquest mateix capítol es parlarà de la segregació, tan important en els materials considerats. Finalment, es

donarà una descripció detallada de tot el dispositiu que es va necessitar per a dur a terme els creixements.

Després d'aquesta introducció al creixement cristal·lí, es dedica el segon capítol a l'aplicació concreta dels mètodes referits als composts $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ i $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. Com que en estos processos es fa ús dels materials binaris, aquests seràn, per ordre, els primers en ser explicats: HgTe , HgSe i MnTe . Per a cadascun dels cinc materials es donarà una breu descripció del que són les seues propietats físiques, es tractarà de fixar quin és l'estat del problema en quant al seu creixement cristal·lí, i finalment es desenvoluparà la nostra aportació.

La segona part s'ha titulat "Caracterització fonamental". Amb açò volem referir-nos a un conjunt de tècniques que pretenen servir de valoració de la composició i de la qualitat morfològica i estructural del material obtés. Aquestes observacions seran complementades amb mesures de transmissió òptica, paràmetres elèctrics i susceptibilitat magnètica que pretenen, alhora que contribuir a la valoració de l'eficàcia de les tècniques de creixement utilitzades, servir de primera aproximació a estudis posteriors, més aprofundits, de les propietats físiques que aquests composts presenten.

Així, el tercer capítol es dedica a la descripció de la composició i morfologia dels materials crescuts segons els mètodes presentats al segon capítol. S'ha fet ús de la microscòpia electrònica, en diversos dels seus modes, per tal de fer aquesta descripció.

Les mesures de difracció de rajos X conformen el capítol quart. Dos objectius es pretenen aconseguir en aquest capítol. En primer lloc hem de ser capaços d'eliminar la possibilitat que en els materials crescuts apareguen fases cristallines distintes a l'esperada. En segon lloc, donarem la variació dels paràmetres de xarxa amb la composició, la qual cosa ens permetrà d'extraure alguna conclusió sobre la solubilitat i interdifusió dels materials.

Deixem el cinqué capítol per a presentar les mesures de transmitància òptica, en el visible i en l'infraroig, que ens han permés de calcular el coeficient d'absorció d'aquells dels materials considerats amb un *gap* positiu, és a dir: MnTe , $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ i $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$.

Després, al capítol 6, dedicat a les propietats elèctriques i de transport, a més de presentar una part teòrica i gràfiques sobre la resposta en temperatura dels paràmetres més significatius (resistivitat, concentració de portadors i mobilitat), s'ha fet un estudi més detallat de la relació que existeix entre la densitat de vacants de mercuri del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en

funció del mètode de creixement, i aquests resultats s'han contraposat als millor encontrats en la bibliografia.

El capítol 7 està dedicat a l'estudi de propietats magnètiques. Com abans, el capítol s'enceta amb una introducció teòrica que pretén ajudar en les posteriors discussions de resultats. En aquest cas, com que el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ és un material les propietats magnètiques del qual ja han sigut descrites, ens hem centrat en fer l'estudi més detallat del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. A més, com que el MnTe és un dels pocs materials que és a la volta semiconductor i antiferromagnètic, també s'han fet estudis sobre la variació de la seua susceptibilitat amb la temperatura

Amb l'apèndix dedicat al $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ volem remarcar la dificultat que representa la incorporació de ions aliens a una xarxa cristal·lina. Estudis de composició i difracció de raigs X s'encarregaran de quantificar aquest límit de solubilitat.

Finalment, s'ha reservat el darrer capítol per a l'enumeració de les conclusions que s'han extret de tot el treball realitzat.

Part I

Creixement Cristal·lí

Capítol 1

Introducció al creixement cristal·lí

El creixement de monocristalls ha estat desenvolupat durant molts anys per tal de cobrir les necessitats de la recerca fonamental i l'aplicació tecnològica. Els mètodes bàsics han sigut modificats per tal de millorar la seua aplicabilitat a materials específics o a famílies de materials. El desenvolupament i refinament dels mètodes i dels processos de creixement cristal·lí amb l'objectiu d'aconseguir productes útils podrien haver encasellat aquesta disciplina com una “enginyeria empírica” basada en la prova i l'error. Aquesta és una visió equivocada d'un camp que presenta amplíssimes possibilitats per a la investigació fonamental i un munt d'aplicacions encara inimaginades. Tanmateix, hi resten un bon grapat de novetats tecnològiques que encara no s'han pogut dur a la pràctica per la manca de cristalls de suficient qualitat [9].

Tant per a usos comercials com per a recerca fonamental, els cristalls poden ser requerits en varietat de formes. Generalment, podem agrupar aquestes en [9]:

- (a) *monocristalls en volum*, per a certes aplicacions òptiques, o per a substrats,
- (b) *capes epitaxials* de gruix variable, des de menys d'una a varies micres, i
- (c) *nanocristalls* o *microcristalls*, de tamany i forma controlada, per a aplicacions diverses (per exemple, com a abrasius).

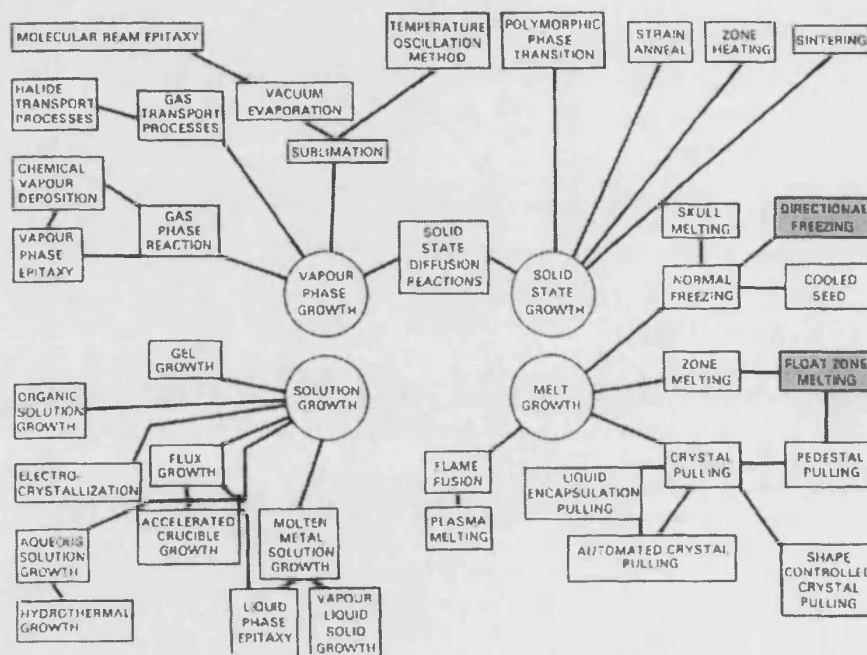


Figura 1.1 Una possible classificació dels mètodes de creixement cristal·lí (de [2])

Dintre dels mètodes de creixement cristal·lí en volum, es pot fer una subclassificació en tres categories [9]:

- (i) creixement a partir del material fos,
- (ii) creixement a partir d'una dissolució, i
- (iii) creixement en fase vapor.

Per tal de donar una idea de quant arbitrària pot ser qualsevol classificació de mètodes de creixement a l'hora que tractar de mostrar la gran quantitat de tècniques existents, a la figura 1.1 es dona un esquema bastant complet de la majoria de mètodes de creixement cristal·lí. Aquesta figura li va servir a Brian R. Pamplin com a contraportada del seu llibre "Crystal Growth" [2]. Ens hem permès d'ombrejar aquells mètodes als que farem referència en la present memòria.

Per l'elecció d'un mètode de creixement haurem de contraposar les propietats que presenta cada mètode amb les característiques bàsiques del material considerat [9]. En la pràctica, moltes vegades s'han de

deixar de banda algunes d'aquestes consideracions per les limitacions que ens imposen les pròpies disponibilitats tècniques.

1.1 Mètodes de creixement utilitzats

Com ja es va definir en presentar els objectius que es pretenien assolir amb aquest treball, només ens dedicarem a l'estudi dels mètodes de creixement de cristalls en volum. Dins d'aquest gran conjunt podem distingir entre els mètodes de creixement a partir del material fos (estequiomètrics) i mètodes de creixement a partir d'una dissolució (no estequiomètrics). Com s'explicarà més avant, el *mètode de Bridgman* entraria dins del primer grup mentre que el *THM* seria un dels exemples més clàssics del segon.

Els factors que condicionen l'elecció d'una o d'altra tècnica per al creixement en volum d'un material donat són molt nombrosos, però sortosament esdevindran més clars quan considerem els avantatges i inconvenients que presenta individualment cadascuna d'elles. Tanmateix, podem donar un llistat dels factors més significatius que poden condicionar aquesta elecció [9]:

- (a) En primer lloc haurem d'esbrinar si la fase cristal·lina que busquem fon de forma congruent o pel contrari o fa de forma incongruent. Si ens trobem en el primer cas, i a més no existeixen transformacions de fase a cap temperatura entre el punt de fusió del material i la temperatura ambient, podrem fer ús dels mètodes a partir del material fos. Si no és així, haurem d'assajar altres mètodes.
- (b) També caldrà considerar la possibilitat que el material considerat s'evapori o dissociï a una temperatura pròxima a la de fusió. Si aquest fos el cas, hauríem d'estudiar l'aplicació de mètodes de més baixa temperatura, com poden ser els de dissolució, o mètodes amb control de pressió.
- (c) La reactivitat química del cristall i de la fase que alimenta el seu creixement amb el contenidor o el sistema de creixement serà també un factor important que determine la impossibilitat d'aplicar temperatures massa altes al creixement.
- (d) En el cas de cristalls de materials composts, i com s'explicarà més endavant en aquesta mateixa secció, la distribució de composicions dels elements constituents es veu dramàticament condicionada pel

mètode de creixement emprat. Serà l'aplicació que li vulguem donar al material la que determine quin d'ells serà més escaient.

1.1.1 Mètode de Bridgman

Probablement la forma més intuïtiva de créixer un cristall siga la seua solidificació gradual, a partir del material fos, des d'un extrem del lingot fos fins a l'altra. Quan aquest procés es du a terme fent us d'un forn amb dues zones de temperatura diferents, se'n diu *mètode de Bridgman* [2]. La configuració bàsica, en la seua modalitat vertical, es mostra a la figura 1.2. La característica principal del mètode és el moviment, a una velocitat suficientment lenta com per poder considerar règim estacionari, d'una interfase de solidificació sòlid-líquid al llarg del lingot, que pot disposar-se horitzontalment o vertical. El moviment de la interfase pot aconseguir-se de diverses maneres. Hom pot fer desplaçar un forn sobre la càrrega, o moure la càrrega a través del forn. També pot fixar-se el gradient de temperatura d'un forn i moure la interfase per reducció gradual de la seua potència d'alimentació [9]. Les configuracions horitzontals del mètode de Bridgman s'empren molt per exemple en els casos en què es volen créixer cristalls de gran tamany (per exemple, per a substrats), ja que com que durant el creixement se suporta menys pes de material, les tensions mecàniques provocades són menors. No obstant, en aquesta disposició el control del perfil de la interfase de creixement és molt difícil, fet causat per la asimetria del camp tèrmic i la presència d'àrees grans de material fos en contacte amb la fase gasosa convectiva [10].

La tècnica de Bridgman vertical, en què el material fos està contingut en una ampolla de creixement i és solidificat quan es fa baixar l'ampolla a través del gradient de temperatura és una tècnica simple i econòmica, amb l'avantatge afegit de què la temperatura en la zona fosa és major quan més lluny de la interfase sòlid-líquid (sempre dependent del gradient), amb la qual cosa s'afavoreix l'estabilitat en la densitat del sistema i es redueix la propensió de produir-se efectes convectius, encara que els gradients radials de temperatura impedisquen la seua eliminació [10].

Pot considerar-se un inconvenient del mètode que, a les velocitats típiques a les que es produeixen els creixements (de l'ordre dels pocs mil·límetres per hora), el material fos es manté durant molt de temps en contacte amb l'ampolla, la qual cosa fa que augmenten les probabilitats d'introduir impureses no desitjades. Aquest desavantatge es redueix considerablement si es recobreix la part interior de l'ampolla amb una

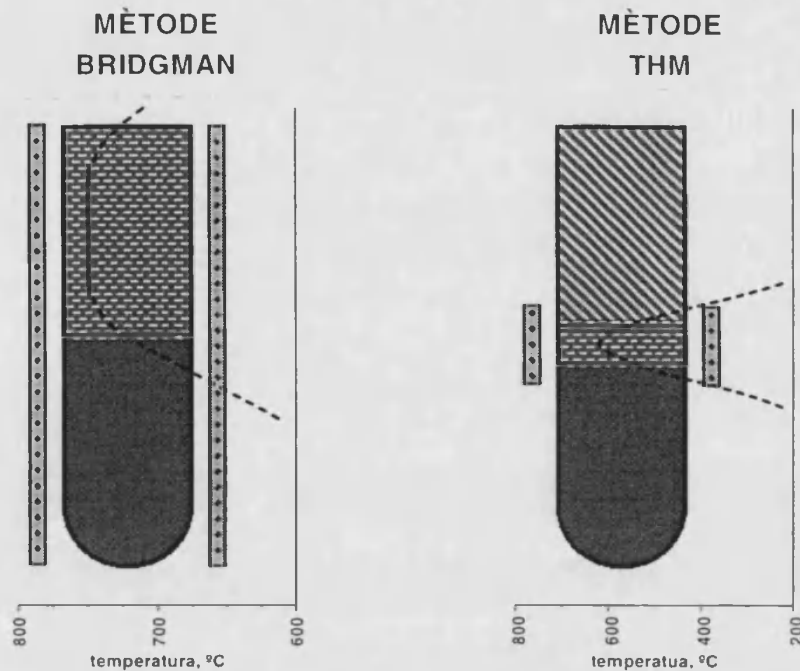


Figura 1.2 Esquema bàsic dels mètodes de Bridgman i THM

capa de grafit, que impedeix el contacte directe entre el material fos i l'ampolla. Un altre problema que apareix és que l'adhesió del material sòlid a l'ampolla o la seua compressió, provocada per l'ampolla en el procés de refredament (depenent de la relació del coeficient d'expansió tèrmic del material i de l'ampolla), poden actuar com a fonts de tensions que causen la nucleació de dislocacions en el material, amb la consegüent pèrdua de qualitat. Un darrer factor de la tècnica que cal considerar és que l'ampolla pot actuar com a lloc preferencial de nucleació espúrea, que desemboca en un creixement policristal·lí [10].

1.1.2 Mètodes de fusió de zona: THM i C-THM

Per “fusió de zona” s'entenen un conjunt de tècniques que tenen la següent característica comuna: “es crea una zona líquida per la fusió d'una petita quantitat del material d'una càrrega sòlida o lingot relativament gran. Llavors, es fa migrar aquesta zona fosa a través de tota la càrrega” [2]. El cas particular en què la zona fosa que es desplaça siga una zona dissolvent es coneix com a *Travelling Heater Method (THM)*. A la figura 1.2 podem veure'l esquematitzat.

El naixement de la fusió de zona cal atribuir-lo a Pfann, el 1952 [11], que va ser qui va descriure el mètode i va presentar una teoria simple que mostrava la distribució d'impureses que podia aconseguir-se amb ell. Posteriorment (1953), el mateix Pfann va aplicar experimentalment el seu mètode a la purificació del germani, amb excel·lents resultats.

Pel que interessa al present treball, cal dir que durant els anys 70 i 80, R. Triboulet i col·laboradors varen realitzar un treball sistemàtic de l'aplicació del mètode THM als composts binaris II-VI.

Ja a l'any 1990, el mateix R. Triboulet *et. al.* [12], varen definir el *Cold Travelling Heater Method (CTHM)*, que ells varen presentar com “una nova tècnica de síntesi, purificació i creixement”, i que varen aplicar al CdTe i al ZnTe. En el CTHM, la càrrega que travessarà la zona dissolvent no consisteix a un lingot del material presintetitzat, sinó que està composta dels constituents en forma elemental. El desplaçament de la zona dissolvent a través d'aquesta càrrega, a una temperatura més baixa que el punt de fusió del compost, indueix la seua síntesi fraccionada en la dissolució i la seua purificació. Així, la síntesi, el creixement i la purificació es produeixen a baixa temperatura, i al mateix temps.

Quan fem ús del CTHM, s'han de controlar diversos paràmetres:

- Com en el THM clàssic, la quantitat inicial de dissolvent condici-ona l'altura de la zona i, amb això, la posició i perfil de la interfase en el forn. Es calcula a partir del diagrama de fases per tal d'obtenir, per a una temperatura de creixement, una interfase que siga congruent amb les característiques del forn.
- El material que utilitzem ha de consistir a una càrrega compacta, encara que açò últim no és crític. Aquesta condició no és arbitrària, sinó que pretén facilitar el procés de síntesi.
- Com que en el mateix pas es produeix la síntesi fraccionada i el creixement, les condicions de temperatura i velocitat de desplaçament s'hauran d'obtenir de forma experimental, o mitjançant simulacions per ordinador.

Encara que ja se n'ha adelantat algun, a continuació es detalla una llista d'avantatges que els mètodes THM presenten respecte d'altres [13]:

- (a) Els materials considerats, ja siga en forma monocristallina o policristallina, poden ser crescuts a una temperatura per davall del seu punt de fusió, on les pressions de vapor que apareixen poden

ser molt més baixes. Aquest aspecte, com es demostrarà més endavant, és de capital importància quan es treballa amb components com el mercuri.

- (b) Es poden créixer cristalls d'una major perfecció perquè en el creixement cristal·lí la menor entalpia de la dissolució redueix l'efecte catalític de les dislocacions i, per tant, la força de conducció efectiva per a la seua propagació.
- (c) En cada pas de la zona dissolvent es produeix l'efecte de purificació del material, que estarà en funció del coeficient de segregació de la impuresa en el material. A més a més, sempre roman oberta l'opció de destriar un dissolvent adient per tal d'assegurar l'eliminació òptima de les impureses.
- (d) En el creixement a partir del material fos, les fluctuacions de temperatura son quasi sempre seguides de variacions en la quantitat d'impuresa incorporada al sòlid, o en la composició relativa A/B en el cas del creixement de dissolucions sòlides A-B binàries o pseudobinàries. En el creixement a partir d'una dissolució, apareix un efecte estabilitzador altament remarcant, que tendeix a produir una deposició micro-homogènia que es augmentada per una resposta lenta i l'ajust del flux de solut a aqueixes fluctuacions tèrmiques dins de la zona de dissolució.
- (e) La disminució en el gruix de la zona pot portar a la quasi total eliminació de la convecció, factor molt important a l'hora d'obtenir un material homogeni. De fet, en certs casos, el control del gruix de la zona dissolvent ens pot permetre d'aconseguir isoterms planes, amb la qual cosa es redueixen els efectes de segregació radial, la qual cosa també repercutirà en una major homogenitat del material crescut.
- (f) El mètode del THM permet de créixer materials que fonen de forma peritèctica, o que presenten un canvi de fase de primer ordre per baix del seu punt de fusió, ja que força el creixement a produir-se a una temperatura per davall d'aquest hipotètic punt peritèctic o de la temperatura de la transformació. La importància d'aquest avantatge quedarà palesa quan ens referim al creixement d'un material amb un diagrama de fases tan complicat com és el MnTe.

- (g) El sobrefredament (*supercooling*) constitucional dintre de la zona dissolvent, prop de la interfase sòlid–líquid, provocarà, inevitablement, la seua inestabilitat. Aquest vet pot desembocar tant en la incorporació de la fase dissolvent líquida dins del cristall, com en la formació de mosaicitats i creixement policristallí, i inclús l'aturada del creixement. Aquest darrer fenomen s'espera que es produïska si les regions constitucionalment sobrefredades, davant d'ambdues interfases (creixement i dissolució), se superposen prop del centre de la zona dissolvent. Aquest efecte pot ser evitat amb un mètode com el THM fent pujar, amb un bon disseny de l'element calefactor, la temperatura del centre de la zona de dissolució per damunt d'un valor crític que dependrà del diagrama de fases del material considerat.
- (h) En el creixement THM es pot assolir asimptòticament un estadi estacionari poc després d'un període transitori, tot suposant que el procés està alimentat per una font de material que és macroscòpicament homogènia en composició i que la temperatura, com també la velocitat de desplaçament relativa entre la càrrega i l'element calefactor, roman constant. Açò dóna com a resultat lingots crescuts altament homogenis en la direcció axial.

Tot aquest conjunt de característiques fan que els mètodes de fusió de zona en general, i el THM en particular, s'apliquen en moltes tasques diverses, entre les que cal destacar:

Dopatge uniform d'una impuresa coneguda. Encara que no és un procés senzill, i que s'ha d'anar en compte amb la formació de zones d'acumulació, una tècnica usada en el dopatge és fer passar una zona fosa cap endavant i cap endarrere varies voltes des d'un extrem a l'altre del lingot [2].

Eliminació d'impureses. L'eliminació d'impureses no desitjades en un sòlid pot aconseguir-se per la repetició de passades de la zona molta en una direcció. A aquesta pràctica se la coneix com *refinat* o *nivellat*, i s'aplica àmpliament en la indústria per tal d'aconseguir materials d'una alta puresa [2].

1.2 Coeficients de distribució

Encara que entrarem en detall més endavant, hem de saber ja que els diagrames de fase composició-temperatura dels composts ternaris que anem a considerar, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ i $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ tenen molt separades les línies *solidus-liquidus*. La conseqüència pràctica d'aquest fet és que l'homogenitat del material que s'obtinga fent ús d'un creixement on es precise de la fusió del material es veurà afectada d'un procés de segregació, l'abast del qual està determinat per diversos factors, entre els que destacaran el material que es creix i el mètode utilitzat. Per tal d'entendre millor la forma com es produeix aquest efecte, és molt convenient esbrinar quins són els mecanismes responsables dels canvis en l'estequiometria que es donen lloc a la interfase sòlid-líquid. Els paràmetres clau, que han de ser definits abans de qualsevol tractament matemàtic són els *coeficients de distribució* o *coeficients de segregació*.

En el que segueix, es presenten aquestos coeficients i es determinen els seus rangs d'aplicació. També es calcularà l'efecte sobre la composició que s'espera en els dos principals mètodes de creixement utilitzats: Bridgman i THM.

1.2.1 Definició

1.2.1.1 El coeficient de distribució en el equilibri

El coeficient de distribució en l'equilibri va ser definit per primera vegada per Pfann amb l'ajut d'un diagrama de fases de un sistema binari amb un solut (una impuresa soluble) i un dissolvent (un material receptor). Les figures 1.3(a) i 1.3(b) representen de forma esquemàtica porcions d'eixos diagrames prop dels punts de fusió dels dissolvents. La distribució en l'equilibri, k_0 , és definida com la relació entre la concentració del solut en el sòlid, C_S , i en el líquid, C_L , quan les fases sòlida i líquida estan en equilibri, és a dir,

$$k_0 = \frac{C_S}{C_L} \quad (1.1)$$

De la figura 1.3 pot veure's clarament que C_S i C_L són els valors de la concentració de solut donada per la intersecció de una línia recta horitzontal, a una temperatura T , amb les línies de *solidus* i *liquidus*. De l'observació de la mateixa figura també és fàcil d'acceptar que, en principi, podrà calcular-se k_0 a partir de les dades del diagrama de fase.

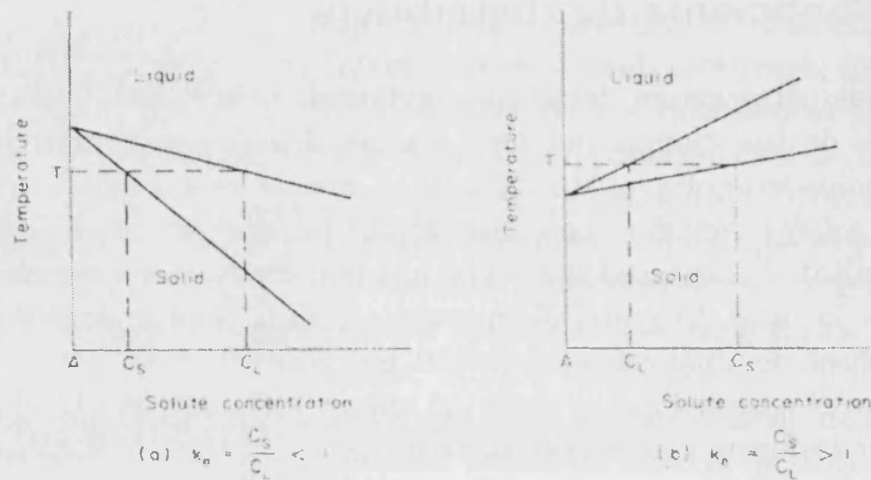


Figura 1.3 Diagrama de fases dissolvent-solut: (a) $k_0 < 1$, (b) $k_0 > 1$

Tal i com suggereix el seu nom, el coeficient en l'equilibri és aplicable a processos de solidificació en equilibri en els que el perfil de temperatura a través del sistema sòlid-líquid siga menyspreable, i que la velocitat de solidificació siga tan menuda que els gradients d'impureses siguen anul·lats pels processos de difusió.

Malgrat tot el que hem dit, en molts processos pràctics de creixement a partir d'una zona fosa, la solidificació no es produeix en condicions d'equilibri. De vegades hi ha presents gradients de abruptes temperatura i concentració, les velocitats de solidificació són massa altes o la miscibilitat del solut en el líquid és imperfecta. És per això que apareixen noves definicions de coeficients de distribució com ara el coeficient a la interfase o el coeficient efectiu [2], i diverses teories que incorporen les distintes desviacions de l'equilibri [2]. En la majoria dels casos, però, el coeficient de distribució en l'equilibri dóna una bona interpretació del procés.

1.2.2 Distribució en un procés de refredament gradual

El procés de solidificació en què la totalitat de la càrrega és fosa i posteriorment solidificada gradualment en una direcció es coneix generalment com *procés de refredament normal*. Les dues formes bàsiques que adopta aquesta tècnica dins del creixement cristal·lí són:

El mètode de Bridgman. Aquesta tècnica es basa en el desplaçament lent d'un contenidor amb la càrrega fosa a través d'un gradient de

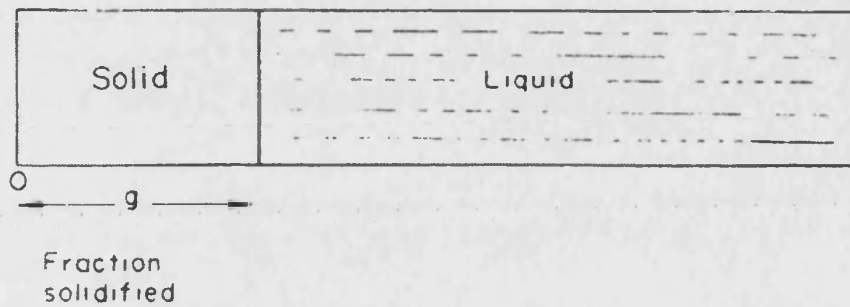


Figura 1.4 Representació esquemàtica d'un procés de refredament normal.

temperatura estacionari que produeix la solidificació unidireccional.

El mètode Stöber. En aquest cas és el gradient de temperatura el que es desplaça a través del crisol que conté la càrrega fosa.

Per tal d'entendre bé els mecanismes que produeixen la segregació en els processos de refredament normal, és molt important conèixer les expressions que governen la distribució de les impureses. En qualsevol moment, un procés de refredament normal pot ser esquematitzat com en la figura 1.4, on g és la fracció solidificada. Per a la deducció de les expressions, s'han d'assumir les següents hipòtesis:

- (1) La difusió del solut dins del sòlid és menyspreable, és a dir:

$$x^2 \gg D_S \cdot t \quad (1.2)$$

on x és la longitud de la fracció solidificada en un temps t , i D_S és el coeficient de difusió dins del sòlid.

- (2) El coeficient de distribució, k , és constant.
 (3) El canvi de densitat de la dissolució durant el procés de refredament és zero.

Amb tot açò, la concentració de solut (és a dir, el nombre d'àtoms de solut per unitat de volum) en el sòlid immediatament després de la interfase vindrà donada per:

$$C_S = -\frac{ds}{dg}, \quad (1.3)$$

on C_S és la concentració de solut en el sòlid, s és la quantitat de solut en el líquid, i g és la fracció solidificada del volum original unitat.

Si recuperem l'equació 1.1 i la definició del coeficient de difusió, tenim que:

$$C_S = kC_L \quad (1.4)$$

on C_L és la concentració del solut en el líquid. Però com

$$C_L = \frac{s}{1-g} \quad (1.5)$$

aleshores:

$$C_S = \frac{ks}{1-g} \quad (1.6)$$

Si substituïm C_S en l'equació 1.4 i integrem, s'obté:

$$\int_{s_0}^s \frac{ds}{s} = \int_0^g -\frac{k}{1-g} dg, \quad (1.7)$$

on s_0 és la quantitat total del solut, i per tant, la quantitat inicial en el líquid, quan $g = 0$, és a dir:

$$s = s_0(1-g)^k \quad (1.8)$$

Així, l'equació 1.4 pot ser reescrita com:

$$C_S = -\frac{ds}{dg} = ks_0(1-g)^{k-1}, \quad (1.9)$$

i com que hem considerat el volum inicial igual a la unitat,

$$s_0 = C_0, \quad (1.10)$$

on C_0 és la concentració original.

Amb tot,

$$C_S = kC_0(1-g)^{k-1}. \quad (1.11)$$

L'equació 1.11 pot ser escrita també en forma logarítmica:

$$\ln\left(\frac{C_S}{C_0}\right) = \ln k + (k-1)\ln(1-g). \quad (1.12)$$

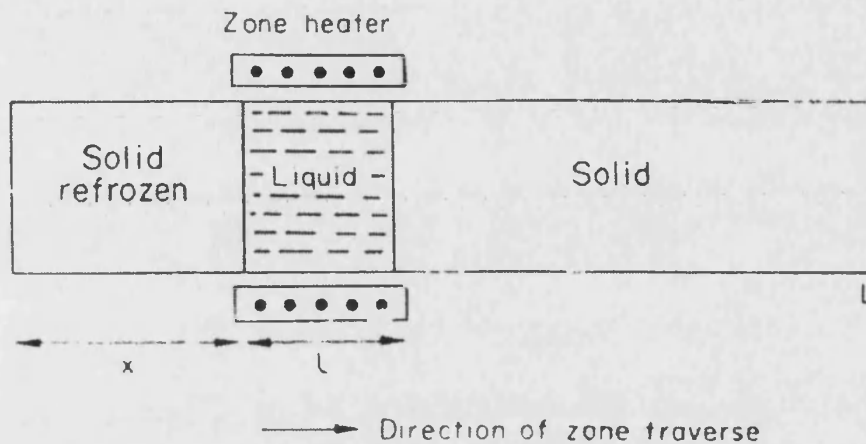


Figura 1.5 Representació esquemàtica d'un procés de fusió de zona.

Aquesta última expressió pot ser utilitzada per a la determinació experimental de k d'una forma senzilla. La representació logarítmica de C_S/C_0 front a $(1 - g)$ és un línia recta, la intersecció de la qual en $g = 0$ dóna una mesura de k .

1.2.3 Distribució en un procés de desplaçament de zona fosa

Per a procedir a la discussió de la distribució de solut en els processos de fusió de zona, cal especificar les següents variables:

- (1) La longitud de la zona, l .
- (2) La longitud de la càrrega, L .
- (3) La concentració inicial del solut. Si aquesta concentració és constant al llarg de tot el lingot, ens referirem a ella per la constant C_0 .
- (4) La velocitat de desplaçament de la zona, f .

A més, i com hem fet per al cas anterior, s'han de considerar unes hipòtesis inicials:

- (1) El coeficient de distribució, k , és una constant.
- (2) La longitud de la zona, l , és constant.

- (3) La concentració inicial, C_0 , del solut és uniform al llarg de tot el lingot.
- (4) Les densitats del líquid i del sòlid considerats són les mateixes.
- (5) La difusió del solut en el sòlid és menyspreable.

A la figura 1.5 es mostra un esquema d'un procés de fusió de zona clàssic. Considerem el sentit del desplaçament des de $x = 0$ fins a $x = L$. Com que la zona líquida avança a través del lingot, deixa al darrere una porció del lingot resolidificada. L'equació per a la transferència de solut causada per la solidificació de la càrrega d'un increment de volum dx pot ser formulada de la manera següent. Si C_L és la concentració del solut en el líquid, la quantitat de solut que abandona la zona per causa de la solidificació és $kC_L dx$. El solut que s'incorpora a la zona per la fusió de la càrrega de volum dx és $C_0 dx$. Per tant, el canvi net en la quantitat total de solut en el líquid és:

$$ds = (C_0 - kC_L)dx \quad (1.13)$$

Si es pren l'àrea de la secció transversal del lingot i la zona igual a la unitat, la concentració en la zona líquida serà:

$$C_L = \frac{s}{l}, \quad (1.14)$$

on s és la quantitat de solut en la zona a una distància x .

Amb això, l'equació 1.13 esdevé:

$$ds = \left(C_0 - \frac{ks}{l} \right) dx \quad (1.15)$$

o

$$\frac{ds}{dx} + \frac{k}{l}s = C_0 \quad (1.16)$$

La solució de l'equació 1.16 és:

$$\int_s^{s_0} s \exp\left(\frac{k}{l}x\right) = C_0 \int_0^x \left(\frac{k}{l}x\right) dx \quad (1.17)$$

o

$$s \exp\left(\frac{k}{l}x\right) - s_0 = \frac{C_0 l}{k} \left[\exp\left(\frac{k}{l}x\right) - 1 \right]. \quad (1.18)$$

Ací, s_0 és la quantitat de solut en la zona a $x = 0$, és a dir,

$$s_0 = C_0 l \quad (1.19)$$

Si substituïm de l'equació 1.19 i reordenem la 1.18,

$$s = \left\{ C_0 l + \frac{C_0 l}{k} \left[\exp \left(\frac{k}{l} - 1 \right) \right] \exp \left(-\frac{k}{l} x \right) \right\}. \quad (1.20)$$

La concentració de solut, C_S , en el sòlid, a qualsevol x vindrà donada per:

$$C_S = \frac{k \cdot s}{l} \quad (1.21)$$

Finalment, si combinem les dues darreres equacions, obtindrem:

$$\frac{C_S}{C_0} = \left[1 - (1 - k) \exp \left(-\frac{k}{l} x \right) \right]. \quad (1.22)$$

1.3 Dispositiu experimental

Vàrios són els elements tecnològics que intervenen en qualsevol procés de creixement cristal·lí. Podem dir que els imprescindibles són: un forn, un dispositiu per al control de la temperatura, un mecanisme de desplaçament (en el cas de la tècnica de Stöber, aquest darrer no és necessari), un sistema de buit, ampolles, i els propis materials constituents.

1.3.1 Descripció dels forns i accessoris

1.3.1.1 Forn de THM

El forn que es va utilitzar per als creixements THM d'aquest treball va ser realitzat al mateix departament de Física Aplicada de la Universitat de València, i es mostra esquematitzat a la figura 1.6.

Com pot observar-se, la configuració consisteix a una única resistència arrollada (*termocoax*) en forma d'espiral toroidal que rodeja una peça de níquel amb l'objectiu d'aconseguir una zona calenta molt estreta amb els perfils de temperatura molt abruptes. Aquesta resistència va muntada dins d'un suport de material refractari, ple de manta tèrmica, i dins d'una carcassa d'acer inoxidable.

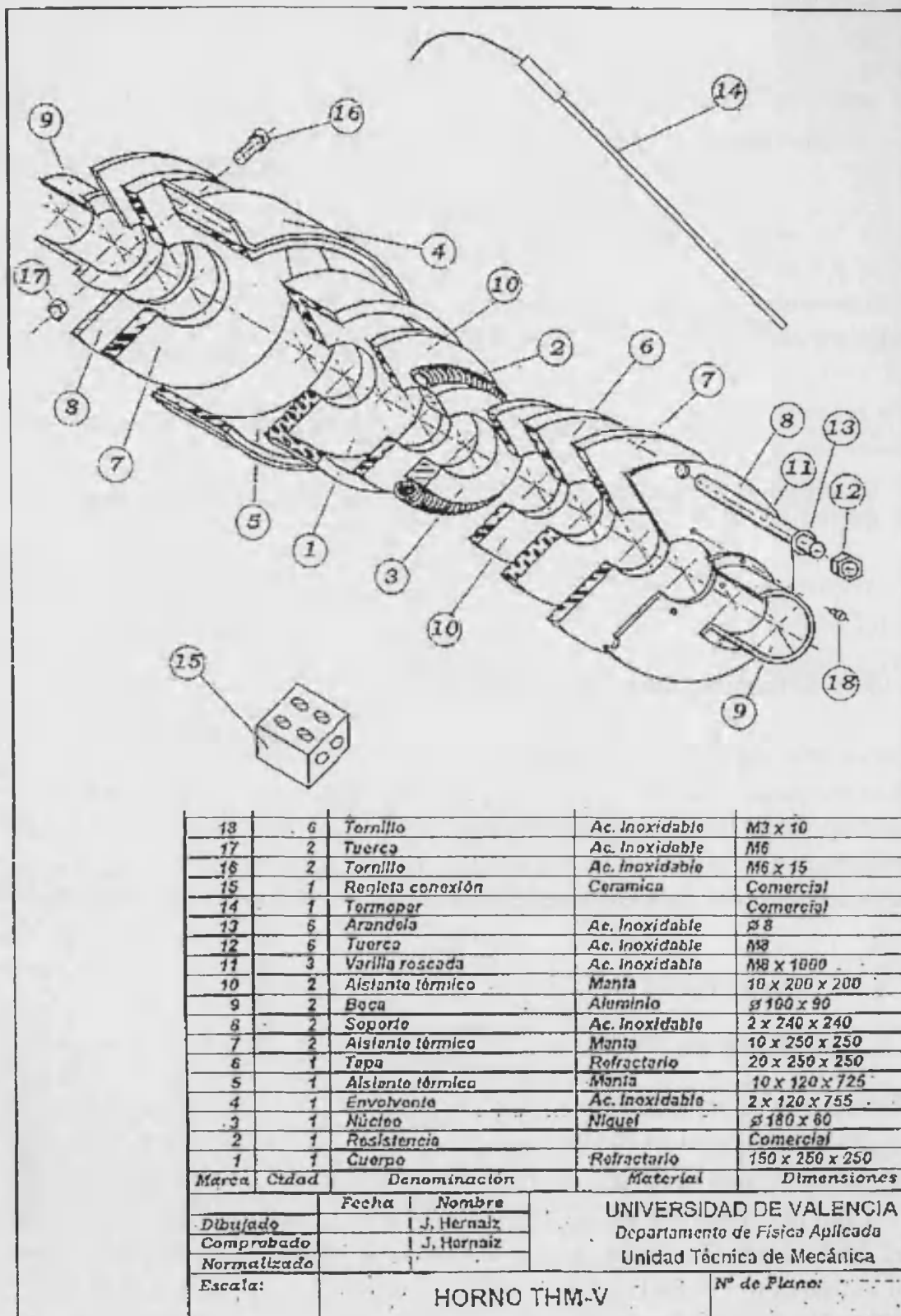


Figura 1.6 Esquema del disseny d'un dels forns THM utilitzats.

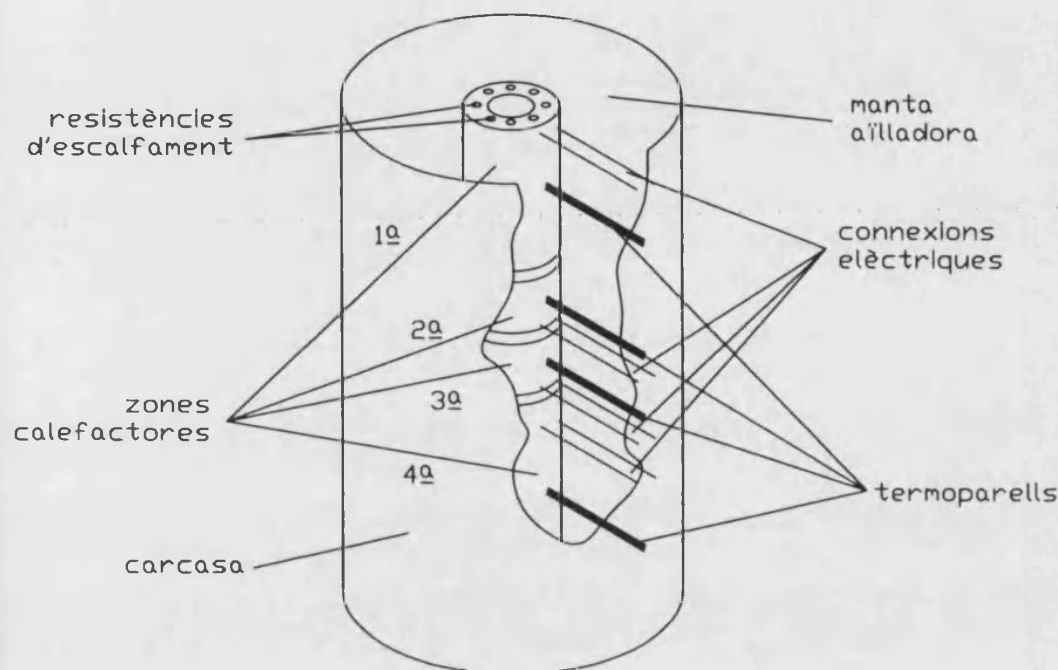


Figura 1.7 Esquema d'un forn Bridgman de quatre zones

1.3.1.2 Forn de Bridgman

Els perfils de temperatura que requereix un creixement pel mètode de Bridgman obliguen a una configuració del forn un poc més complexa que en el cas THM. En el nostre cas s'ha fet ús d'una configuració vertical de quatre zones, l'esquema del qual es mostra a la figura 1.7

Els elements calefactores van situats dins d'una carcasa cilíndrica, i separats entre si per material aïllador. L'espai interior entre els calefactores i la carcasa va plena de manta d'alúmina comercial. El forat interior va tapat del mateix material per tal d'evitar pèrdues i efectes "ximeneia" que pogueren provocar inestabilitats tèrmiques durant el creixement.

1.3.1.3 Forn de síntesi

Dues són les funcions principals que ha de poder complir un forn de síntesi. La primera d'elles és, òbviament, la de permetre la síntesi de materials al seu interior. Però a més, els forns anomenats de síntesi solen ser utilitzats sovint per a la realització de processos tèrmics, amb o sense pressió controlada, de mostres de cristalls ja crescuts.

Per la naturalesa dels processos que es duen a terme en els forns de

síntesi, aquestos solen constar d'una o dues zones, que donen perfils plans en tot el forn, o en cada una de les regions. En el cas que vulguem tindre una zona freda per al refredament del material sintetitzat, o necessitem dues temperatures diferents per a controlar la pressió de vapor d'un dels constituents en un procés tèrmic, ens seran molt útils les dues zones.

La configuració dels forns de síntesi és molt pareguda a la dels utilitzats per als creixements Bridgman (Fig. 1.7), però amb un nombre menor de zones, típicament, una o dues. El que es va utilitzar en aquest treball és de dues zones, i està muntat sobre un suport que permet de disposar-lo tant horitzontalment com vertical. La zona útil del forn és un cilindre de 50 cm de llarg i 4 cm de diàmetre, la qual cosa facilita el seu ús per a una gran varietat de tamanys d'ampolla. Les zones calefactores estan formades per resistències arrollades de KANTHAL A1 muntades sobre suports cilíndrics de material ceràmic. L'alta resistivitat del KHANTAL A1 (de l'ordre de $1.5 \Omega \text{ cm}$), unit amb el baix contingut de Fe_2O_3 en l'alúmina del material ceràmic li confereixen al forn la possibilitat d'assolir temperatures relativament altes (de l'ordre de 1200°C) amb una configuració simple.

1.3.1.4 Control de temperatura

Per a crear un gradient de temperatura, cal regular independentment la potència subministrada a cada zona del forn. El sistema utilitzat per a complir aquesta funció és la combinació d'un controlador/programador Eurotherm (s'ha fet ús dels models 903 i 818P) i un tiristor Eurotherm, serie Eurocube (model 425A). A la figura 1.8 es mostra un esquema elèctric de la configuració típica de la seua connexió.

Les mesures de temperatura per a la regulació i el calibratge són realitzades per termoparells de tipus S (platí-platí/rodi 10%) i termoparells de tipus K (níquel/crom-níquel/alumini). El rang de temperatures dels termoparells tipus S és des de -50°C fins a 1767°C , mentre que els de tipus K treballen des de -270°C fins a 1372°C .

1.3.1.5 Sistema de desplaçament

Per a desplaçar les ampolles a través dels perfils de temperatura dels forns s'ha utilitzat un sistema, dissenyat i construït al laboratori, que combina un motor pas a pas Crouzet i un reductor. La velocitat de desplaçament es pot variar segons les necessitats de l'experiment mitjançant un potenciómetre que fixa la freqüència d'un oscil·lador que controla la

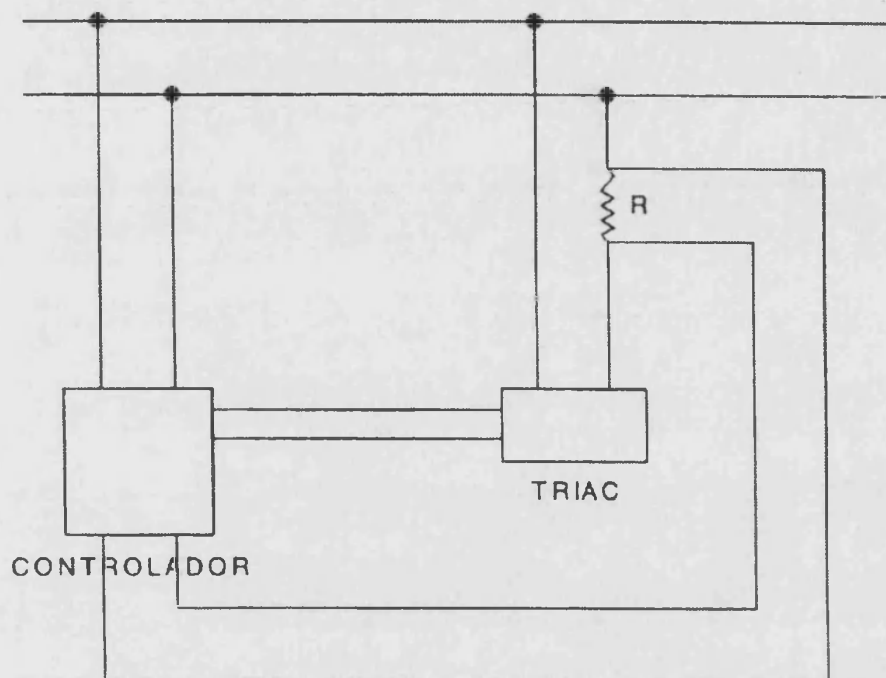


Figura 1.8 Esquema del control de temperatura

velocitat del motor. Podem veure'n un esquema a la figura 1.9. En ella es destaca el motor (1), el reductor (2), i l'electrònica de control de la velocitat (3). També pot observar-se el sistema d'eixos que produeixen el desplaçament.

1.3.1.6 Sistema de buit

L'element principal del dispositiu per a generar el buit a les ampolles ha estat una bomba de paletes Edwards 8-Two Stage. A aquesta bomba li anava acoblada una etapa difusora d'oli, que permetia de fer un buit secundari fins a 10^{-6} Torr. El conjunt es completava amb un sistema de vàlvules i conduccions per tal d'aprofitar la mateixa bomba per a les dues tasques principals que requerien buit: el grafitatge de les ampolles, en horitzontal, i la seua càrrega i tancament al buit, en vertical.

1.3.2 Preparació de les ampolles

Mentre no s'haja indicat res, en tots els processos de creixement s'han utilitzat ampolles de quars (SiO_2). Les temperatures no extremadament elevades han permès d'usar aquest material que és asequible en preu,

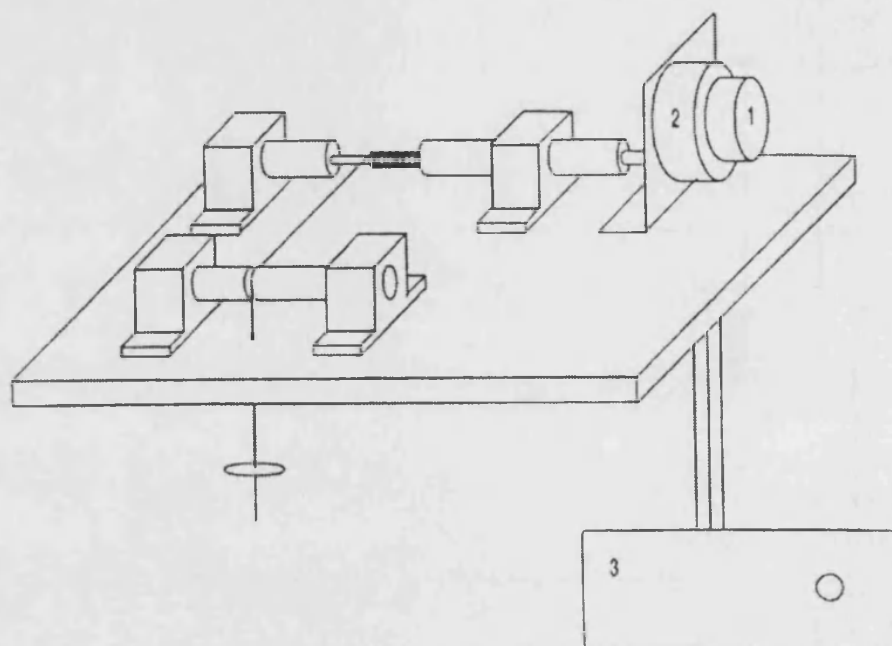


Figura 1.9 Esquema del sistema de desplaçament de l'ampolla

fàcil de treballar i amb un comportament molt noble en els processos de creixement. La naturalesa dels mètodes de creixement utilitzats han facilitat que la pressió de vapor a l'interior de les ampolles no fos desproporcionada. Així, les dimensions típiques de les ampolles utilitzades foren uns 12 cm de llargada, un diàmetre interior de 10 a 15 mm i un gruix de parets entre 1 i 2 mm, depenent del cas.

Abans de ser utilitzades, les ampolles varen ser sotmeses a dos processos consecutius, un de neteja, i un de grafitatge.

1.3.2.1 Procés de neteja de les ampolles

El procés de neteja habitual, aplicat a totes i cadascuna de les ampolles utilitzades en aquest treball constava dels següents passos:

1. 10 rentades amb aigua desionitzada
2. 1 rentada amb metanol
3. 1/2 hora amb una dissolució (1:1:1) de tricloretilé, acetona i metanol.

4. 10 rentades amb aigua desionitzada
5. 12 hores amb *aqua regia* (dissolució (1:3) d'àcid nítric i àcid clorhídric).
6. 10 rentades amb aigua desionitzada
7. 1 rentada amb metanol
8. 1/2 hora amb una dissolució al 10% d'àcid fluorhídric amb aigua desionitzada.
9. 10 rentades amb aigua desionitzada
10. 1 rentada amb metanol

1.3.2.2 Procés de grafitatge de les ampolles

Per al grafitatge de les ampolles es va utilitzar un sistema que permetia de fer el buit en les ampolles mentre que es mantenien a una temperatura d'uns 1000°C. Després d'unes 24 hores en aquestes condicions, s'introduïa una pressió controlada (d'uns 300 mbar) de metà. Després d'una mitja hora, la temperatura havia fet que les molècules de metà s'haveren trencat, tot dipositant-se el carboni resultant sobre les parets de quars de l'ampolla, formant una capa de grafit. Una vegada fet açò, es procedia a tornar a fer el buit, per tal d'extraure el gas excedent. Quan l'ampolla es refredava, ja estava a punt per a ser carregada.

1.3.3 Descripció dels materials elementals utilitzats

Per tal de preparar qualsevol material semiconductor, és absolutament necessari començar amb elements de molt alta puresa. Normalment, una puresa de 6N a 7N és suficient per a la preparació de cristalls de bona qualitat. Els materials espectralment purs que poden obtenir-se comercialment estan, en ocasions, oxidats, fins a un grau que fa inviable el seu ús sense processos posteriors. És per això que dediquem aquest petit apartat a descriure els mètodes de purificació típics que se solen aplicar als elements que formen els compostos que es consideren en aquest treball.

Hg El mercuri pot ser purificat a un nivell de 9N mitjançant una doble o triple destil·lació en buit en tubs de quars.

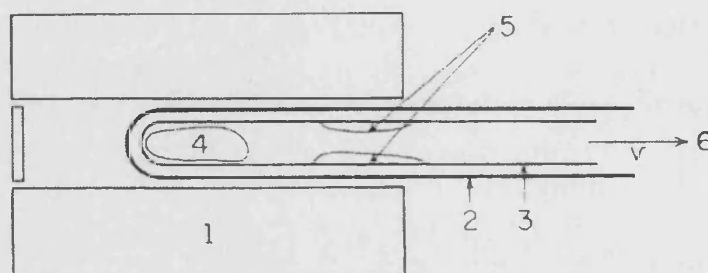


Figura 1.10 Esquema del dispositiu utilitzat en el procés de sublimació del manganés.

Te El telur és normalment destil·lat en buit dues vegades, seguit d'un procés de refinat zonal per a assolir la puresa desitjada.

Se S'aplica el mateix procés que en el cas del telur.

Mn El manganés constitueix un cas especial. El material que es pot obtenir comercialment es troba normalment en la forma γ -Mn, preparat electrolíticament. Aquesta fase, si bé presenta una puresa nominal de 99.99, no pot ser utilitzada directament perquè s'oxida molt ràpidament. Si bé pot eliminar-se la capa d'òxid amb un bany químic (normalment HNO_3), el material resultant s'oxida tan de pressa que és impossible carregar l'ampolla amb el manganés net abans que s'oxide de nou.

Encara que hi ha d'altres, la millor manera de purificar el manganés és la sublimació. Aquesta tècnica no només evita el problema del MnO , sinó que a més converteix la fase γ -Mn en la α -Mn, que és molt més resistent a l'oxidació [5].

Un esquema simple per a procedir a la sublimació del manganés es mostra a la figura 1.10. En el esquema es poden distingir les següents parts: (1) forn; (2) tub ceràmic extern; (3) tub ceràmic interior; (4) manganés abans de la sublimació; (5) manganés després de la sublimació; i (6) eixida al sistema de buit. Dos tubs ceràmics són col·locats concèntricament en un forn, amb troços de manganés situats al tub interior, a la temperatura més alta (marcat amb un 4 en el dibuix). La sublimació es produeix en buit dinàmic, i a una temperatura d'uns 1000°C . Després de la sublimació, el manganés pur s'arregla en les parets (5 en la figura), i només la pols del MnO roman a la zona calenta.

1.3.4 Càlcul de les quantitats de materials

1.3.4.1 Mètode de Bridgman: $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ye}$; Ye= Te, Se

La primera cosa que haurem de fer serà decidir la quantitat de material que volem obtenir. Per a això, si disposem d'una ampolla amb un diàmetre interior D , i es pretén aconseguir un lingot de longitud L , haurem de considerar un volum:

$$V = L\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \quad (1.23)$$

Per tal d'estimar la massa que correspon a aquest volum, farem la consideració de que la densitat del compost ternari, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ye}$, varia linealment amb x , i que l'extrem $x = 1$ es correspon amb la fase cúbica de MnYe . Per fer els càlculs hem pres:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{HgTe}} &= 8.08 \text{ gcm}^{-3} & ; & \quad \rho_{\text{MnTe}}^{\text{cub}} = 6.12 \text{ gcm}^{-3} \\ &\rightarrow \rho_{\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}} = 8.08 - 1.96 \text{ gcm}^{-3} \\ \rho_{\text{HgSe}} &= 8.25 \text{ gcm}^{-3} & ; & \quad \rho_{\text{MnSe}}^{\text{cub}} = 5.95 \text{ gcm}^{-3} \\ &\rightarrow \rho_{\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}} = 8.25 - 2.30 \text{ gcm}^{-3} \end{aligned}$$

Així, la massa total necessària serà:

$$m_T = V \rho_{\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ye}} \quad (1.24)$$

Com que en la majoria dels creixements assajats els constituents han estat HgYe , més les quantitats de Mn i Ye necessàries per a completar l'estequirmetria, és convenient escriure que, en massa:

$$m(\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ye}) = m(\text{Hg}_{1-x}\text{Ye}_{1-x}) + m(\text{Mn}_x) + m(\text{Ye}_x) \quad (1.25)$$

Amb tot, les masses de materials que haurem de preparar vindran donades per:

$$m_{\text{HgYe}} = (1-x) \frac{M_{\text{HgYe}}}{M_{\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ye}}} \quad (1.26)$$

$$m_{\text{Mn}} = x \frac{M_{\text{Mn}}}{M_{\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ye}}} \quad (1.27)$$

$$m_{\text{Ye}} = x \frac{M_{\text{Ye}}}{M_{\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ye}}} \quad (1.28)$$

tot sabent que: $M(\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ye}) = (1-x)M_{\text{Hg}} + xM_{\text{Mn}} + M_{\text{Ye}}$, i que:

$$\begin{aligned} M_{\text{HgTe}} &= 328.19 & M_{\text{Te}} &= 127.6 & M_{\text{Mn}} &= 54.938 \\ M_{\text{HgSe}} &= 279.55 & M_{\text{Se}} &= 78.96 & M_{\text{Hg}} &= 200.59 \end{aligned}$$

1.3.4.2 Mètode THM

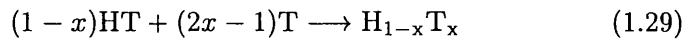
Es desenvolupa en aquest apartat una forma general de calcular les masses dels components que s'han d'usar per a créixer un compost que anomenarem HT a partir d'una barreja dels compostos H i T, amb T actuant com a dissolvent.

M_{H} , M_{T} i M_{HT} seran les masses atòmiques de H i T, i molecular de HT, mentre que ρ_{H} , ρ_{T} i ρ_{HT} seran llurs respectives densitats en g/cm^3 .

Càlcul de les masses μ_{T} , m_{H} i m_{T}

Massa de dissolvent inicial, μ_{T}

A l'equilibri termodinàmic, la reacció química segueix la llei:



on x és la fracció molar de T dins de la dissolució a la temperatura de creixement fixada; el seu valor s'obté a partir del diagrama de fases del compost HT. Considerarem que el volum de la dissolució és la suma del dissolvent i del solut:

$$V_{\text{Z}} = V_{\text{T}} + V_{\text{HT}} \quad (1.30)$$

i suposarem que V_{Z} roman constant durant tot el procés.

$$V_{\text{T}} = \frac{\mu_{\text{T}}}{\rho_{\text{T}}} \quad (1.31)$$

$$V_{\text{HT}} = \frac{\mu_{\text{HT}}}{\rho_{\text{T}}} = \frac{1-x}{2x-1} \frac{\mu_{\text{T}}}{\rho_{\text{T}}} \frac{M_{\text{HT}}}{M_{\text{T}}} \quad (1.32)$$

Així obtenim el valor del volum de la dissolució:

$$V_{\text{Z}} = \mu_{\text{T}} \left[\frac{1}{\rho_{\text{T}}} + \frac{1-x}{2x-1} \frac{1}{\rho_{\text{HT}}} \frac{M_{\text{HT}}}{M_{\text{T}}} \right] \quad (1.33)$$

El volum de la dissolució es considerarà igual al volum intern de l'ampolla situat a l'interior d'anell escalfador (d'altura h) del forn, per

tal d'obtenir una interfase plana. Aquesta hipòtesi de treball es coneix amb el nom de *model escaló*.

Si D és el diàmetre de l'ampolla:

$$V_Z = \pi \frac{D^2}{4} h \quad (1.34)$$

amb tot, s'obté:

$$\mu_T = \frac{1}{4} \frac{\pi D^2 h}{\left[\frac{1}{\rho_T} + \frac{1-x}{2x-1} \frac{1}{\rho_{HT}} \frac{M_{HT}}{M_T} \right]} \quad (1.35)$$

Masses m_H i m_T dels constituents del material font

El compost HT s'obté a partir de la reacció estequiomètrica següent:



a més,

$$\frac{m_H}{M_H} = \frac{m_T}{M_T} = \frac{m_{HT}}{M_{HT}} \quad (1.37)$$

Si L és la longitud final del lingot, de la relació anterior s'infereix:

$$\begin{cases} m_T = \frac{M_T}{M_H} m_H \\ m_H = \frac{M_H}{M_{HT}} \rho_{HT} \pi \frac{D^2}{4} L \end{cases} \quad (1.38)$$

finalment s'obté:

$$\begin{cases} m_T = \frac{M_T}{M_{HT}} \rho_{HT} \pi \frac{D^2}{4} L \\ m_H = \frac{M_H}{M_{HT}} \rho_{HT} \pi \frac{D^2}{4} L \end{cases} \quad (1.39)$$

En definitiva, els paràmetres que s'hauran de fixar a l'hora de fer un creixement seran la temperatura de creixement, l'amplada de la zona dissolvent (h), el diàmetre de l'ampolla (D) i la longitud final del lingot (L).



Summary

As explained at the introduction, problems related to the bulk growth of mercury based diluted magnetic semiconductors from the family II-Mn-VI can be summarized as follows:

- Separation between *liquidus* and *solidus* lines of such compounds produces important segregation effects when grown from the melt.
- Mercury, in elemental form, produces a high vapor pressure. Then, very special care has to be taken into account when high temperatures are achieved during growth.
- The mercury vapor pressure can induce an important concentration of mercury vacancies. Subsequent thermal annealing processes have to be applied if we want to get good electrical parameters.
- High temperatures favors the manganese to attack the quartz walls of the ampoule, even graphitized, becoming new sources for parasites nucleations. In addition, it's very difficult to manage elemental manganese because its ease to oxidize.

Only the first of the problems is not directly related to temperature. Then, it seems easy to conclude that any growth technique applied to mercury based II-Mn-VI DMS has to take into account these handicaps, mainly those of them related to the high temperatures involved in growth methods from the melt.

In this first chapter, we have introduced the different methods that can be used in the growth of bulk semiconductors. A comparative analysis has been performed between the most important: Bridgman and THM. CTHM has been introduced at this point, too.

In addition, some considerations about segregation coefficients were presented.

Finally, a detailed description of our experimental systems was given. Furnaces, temperature control devices, materials, ... were depicted in order to offer a clear image of the landscape where the growths have taken place.

Capítol 2

Creixement cristal·lí: $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ i binaris relacionats

Al capítol anterior s'ha tractat de presentar tots aquells aspectes que han de ser considerats en plantejar-se el creixement cristal·lí de quasi qualsevol material. Evidentment, s'han remarcat aquells que ens importen, és a dir, els que estan directament relacionats amb el creixement dels semiconductors semimagnètics $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ i $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ i dels binaris que guarden relació. En aquest capítol, es posaran en pràctica totes eixes consideracions a l'hora de destriar el mètode de creixement i les condicions més adients per a cadascun dels casos.

Encara que es farà una descripció detallada en cada cas, convé plantejar a l'inici quines seran les dificultats a l'hora de créixer cristalls de qualitat d'aquests dos composts.

Tots dos materials són ternaris, i ja hem adelantat que el seu diagrama de fases presenta una gran separació entre les línies *solidus-liquidus* (només cal observar les figures 2.13 i 2.18). Tal i com s'ha explicat a la secció 1.2.1, aquest fet provocarà un efecte de segregació, principalment en la direcció de creixement, que tindrà com a conseqüència una marcada inhomogenitat dels lingots crescuts.

Hi ha més coses comunes entre aquests materials. Tant el mercuri com el manganés formen part de la seua composició. Aquests dos elements presenten problemes, de naturalesa distinta, quan se'ls somet a altes temperatures. En el cas del mercuri, la dificultat ve originada per les altes pressions que assoleix quan s'escalfa. Aquest fet és, a banda

de molt perillós, font de dificultats durant el creixement, ja que l'aparició d'efectes convectius provoca importants inhomogenitats i una gran quantitat de vacants de mercuri en el material obtés. Els problemes amb el manganés radiquen en l'alta activitat química que presenta aquest element, tant més importants quan major siga la temperatura. El seu alt punt de fusió, i el dels seus composts, obliga a fer ús d'altres temperatures, la qual cosa provoca que tant el manganés com els seus composts ataquen les parets de quars de l'ampolla, encara que estiguen grafitades, si se'ls exposa al contacte durant el temps suficient.

Un altre inconvenient, també relacionat amb el manganés, és la facilitat amb què s'oxida quan es troba en forma elemental. Aquest fet ja ha estat descrit a la secció 1.3.3, on es presentava també una possible solució, que és sotmetre'l a sublimació.

I no per ser el darrer presentat és menys important, l'aparició de fases diferents a l'esperada durant un creixement. En el cas que un material presente en el seu diagrama diferents fases dels composts dels elements constituents, caldrà anar amb molta cura a l'hora de seleccionar tant el mètode com les condicions físiques si es pretén tindre èxit en el seu creixement.

Una vegada posats de manifest els inconvenients que anem a trobar, i ja coneguts els avantatges i desavantatges de cadascun dels mètodes de creixement cristallí en volum, abordarem en aquest capítol el creixement dels materials considerats. La forma de fer-ho serà aquella en què, en la mesura que siga possible, es reduisquen els efectes esmentats en aquest apartat.

2.1 HgTe

El HgTe, de la mateixa forma que el HgSe, no pot ser considerat com un semiconductor de la manera en què els entenem. El fet que el seu gap a temperatura ambient siga lleugerament negatiu [14] fa que siga considerat com a *semimetall*. És un compost de la família $A^{II}B^{VI}$, les propietats físiques del qual han sigut objecte de un bon grapat d'estudis [14, 15]. Si bé la seua aplicació pràctica no és directa, el HgTe és un dels components del ternari HgCdTe, un material àmpliament desenvolupat per a la detecció de l'infraroig [5]. Açò fa que aquest material siga un dels primers candidats per a servir, o bé de substrate, o bé d'interfase per al creixement del HgCdTe en forma epitaxial.

Tanmateix, el nostre interès en aquest material és ben distint. Com

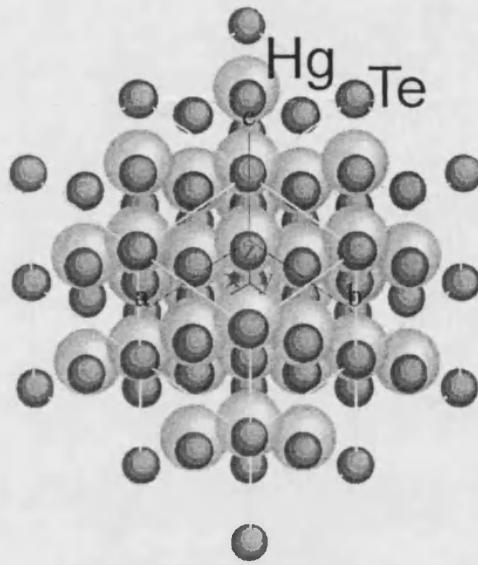


Figura 2.1 Esquema de l'estructura cúbica (fcc) del HgTe

es tractarà de transmetre al llarg de tota la part d'aquesta tesi dedicada al creixement cristallí, un dels nostres objectius serà reduir, en la mesura que es pugui, els inconvenients que presenta el creixement dels semiconductors semimagnètics $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ i $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. Un d'ells, tal i com s'ha adelantat a la introducció d'aquest capítol, és l'alta pressió de vapor de mercuri que podem trobar a la temperatura a la que fon el ternari. Una forma d'evitar-ho serà utilitzar com a constituents del creixement els binaris base de mercuri, és a dir, HgTe i HgSe. En aquest apartat es presenta el creixement del HgTe.

2.1.1 Característiques del material

Quasi tots els composts $\text{A}^{\text{II}} - \text{B}^{\text{VI}}$ cristallitzen en l'estructura zinc-blenda o wurtzita. Concretament, ambdós HgTe i HgSe ho fan en la fase cúbica (ZnS), un esquema de la qual es mostra a la figura 2.1.

El HgTe és classificat com un semimetall, amb gap negatiu. A la taula 2.1 es resumeixen els principals paràmetres físics del HgTe.

A la figura 2.2 podem veure el diagrama de fases del HgTe. Tal com es pot observar, només presenta una fase que no és altra que la ja coneguda cúbica del HgTe. Un altre fet indicatiu és que la temperatura de fusió del compost estequiomètric és de 670°C , mentre que si ens desplaçem cap a la regió rica en tel·luri, aquesta temperatura baixa fins a 411°C .

paràmetre	valor	referència
temperatura de fusió (T_f [°C])	670	[15]
grup cristal·logràfic	$T_d^2 - F\bar{4}3m$	[14]
paràmetre de xarxa (a [Å])	6.46	[14]
densitat (ρ [g/cm ³])	8.070	[14]
long. d'enllaç (Hg-Te) ($\ell_{\text{Hg-Te}}$ [Å])	2.797	[15]
enrg. d'enllaç (Hg-Te) ($E_{\text{Hg-Te}}$ [eV])	-2.85	[15]
ΔH_{298} [kcal mol ⁻¹]	-7.6	[16]
ΔS_{298} [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]	27.0	[16]
C_p [cal K ⁻¹ mol ⁻¹] (298-900 K)	$12.45 + 2.17 \cdot 10^{-3} T$	[16]
mòd. compres. (a 300 K) (B [N m ⁻²])	$4.76 \cdot 10^{10}$	[15]
coef. expansió lin. tèrm. (α [K ⁻¹])	$4 \cdot 10^{-6}$	[15]
ionicitat (ϕ)	0.75	[15]
duresa de Vickers (H_V [Kg mm ⁻²])	20.45	[15]
permitivitat dielèctrica (ϵ)	$\epsilon(0) = 21.0$ $\epsilon(\infty) = 15.2$	[14]
energia del <i>gap</i> (E_g [eV])	-0.3025 at 4.4 K -0.141 at 300 K	[14]
m [m_0]	$m_n = 0.03$ $m_p = 0.42$	[14]
mobil. de Hall (μ_H [cm ² /Vs])	$\mu_n = 35$ at 300 K $\mu_n = 800$ at 4.2 K	[14]

Taula 2.1 Algunes propietats físiques del HgTe

2.1.2 Estat del problema

El telurur de mercuri ha sigut preparat per moltes formes diferents. Un mètode clàssic consisteix a pujar la temperatura de una barreja d'ambdós elements, mercuri i telur, en proporció estequiomètrica, fins a una temperatura lleugerament superior que el punt de fusió ($\cong 670^\circ$) del compost (referència en [19]). La pressió de mercuri produïda és notable (sobre 50 atm a 700°C). Aquestes altes temperatures fan de la preparació una operació delicada que requereix de l'ús d'ampolles amb parets molt gruixudes. A més, el procés anterior ha de ser generalment seguit per una posterior purificació mitjançant el pas horitzontal o vertical d'una zona fosa, si es desitja un nivell de puresa elevat.

El telurur de mercuri també ha sigut preparat a partir de la fase gasosa (referència en [19]). A més s'han usat mètodes de recristal·lització sobre dissolucions no estequiomètriques dels elements, ja siga amb mercuri o amb telur excedentari (referències en [19]). La puresa dels cristalls resultants ha resultat ser bona, si bé el tamany dels cristalls

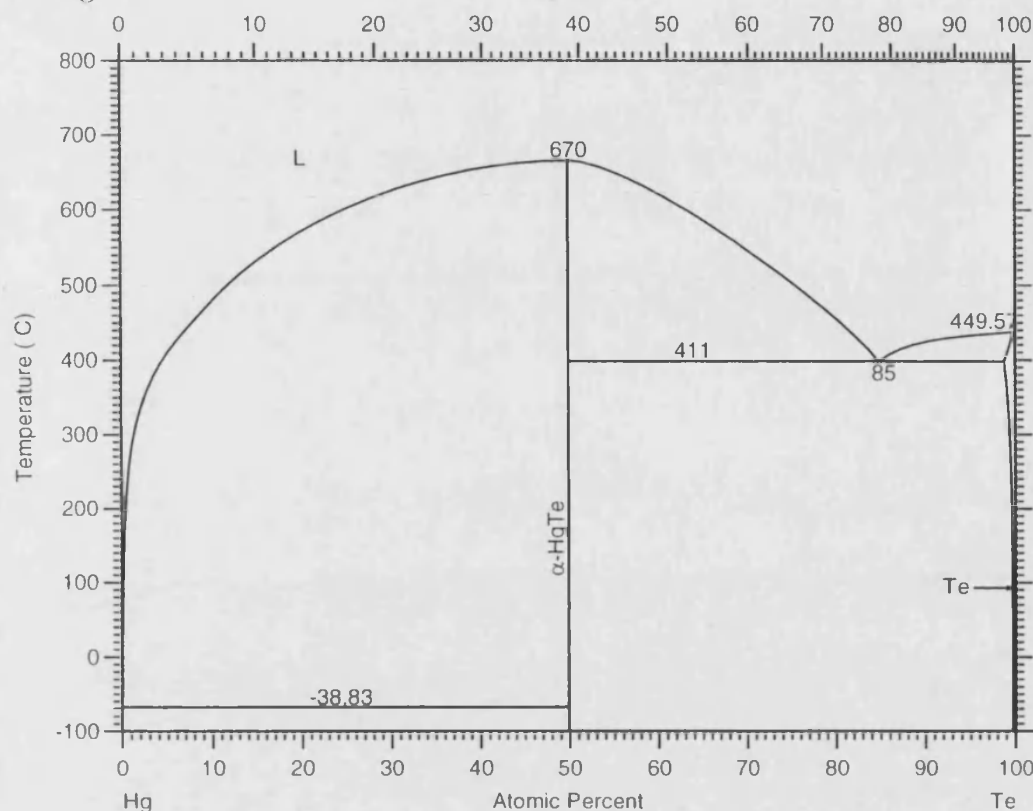


Figura 2.2 Diagrama de fases temperatura–composició del HgTe [3]

resultants no ha sigut sempre satisfactori.

En el present treball s'ha utilitzat el mètode CTHM per a produir grans cristalls de HgTe d'alta puresa.

2.1.3 Creixement cristal·lí

Aquest mètode va ser presentat per primera volta per a aquest material per R. Triboulet i col·laboradors [19]. Es tracta d'una modificació, adaptada al nostre cas, del ben conegut THM, ja extensament aplicat a d'altres compostos de la família $A^{II}B^{VI}$ com ara CdTe i ZnTe (referències en [19]). Com ja s'ha explicat, en aquesta tècnica, una zona dissolvent líquida recorre el llarg del material sòlid que fa de font, pel desplaçament de la càrrega respecte del forn. En el cas dels telururs, el dissolvent usat és el propi telur.

El material font usat en un procés THM és, generalment, un lingot presintetitzat. En el cas que algun dels components elementals tinga una pressió de vapor elevada, el procés de síntesis ha de ser dut a terme en sistemes preparats per a aquesta alta pressió, i s'ha d'anar en molta cura ja que un escalfament massa ràpid pot provocar reaccions exotèrmiques

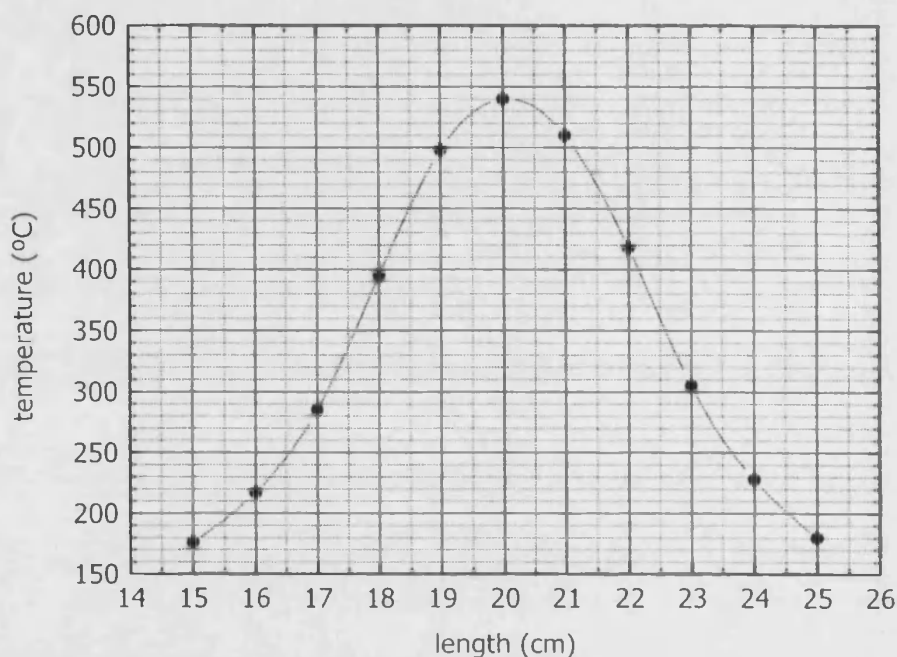


Figura 2.3 Perfil axial de temperatura del forn THM per al creixement del HgTe

molt perilloses.

En el nostre cas partirem dels elements: una barreja, en proporcions estequiomètriques, de telur fragmentat i en pols, i mercuri. El pas d'una zona de telur líquid a través de la càrrega, a temperatures lleugerament superior a 500°C indueix, simultàniament, una síntesi fraccionada del HgTe, dissolt en una proporció d'un 25%, aproximadament, en la zona dissolvent, i la seua progressiva cristallització. El forn usat, les característiques del qual són fonamentals per a obtenir bons resultats, està descrit a l'apartat 1.3.1.1. Aquest forn va ser dissenyat per a aquest tipus de creixement. Se'l va dotar d'un gradient molt abrupte (Fig. 2.3) per tal millorar la qualitat cristal·lina del material crescut.

En concret, les condicions utilitzades per al creixement varen ser les mateixes que les descrites a [15]. La zona flotant es va decidir que fóra de $h = 1.5$ cm, segons la nomenclatura de 1.3.4.2, i que el punt de creixement, tot observant el diagrama de fases (2.2), fos $x = 0.75$ i $T = 520^{\circ}\text{C}$. Si ens fixem en la figura 2.3, es veu que el perfil del forn THM és consistent amb la decisió anterior. La massa total de material carregat va ser d'uns 140 g.

Degut a les temperatures en joc, bastant baixes, la pressió de mercuri és limitada, i l'operació pot ser realitzada en ampolles comunes, amb parets relativament primes. En el nostre cas, 15 mm de diàmetre interior, i parets d'1.5 mm.

2.2 HgSe

Tal com hem explicat per al HgTe, el HgSe tampoc pot ser considerat com a semiconductor, sinó que el seu gap negatiu li confereix un caràcter *semimetàl·lic*, encara que aquesta afirmació encara és motiu de controvèrsia [20, 21, 22]. Aquest fet fa que, si bé aquest material no té aplicacions tecnològiques immediates com a semiconductor, encara en l'actualitat hi ha un debat obert sobre el seu comportament.

El nostre interès per aquest material és doble. Per una part, volem créixer-lo per tal que actue com a constituent per al creixement del semimagnètic $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. D'altra banda, volem assajar l'aplicació del CTHM.

2.2.1 Característiques del material

L'estructura cristal·lina del HgSe és idèntica a la del HgTe (Fig. 2.1), ja comentada, amb petites diferències quantitatives en el valor del paràmetre de xarxa. La disposició atòmica és la mateixa si substituïm els telurs per selenis. Respecte de la resta de característiques d'aquest binari, a la taula 2.2 es descriuen les principals.

A la figura 2.4 mostrem el diagrama de fases del HgSe. Com pot observar-se ràpidament, és bastant més complex que el del HgTe, la qual cosa complicarà el seu creixement.

2.2.2 Estat del problema

L'estassa aplicació tecnològica d'aquest material ha fet que l'estudi del seu creixement en volum haja sigut poc abordat. Tanmateix, el reavifament de la discussió sobre la seua semimetllicitat [20, 21, 22], junt amb la seua participació com a constituent d'alguns dels semiconductors semimagnètics, com ara el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, o el seu ús com a material per contactes elèctrics en semiconductors com el ZnSe han fet que aquest compost torne a ser una matèria d'estudi.

Els primers treballs sobre el creixement del HgSe es remonten a la primera revisió bibliogràfica que va fer Harman allà pel 1967 (referències

paràmetre	valor	referència
temperatura de fusió (T_f [$^{\circ}\text{C}$])	779	[14]
grup cristal·logràfic	$T_d^2 - F\bar{4}3m$	[14]
paràmetre de xarxa (a [\AA])	6.085	[14]
densitat (ρ [g/cm^3])	8.25	[14]
long. d'enllaç (Hg-Se) ($\ell_{\text{Hg-Se}}$ [\AA])	2.634	[5]
ΔH_{298} [kcal mol^{-1}]	-10.4	[16]
ΔS_{298} [$\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]	24.1	[16]
C_p [$\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$] (298-1000 K)	$11.70 + 3.77 \cdot 10^{-3} T$	[16]
permitivitat dielèctrica (ϵ)	$\epsilon(0) = 25.6$	[14]
	$\epsilon(\infty) = 12$	
energia del gap (E_g [eV])	-0.205 at 80 K	[14]
	-0.061 at 300 K	
$m[m_0]$	m_n dependent on n	[14]
	$m_p = 0.78$	
mobilitat de Hall (μ_H [cm^2/Vs])	$\mu_n \cong 1.5$	[14]

Taula 2.2 Algunes propietats físiques del HgSe

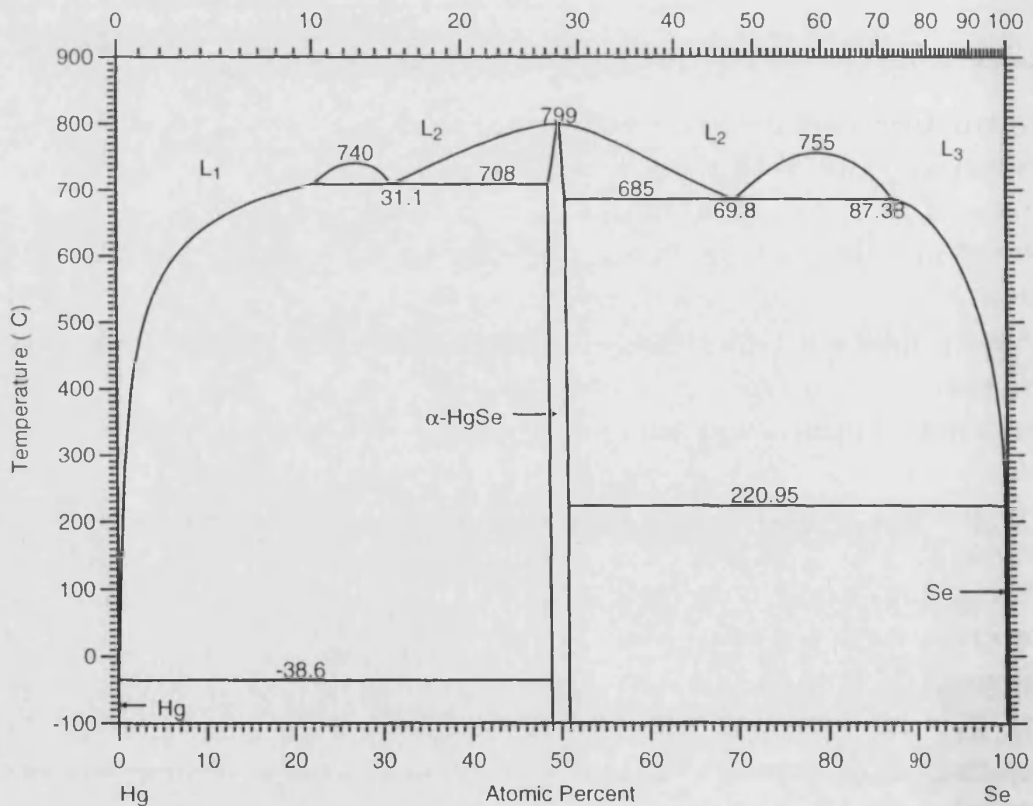


Figura 2.4 Diagrama de fases temperatura-composició del HgSe [4]

en [23]). Com quasi sempre, el mètode de Bridgman ha estat el que més s'ha utilitzat. El mateix Harman (referències en [23]) ja va créixer grans cristalls amb aquest mètode a l'any 1969. El 1986, 17 anys després, encara s'utilitza aquest mètode [24]. Pel que fa al creixement a partir de la fase vapor, també s'ha aplicat al HgSe (referències en [23]), amb el que s'han conseguit cristalls de l'ordre d'1 cm de llargada i uns pocs mm² de secció. Després, Whitsett i Nelson [23] varen fer ús d'una zona mòlta que recorre horitzontalment un lingot d'HgSe prèviament sintetitzat. Amb aquesta tècnica s'aconsegueixen lingots de vora 20 cm de llarg per 1.3 cm² de secció.

Encara que la temperatura a la que es produeix la reacció dels elements no és molt elevada (420°C–700°C) la pressió de vapor de mercuri que apareix (quasi 50 atm) obliga a l'ús d'ampolles molt gruixudes, amb comptadors de pressió externs per tal de garantir la seguretat. Concretament, Whitsett i Nelson [23] utilitzaren ampolles de 3 mm de paret en el seu procés de síntesi al temps que varen emprar diversos dies en el procés d'escalfament durant la primera reacció dels elements. Si es considera la temperatura de fusió del HgSe en lloc de la de la reacció, la pressió puja fins a 120 atm [23]. Cal afegir també que, al igual que en el cas del HgTe, la precaució que s'ha de tenir en preparar el HgSe obliga a afegir un excés de seleni en el procés de síntesi, per tal de reduir al màxim les possibilitats de què, en pujar la temperatura per a procedir a la fusió, romanga res de mercuri per reaccionar i es produïska una explosió. Aquesta previsió provoca desviacions en l'estequiometria cap l'excés de seleni, agreugats per la propensió natural cap a la manca de mercuri per la seua pròpia pressió de vapor.

En aquesta memòria es detalla l'aplicació, per primera vegada, del CTHM al creixement del HgSe. Amb aquesta tècnica es pretén créixer cristalls d'una alta qualitat i una alta puresa, tot evitant els problemes plantejats.

2.2.3 Creixement cristal·lí

Com s'ha detallat a la secció anterior, diversos són els mètodes que s'han utilitzat per al creixement en volum del HgSe. Pel que fa a la nostra contribució, tot seguint la idea principal d'aquest treball, que és l'aplicació, en la mesura del possible, de tècniques de baixa temperatura, presentem el creixement del HgSe pel mètode CTHM. Els detalls tècnics d'aquest mètode ja han segut detallats a la secció corresponent. Tot seguit anem a donar les dades concretes que varen ser considerades.

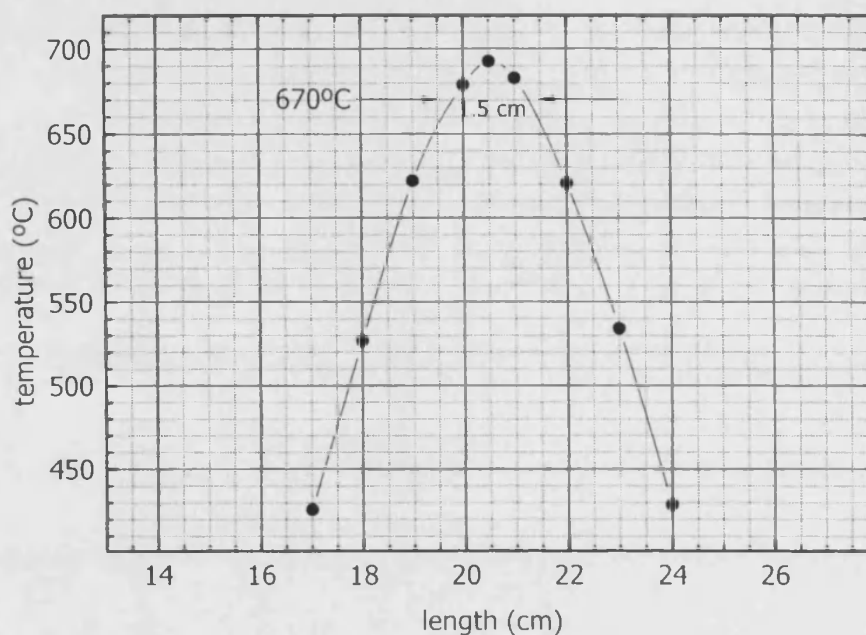


Figura 2.5 Perfil axial de temperatura del forn THM per al creixement del HgSe

Es va fer ús d'ampolles de quars de 15 mm de radi interior i 2 mm de paret. Com habitualment, l'ampolla va ser netejada amb el procés descrit i posteriorment grafitada. Preparada d'aquesta forma, l'ampolla va ser carregada amb una quantitat de seleni tal que la zona solvent resultant, tal i com descriu l'equació, fos d'1.5 cm. Aquesta quantitat fou de 9.6 g. Com en el cas del HgTe, tant l'amplada de la zona dissolvent, com la quantitat de seleni, s'han determinat després considerar el punt del diagrama de fases al que es produirà el creixement que, en aquest cas, serà $x = 0.90$ i $T = 670^\circ\text{C}$. Amb aquesta càrrega l'ampolla va ser col·locada en el sistema de buit i evaquada fins a un valor de 10^{-6} . A continuació, es va establir una pressió d'argon de 400 mbar, per tal que el seleni no bollira a l'hora de fondre'l. Sota aquesta pressió, el seleni va ser sotmés a un escalfament amb un bufador de butà i oxigen, fins a què el seleni va ser fos, i posteriorment solidificat. El seleni així preparat presentava una superfície plana i horitzontal, imprescindible per a que el posterior creixement CTHM tinguera èxit. Tot seguit, es va extraure l'ampolla del sistema de buit i carregada amb quantitats estequiomètriques de Hg i Se. Els valors foren: $m_{\text{Hg}} = 50.228$ g i $m_{\text{Se}} =$

19.772 g. Es va suspendre un tap a l'ampolla i va ser col·locada al sistema de buit on es va procedir al procés d'evacuació i posterior setgellament. Una vegada acabats tots els passos de preparació, es va situar l'ampolla, penjada amb un fil flexible i incombustible, al si d'un forn THM. La temperatura del forn va ser programada per a que pujara, amb una velocitat de $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fins a assolir el perfil que es mostra a la figura 2.5. Després d'açò, es va posar en marxa el motor de baixada de l'ampolla amb una velocitat de 2.5 mm/dia.

2.3 MnTe

L'interés en els calcogenurs de metalls de transició $3d$ és degut majoritàriament a les seues propietats òptiques, magnètiques i de transport. L'anàlisi de l'estructura electrònica d'aquests materials, particularment la descripció dels estats parcialment ocupats per electrons $3d$ han estat àmpliament estudiats [25]. Entre aquests compostos amb metalls de transició $3d$, el MnTe es coneix com un dels pocs que presenta propietats semiconductoras. De fet, un gran grup dels *semiconductors magnètics diluïts* són justament compostos II-Te aliats amb el Mn. Un dels punts claus per tal d'entendre les seues propietats serà l'anàlisi i coneixement de l'estructura electrònica del MnTe. Tanmateix, diversos problemes han sigut detectats en la determinació precisa d'aquesta estructura electrònica, principalment causats per la manca de bones dades experimentals obteses de mostres amb una baixa qualitat cristal·lina i uns nivells d'impureses molt elevats (principalment argon i oxigen) [25].

Si bé aquest primer paràgraf justificaria amb molt la dedicació de part del nostre esforç a la tasca de millorar, en la mesura de les nostres possibilitats, els mètodes de creixement emprats fins ara amb aquest compost, no hem d'oblidar les directrius que marquen el desenvolupament de la present memòria. Així, no és gens difícil readreçar el fil argumental i explicar que el MnTe és part constituent de molts dels semiconductors semimagnètics, com ara el HgMnTe i el CdMnTe. A l'hora d'abordar el seu creixement, el del MnTe, ja tenim al cap la seua aplicació en un posterior creixement del HgMnTe, al que dedicarem una atenció especial, i que per això no li dediquem més mencions en aquesta part.

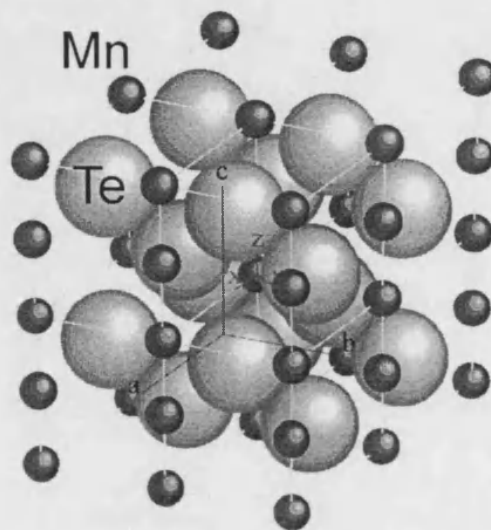


Figura 2.6 Estructura cristal·lina (NiAs) del MnTe

paràmetre	valor	referència
temperatura de fusió (T_f [°C])	1165	[14]
grup cristal·logràfic	hexagonal (NiAs)	[14]
paràmetre de xarxa (a [Å], c [Å])	4.1475, 6.710	[14]
densitat (ρ [g/cm^3])	6.12	[14]
long. d'enllaç (Mn-Te) (ℓ_{Mn-Te} [Å])	2.746	[5]
ΔH_{298} [kcal mol ⁻¹]	-29.9	[16]
ΔS_{298} [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]	22.4	[16]
C_p [cal K ⁻¹ mol ⁻¹] (307-1438 K)	$13.55 + 0.66 \cdot 10^{-3} T$	[16]
energia del gap (E_g [eV])	1.25	[16]
temperatura de Néel [K]	306.7	[16]

Taula 2.3 Principals propietats físiques del MnTe

2.3.1 Característiques del material

Pensem que la millor forma de resumir les principals propietats físiques és en forma de taula (2.3), on es descriuen les principals característiques del MnTe.

El diagrama de fases del MnTe podem observar-lo a la figura 2.7. El MnTe fon a uns 1165°C. Per baix d'aquesta temperatura, apareixen fins a 4 fases diferents prop de la regió estequiomètrica: α , β , γ i δ . Les dues darreres són cúbiques, i es presenten per damunt dels 1000°C. Les altres són hexagonals. Concretament, la fase estable α és del tipus NiAs (hP4). La transformació de primer ordre de la fase γ a la fase β és

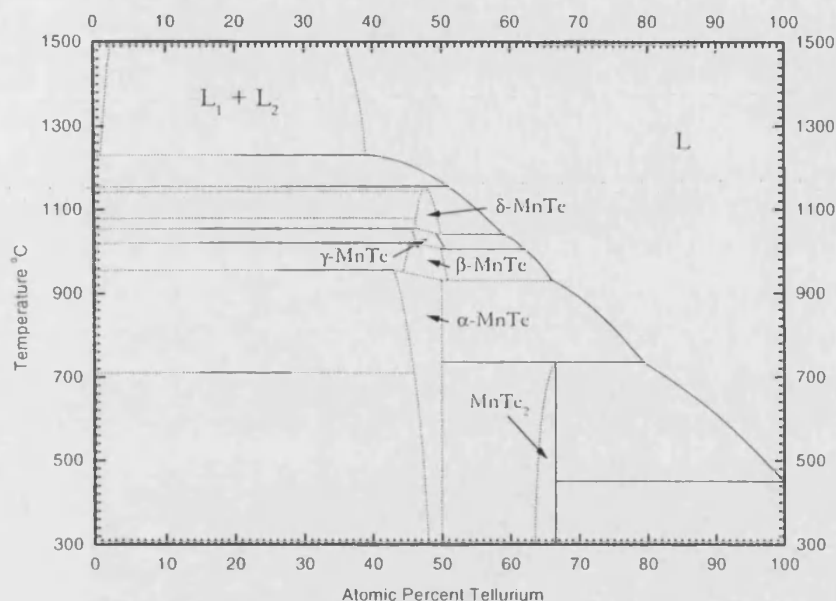


Figura 2.7 Diagrama de fases temperatura–composició del MnTe [3]

probablement la raó de la pobra qualitat cristal·lina dels cristalls obtesos a partir de fosos estequiomètrics [26].

D'altra banda, el manganés tendeix a presentar nivells d'oxidació alts, inclús quan es posa molta cura en el procés de neteja. A més, quan es posen en joc altes temperatures, el manganés i els òxids de manganés poden reaccionar amb les parets del contenidor, i apareix així una nova font d'impureses i de nucleacions no desitjades que repercuteixen molt negativament en la qualitat i puresa del material obtés.

2.3.2 Estat del problema

No s'ha desenvolupat massa treball en el creixement en volum del MnTe, i tot seguit passem a resumir alguns dels resultats de més relleu. Zanzarichi [27], va fer ús del mètode de Bridgman, però la qualitat dels cristalls obtesos no va ser massa bona, ja que presentaven cavitats i fronteres de grans. Mateika [26] obtingué monocristalls de MnTe a partir de fosos no estequiomètrics per un mètode d'encapsulació líquida, amb excés de telur i amb una capa molta d'òxid de bor, per tal de prevenir l'evaporació de telur. En aquest cas varen ser necessaris processos tèrmics posteriors per tal d'eliminar les traces de MnTe₂. R. Triboulet

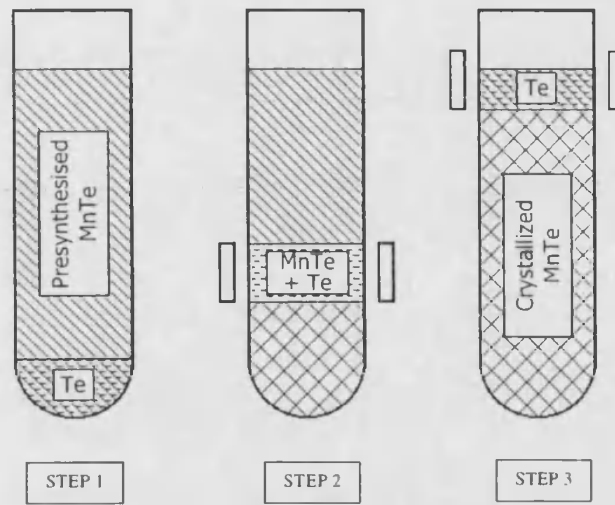
et. al. [28] abordaren el creixement del MnTe fent ús del mètode THM, amb el propòsit de reduir els problemes derivats de la pobra puresa del manganés disponible comercialment. L'avantatge d'aquest mètode va ser posat de relleu. No obstant, es varen manifestar alguns problemes; per tal d'obtenir el material font per al creixement THM, es va créixer un lingot de MnTe pel mètode de Bridgman modificat. En aquest lingot es varen detectar traces de MnTe₂. Per a aquest primer pas, va caldre l'ús d'un crisol de carbó vitri, per a evitar les reaccions del manganés i els seus òxids amb el quartz. Tanmateix, varen ser descobertes agressions al grafit en el creixement THM, amb la consegüent introducció d'impureses. Ja més recentment, O. de Melo *et. al.* [29] varen usar la tècnica de *transport químic en fase vapor* (CVT) amb iode com a agent de transport. En aquest cas varen ser necessàries temperatures per damunt de 950°C per a evitar la formació de MnI₂.

Amb els dos mètodes que anem a presentar es pretén reduir tant com es pugui tots aquests problemes que, en resum, són: baixa puresa i qualitat cristal·lina, aparició de fases addicionals (principalment MnTe₂) i reacció del manganés amb les parets de quars.

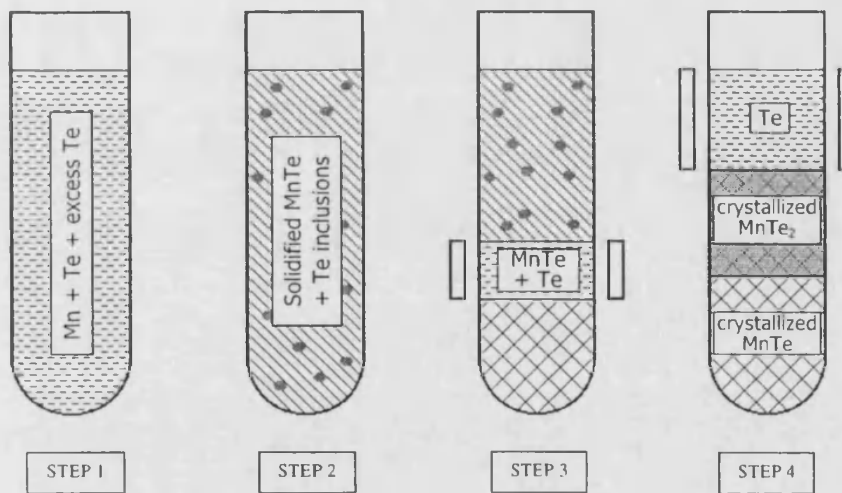
2.3.3 Creixement cristal·lí

Els mètodes basats en el desplaçament d'una zona dissolvent han demostrat ser una bona opció per a resoldre la majoria de problemes esmentats a l'apartat anterior [30]. En el cas del MnTe, les temperatures a les que es du a terme el procés estan per baix del punt de canvi de fase, i s'evita així la transició de fase sòlid-sòlid ($\gamma \rightarrow \beta$), amb la qual es millora la qualitat dels cristalls. A açò s'ha d'afegir que qualsevol disminució de la temperatura reduirà considerablement els efectes negatius produïts per les reaccions del manganés. Finalment, les propietats de purificació dels mètodes basats en el desplaçament d'una zona dissolvent es faran més necessàries en casos com el que ens ocupa, on el manganés elemental es ja, *per se*, una font important d'impureses.

Amb tot, amb l'ànim d'aprofitar els avantatges dels mètodes de zona dissolvent, s'ha abordat el creixement en volum del MnTe fent ús de dues varietats d'aquests mètodes. En una d'elles, que anomenarem THM clàssic, es realitza un pas THM sobre un lingot de MnTe prèviament sintetitzat. En el segon cas, el lingot font portarà un excés de tel·lur que serà qui actue com a zona dissolvent, que anirà augmentant de tamany de forma progressiva. A aquest segon mètode el denominarem ISZ-THM. Ambdues opcions es mostren de manera esquemàtica a la figura 2.8. En



(a) THM



(b) ISZ

Figura 2.8 Esquema dels creixements de MnTe per mètodes de desplaçament de zona

el que segueix es donen els detalls.

Totes les ampolles usades als experiments foren de quar, amb 10 mm de diàmetre interior i 1.5 mm de gruix de paret. El procés de neteja al que foren sotmeses fou l'habitual.

2.3.3.1 THM clàssic

Primerament, es carregaren proporcions estequiomètriques de Mn i Te en una ampolla grafitada que posteriorment es va tancar al buit. El manganés va ser prèviament netejat amb àcid nítric diluït amb metanol, mentre que no es va aplicar cap procés de purificació sobre el telur. L'ampolla va ser col·locada en un forn per a la seua síntesi, en posició horitzontal. La temperatura va ser doncs elevada lentament, per tal d'evitar reaccions exotèrmiques incontrolades, fins a 950°C. Podem examinar aquest perfil de temperatura a la figura 2.9. Aquesta temperatura estableix una pressió de vapor similar a aquella que és necessària per a obtenir un bon material font [30], però sense cap gas adicional que pugui tindre algun efecte contaminador [25]. El fet de que la síntesi es produísca a una temperatura més baixa que la de fusió també redueix considerablement l'activitat de les reaccions no desitjades del manganés. Quan es va completar la síntesi, es va pujar la temperatura fins al 1175°C (Fig. 2.9), 10°C per damunt de la de fusió, durant dues hores. Aquest perfil és la línia superior a la gràfica 2.9. Aleshores, el forn va ser rotat a una posició vertical, per tal d'obtenir un lingot cilíndric, i tot seguit l'ampolla va ser ràpidament desplaçada a la zona freda del forn, amb la intenció de gelar estequiomètricament.

Després, aquest lingot va ser fàcilment extret de la seua ampolla, sense que s'observaren traces de reacció entre el manganés i les parets. La part semiesfèrica del lingot va ser eliminada amb una talladora de fil, i el cilindre obtés va ser netejat amb una dissolució de brom en metanol al 5%, i rentat generosament amb metanol. Un altra ampolla, de les mateixes característiques que la primera va ser carregada amb una zona plana de telur, d'acord amb el diagrama de fases i la temperatura de creixement. Es varen utilitzar 2.93 g de telur, la qual cosa fixava una zona d'1 cm amb una concentració $x = 0.76$. Una vegada fos i refredat el telur, tal i com es detalla a 2.1.3, es va introduir el lingot cilíndric de MnTe, tal com es veu a la figura 2.8(a) (STEP 1). Finalment, l'ampolla, tancada al buit, va ser col·locada en un forn anular per al pas THM (2.8(a)-STEP 2, 3). La temperatura fou establerta per tal que la zona dissolvent estigués per damunt de 800°C. La velocitat de translació de l'ampolla fou de 2.5 mm/dia.

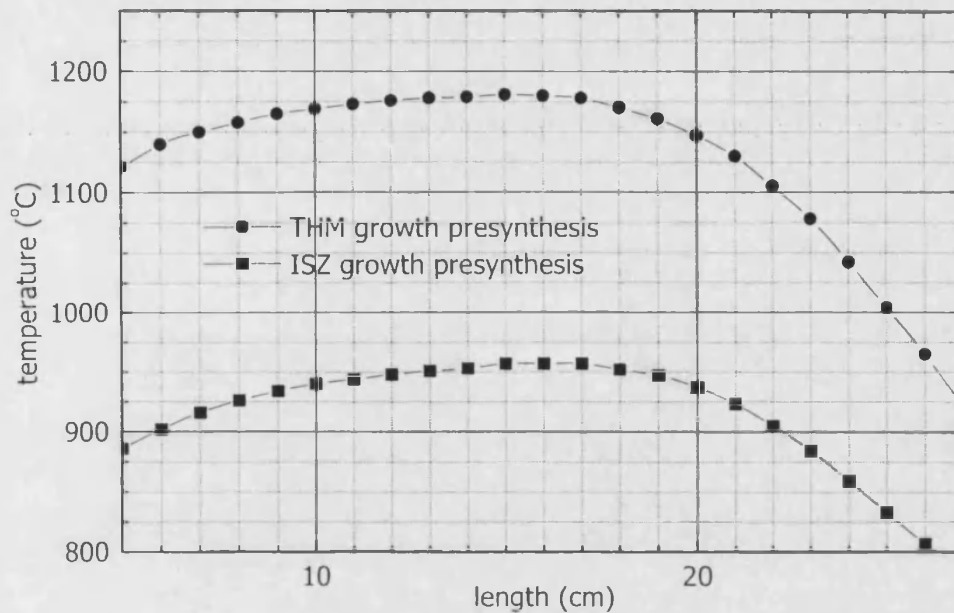


Figura 2.9 Perfils de temperatura del forn de síntesi per als creixements del MnTe

2.3.3.2 THM amb zona dissolvent creixent (*ISZ-THM*)

El segon procés assajat per al creixement de MnTe està basat en el que P. Gille *et al.* [31] proposaren per al creixement de cristalls de HgCdTe d'alta qualitat. El principi del procés pot descriure's com segueix. En un primer pas, es prepara una ampolla amb manganés i telur, amb una certa quantitat de telur excedent. El telur afegit a la composició estequiomètrica de Mn i Te ha de ser suficient per a rebaixar significativament les temperatures involucrades (veure diagrama de fases a la figura 2.7. Després de l'homogenització, la mescla fosa, no estequiomètrica, s'ha de refredar ràpidament per a previndre segregacions macroscòpiques, i assegurar així que les inclusions de telur es distribueixen homogèniament. L'ampolla, sense ser oberta, llavors es col·loca en un forn THM. Durant aquest darrer pas, el forn produeix un perfil axial de temperatures que dins del lingot recull les inclusions de telur, que van passant a formar part de la zona dissolvent que va, d'aquesta forma, augmentant el seu tamany fins a que tot el telur excedent és segregat a l'extrem del lingot. És el que es tracta de mostrar a la figura 2.8(b).

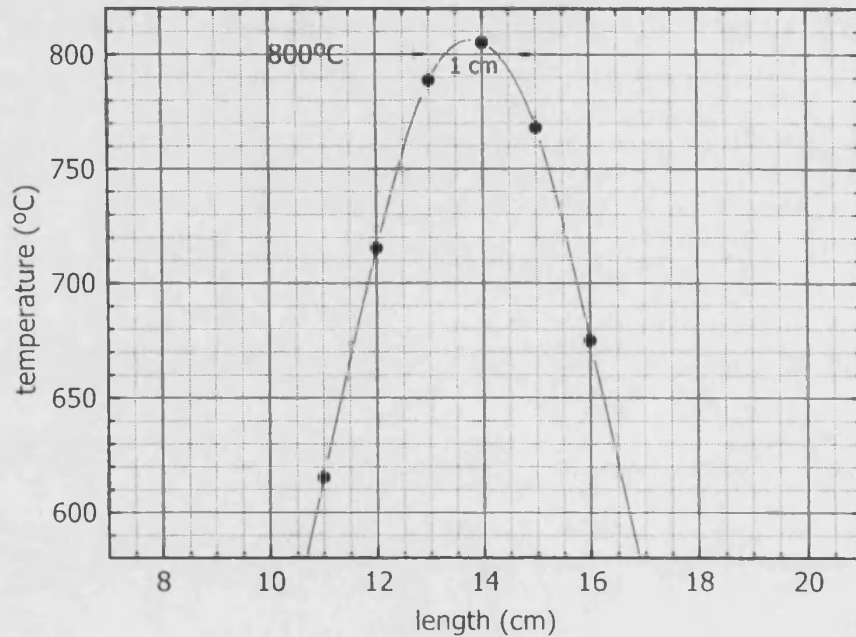


Figura 2.10 Perfil de temperatura del forn THM per al creixement del MnTe

Farem ús de la mateixa nomenclatura que s'empra al treball de P. Gillet *et al.* [31], i anomenarem $Mn_{1-y_0}Te_{y_0}$ a la concentració del material solidificat abans del pas THM, i $Mn_{1-y}Te_y$ a la concentració de la zona dissolvent creixent. A més, anomenarem ℓ a la longitud de la zona dissolvent. Aquesta zona pot ser entesa com si estigués constituïda per dos parts: una zona de telur dissolvent pur, de longitud ℓ_0 , i un altra zona, amb longitud $\ell - \ell_0$ de MnTe estequiomètric. Aquesta consideració implica el pressupòsit que el volum de la dissolució és la suma dels volums de dissolvent i solut. Si a més suposem una secció transversal constant, considerem que les interfases són planes i definim d com la distància des de l'extrem de l'ampolla fins a la interfase de fusió de la zona dissolvent, es pot demostrar que:

$$\ell_0 = d \left(1 + \frac{1 - y_0}{2y_0 - 1} f \right)^{-1} \quad (2.1)$$

on

$$f = \frac{M_{MnTe} \rho_{Te}}{\rho_{MnTe} M_{Te}} \quad (2.2)$$

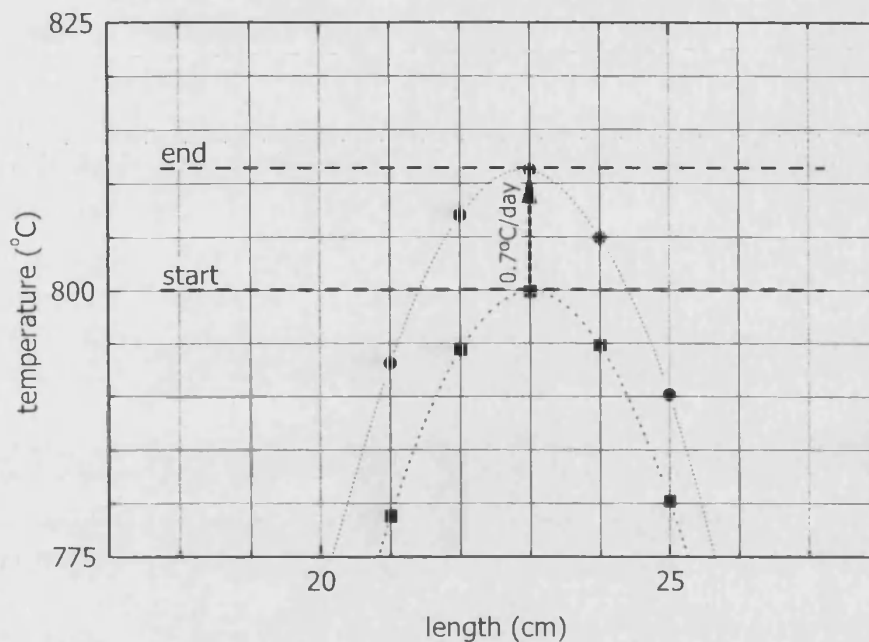


Figura 2.11 Perfils de temperatura per al creixement de MnTe mitjançant ISZ-THM

Per a un material donat, l'increment de ℓ_0 amb d només depèn de la desviació sobre l'estequiometria de la composició original y_0 . La longitud ℓ ocupada per la zona dissolvent no només depèn de ℓ_0 , sinó també de la temperatura de la interfase, T , que determina la solubilitat, la qual pot ser descrita en termes de $y(T)$. Si les interfases es mantenen a temperatura constant, $y(T)$ també romandrà constant i la longitud total de la zona dissolvent creixerà proporcionalment amb la distància axial en la forma

$$\ell = \left(1 + \frac{1-y}{2y-1}f\right) \ell_0 = \frac{1 + \frac{1-y}{2y-1}f}{1 + \frac{1-y_0}{2y_0-1}f} d \quad (2.3)$$

Encara que les posicions de les interfases s'allunyen del màxim del perfil axial de temperatura, la seua temperatura pot mantindre's constant si pujem aquest màxim. És el que preten il·lustrar-se a la figura 2.11.

Detallem a continuació pas per pas com es va dur a terme el procés complet. Una ampolla de les característiques apuntades anteriorment,

grafitada, va ser carregada amb quantitats de Mn i Te elementals, d'acord amb la composició destriada $y_0 = 0.68$ i fins a una massa total d'uns 50 g (Fig. 2.8(b)-STEP 1). Com abans, el manganés va ser netejat amb àcid nítric i rentat amb metanol, i el telur no va necessitar de cap neteja. L'ampolla va ser ràpidament rentada al buit, per tal de reduir al màxim les possibilitats d'oxidació. Es va aplicar un programa d'escalfament progressiu per tal d'evitar problemes amb reaccions exotèrmiques, fins a una zona plana de 950° . És el que pot veure's a la figura 2.9. Aquesta temperatura va ser mantesa durant 48 hores per a permetre una bona homogenització de la càrrega. Finalment, l'ampolla va ser ràpidament refredada per tal d'evitar segregacions macroscòpiques (Fig. 2.8(b)-STEP 2).

La mateixa ampolla, sense obrir, va ser usada per al pas THM. Amb l'objectiu de mantenir una interfase de temperatura constant (sobre 800°C per a $y = 0.76$), amb una longitud de zona permanentment creixent, va ser necessari aplicar un programa de temperatures coordinat entre la potència d'escalfament (Fig. 2.11), temps i translació de l'ampolla (2 mm/dia) (Fig. 2.8(b)-STEP 3, 4).

2.4 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Hui en dia, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ és l'aliatge semiconductor intrínsec més important per a la fabricació de detectors en l'infraroig [5]. Tanmateix, és un material que tot i això encara presenta problemes en quant a inestabilitats de la xarxa, de la superfície i de les intercares, és a dir, és un material que pot sofrir una notable variació en la seua estequiometria i propietats de transport provocada per causes tan distintes com l'oxidació, imperfeccions mecàniques i reaccions amb metalls. Les dificultats amb aquest material han provocat l'estudi de materials alternatius per tal d'esbrinar una possible millora en la seua resposta [1]. Entre els semiconductors II-VI de gap estret per a detecció d'infraroig, només el Cd, Zn, Mn i Mg han estat capaços d'obrir el gap dels semimetalls binaris basats en el mercuri, HgTe i HgSe, per tal d'adaptar-los al rang de longitud d'ona de l'infraroig. De tots aquests, només el $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ i el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ han demostrat tindre possibilitats tecnològiques per a competir amb el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [1].

Ja fa uns anys que el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ es va presentar com a un substitut potencial com a material alternatiu per a aplicacions a l'infraroig, encara que mai no ha estat estudiat sistemàticament en un context de disposi-

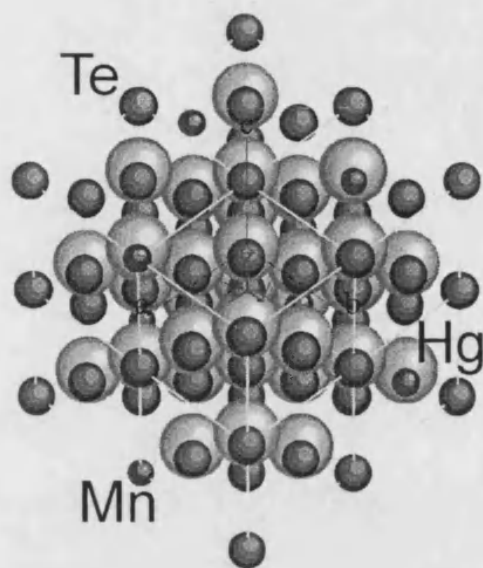


Figura 2.12 Estructura cristal·lina del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.11$)

tius. A. Rogalski apuntà algunes possibles causes d'explicació d'aquestes reticències. En primer lloc, els estudis preliminars sobre el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ es varen produir quan ja les investigacions sobre el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ portaven el seu camí. A açò cal afegir que, com que el Mn no és un element del grup II, el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ no pot ser considerat pròpiament com un aliatge del grup II-VI, la qual cosa va provocar que les empreses no miraren aquest nou material amb massa bons ulls.

Podriem resumir els avantatges del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ de la següent manera:

1. la interacció d'intercanvi pot ser aprofitada per a adaptar de forma fina l'energia del gap per mitjà de camps magnètics externs.
2. el paràmetre de xarxa del $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ el converteix en un bon substrat per a creixement epitaxial.
3. la dispersió del desordre associada amb la incorporació d'ions de manganès és menor ja que es necessita una fracció molar menor d'aquest element per a assolir l'energia de gap equivalent.

2.4.1 Característiques del material

El $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ forma dissolucions sòlides fins a $x = 0.37$ tot mantenint l'estructura cristal·lina original que podem veure a la figura 2.12.

Propietats	Relació
$a(x)$ (Å) a 300 K	$6.641 - 0.121x$
dist. catió-catió [Å]	$4.568 - 0.080x$ [5]
$\rho(x)$ (g/cm ³) a 300 K	$8.12 - 3.37x$
$E_g(x, T)$ (eV)	$-0.253 + 3.446x + 4.9 \times 10^{-4}T - 2.55 \times 10^{-3}Tx$
n_i (cm ⁻³)	$(4.615 - 1.59x + 0.00264T - 0.0170xT + 34.15x^2)$ $10^{14} E_g^{3/4} T^{3/2} \exp(-5802 E_g/T)$
P (10 ⁻⁸ eV cm)	$8.35 - 7.94x$
Δ (eV)	1.08
m_e^*/m	$5.7 \times 10^{-16} E_g/P^2$ E_g in eV; P in eV cm
m_h^*/m	0.5
$\mu_e(x, T)$ (cm ² /Vs)	$9 \times 10^8 b/T^{2a}$ $a = (0.095/x)^{0.6}$; $b = (0.095/x)^{7.5}$
$\mu_h(x, T)$ (cm ² /Vs)	$\mu_e(x, T)/100$
ϵ_0	$20.5 - 32.6x + 25.1x^2$
ϵ_∞	$15.2 - 28.8x + 28.2^2$

Taula 2.4 Resum propietats físiques del Hg_{1-x}Mn_xTe (0.08 ≤ x ≤ 0.30) [1]

Les seues potencials aplicacions en el camp de la detecció a la regió de l'infraroig han catalitzat els estudis de les seues propietats físiques. A la taula 2.4 presentem un resum de les més importants.

2.4.2 Estat del problema

El Hg_{1-x}Mn_xTe va ser sintetitzat per primera vegada per Delwes i Lewis allà per l'any 1963 [32]. Des d'aleshores s'ha desenvolupat un treball bastant nombrós en l'estudi de mètodes de creixement aplicables a aquest material (podem trobar un bon resum, per exemple, a [1]).

Històricament, els cristalls de Hg_{1-x}Mn_xTe han sigut crescuts principalment pel mètode de Bridgman, per la seua simplicitat [5, 1]. Amb aquesta tècnica es poden obtindre cristalls de qualitat suficient només si s'apliquen velocitats de creixement de l'ordre d'1 mm/h, ja que velocitats majors provoquen graus de policristal·linitat inadmissibles. Pel que es pot esperar de l'observació del diagrama de fases del Hg_{1-x}Mn_xTe (Fig. 2.13), els cristalls crescuts pel mètode de Bridgman presentaran uns alts gradients de composició, axial i radial, causats per la segregació entre les fases líquida i sòlida, i només una part dels lingots crescuts d'aquesta forma seran útils per a una longitud d'ona de tall específica (podem trobar un bon estudi sobre els gradients de composició i la segregació en el Hg_{1-x}Mn_xTe a [33]). L'avantatge del mètode és que la

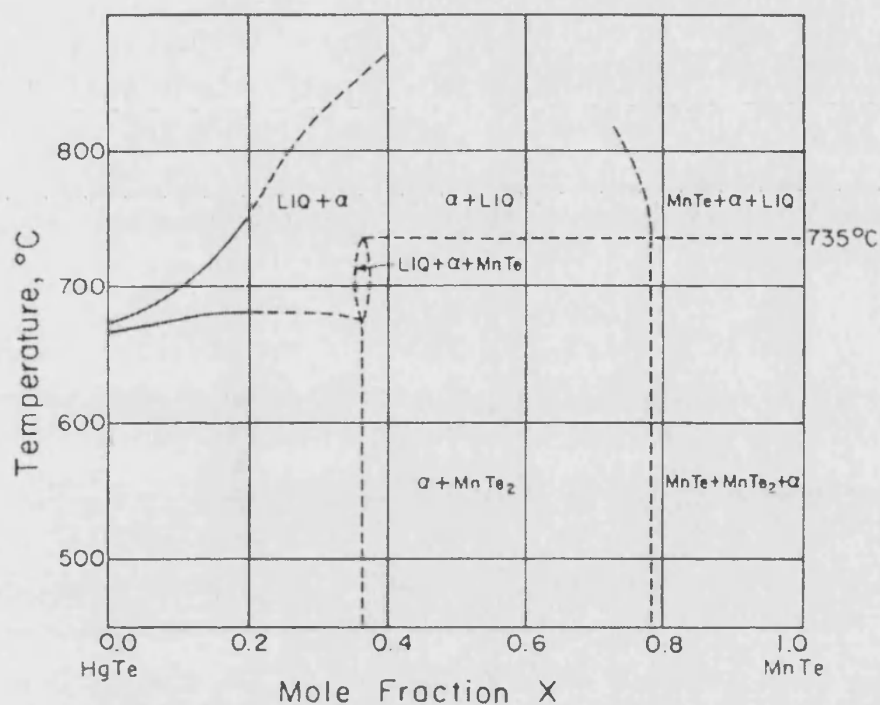


Figura 2.13 Diagrama de fases temperatura-composició del sistema pseudobinari HgTe-MnTe [5]

mateixa segregació que provoca les desviacions estequiomètriques també produeix una certa purificació del material, que repercuteix en les seues millors propietats, per exemple, de vida mitjana dels portadors. Els problemes que planteja aquesta tècnica, apart de la ja comentada de la segregació, són els relacionats amb l'alta temperatura. Concretament, en el cas que es vulga fondre un lingot de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ amb una concentració de $x = 0.10$, s'ha de pujar la temperatura fins als 700°C , a la qual podem trobar una pressió de mercuri d'unes 50 atm.

Per a tractar de reduir els efectes de segregació produïts per l'aplicació del mètode de Bridgman, es va assajar l'ús de la que es convé en anomenar *recristal·lització en fase sòlida* (SSR) [34]. La tècnica comprén dues passes: un procés de síntesi de la mescla fosa, seguida d'un ràpid refredament, i una posterior etapa de recristal·lització que se sol realitzar a una temperatura lleugerament inferior a la de fusió durant un període usualment de varies setmanes. La composició del material resultant tendeix a ser homogènia. Com que amb aquesta tècnica es perd l'efecte addicional de purificació que es dona quan es refreda direccionalment, s'ha de tenir una molt especial cura amb la puresa dels components

inicials. A més, el material roman en contacte amb l'ampolla a altes temperatures durant llargs períodes de temps, la qual cosa augmenta les possibilitats d'agressió del manganés a les parets de quars, tot i que s'hagen grafitat. S'ha demostrat que la recristal·lització isotèrmica és efectiva només en els casos en què la càrrega és rica en mercuri. També ha estat provat que la presència de gradients de temperatura accelera el procés. S'ha observat que el material preparat d'aquesta forma presenta una concentració de vacants de mercuri de l'ordre de 10^{18}cm^{-3} , la qual cosa obliga a processos tèrmics posteriors amb pressió de mercuri a baixa temperatura, per tal de reduir aquesta concentració de vacants i estabilitzar el material. S'han publicat resultats que mostren una variació de l'ordre de $x = \pm 0.01$ al llarg d'un lingot de $\text{Hg}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ de 5 cm.

En el mètode THM, es fa desplaçar una zona de telur al llarg del material font, que ha de tenir una bona uniformitat composicional, per mitjà d'un moviment relatiu lent de l'element calefactor respecte de l'ampolla. En la interfase superior de la zona líquida, el material sòlid és dissolt en la zona dissolvent. Els processos de difusió i convecció s'encarreguen del seu moviment a través de tota la zona fosa fins a la zona inferior, on està el front de creixement. Quan la zona líquida es troba en equilibri dinàmic, el cristall creix a temperatura constant, que és prou inferior que el punt de fusió del sòlid. Bàsicament, el mètode THM podria ser entès com un procés de creixement epitaxial en fase líquida (LPE) continuu. La perfecció i homogenitat del material obtingut està estretament condicionat per diversos factors, entre els que cal destacar: un control precís de la temperatura, un gradient de temperatura elevat en la regió de creixement, baixa velocitat de creixement (molt per baix d'1 mm/h) i una interfase sòlid-líquid plana. L'esforç és recompensat, ja que el mètode presenta avantatges evidents: densitat de defectes més baixa (ja que la temperatura a la que es produeix el creixement és molt inferior al punt de fusió), absència de pressió de mercuri alta, purificació adicional del material precursor provocada per el Te dissolvent i una menor limitació en el tamany dels cristalls crescuts (és possible créixer lingots de 20–30 mm). L'únic assaig del mètode THM sobre el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ va ser dut a terme per P. Gille [31], que va fer ús d'una variació del mètode que ell mateix havia aplicat al creixement del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [35], i que nosaltres hem aplicat al MnTe.

També s'han desenvolupat diversos mètodes per al creixement epitaxial de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. La seua descripció cau fora de l'abast d'aquesta memòria. Podem trobar més informació a [1, 5, 39, 40, 41, 42, 43, 44,

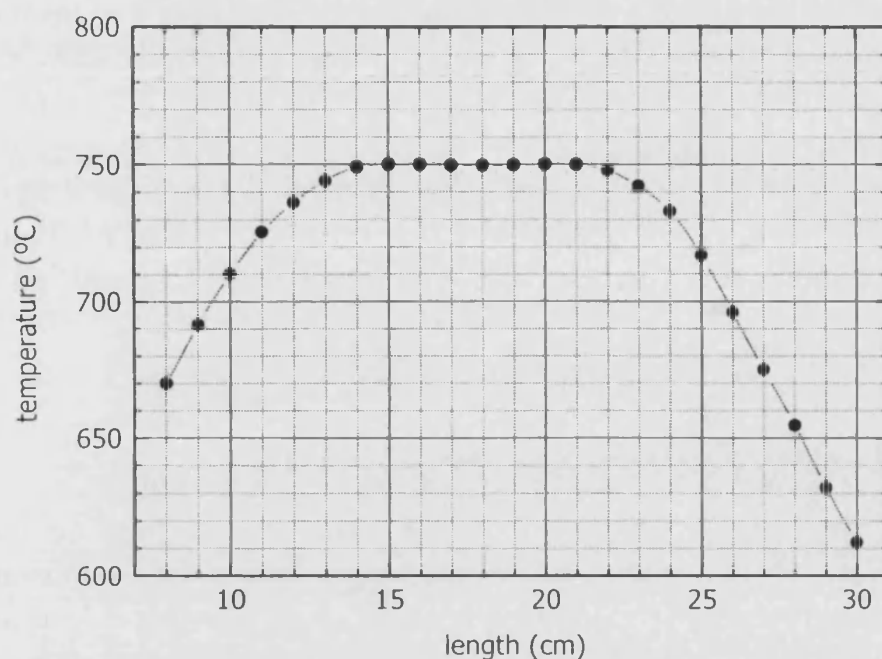


Figura 2.14 Perfil de temperatura del forn per al creixement Bridgman del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.11$)

45, 46].

2.4.3 Creixement cristal·lí

2.4.3.1 Mètode de Bridgman a partir de HgTe presintetitzat

Amb la finalitat de tractar de reduir els problemes associats amb les elevades temperatures, plantejats a l'apartat anterior, es va procedir al creixement de cristalls de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en volum mitjançant un procediment de dues etapes que implica, en primer lloc, la síntesi de l'aliatge fent ús de cristalls de HgTe crescuts per CTHM, i quantitats de Mn i Te elementals fins a completar la composició desitjada, seguit del creixement Bridgman.

El HgTe , crescut per CTHM (2.1.3), va ser carregat en una altra ampolla, amb quantitats de Mn i Te elementals, per tal d'assolir la composició $x = 0.11$. Aquesta no és una decisió arbitrària, sinó que es tracta de la composició més comuna a l'hora de créixer $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, ja que amb aquesta composició presenta un *gap* en la línia d'emissió dels lasers de CO_2 . Aquesta ampolla va ser tancada al buit, i col·locada en

un forn de Bridgman vertical de quatre zones. Es va aplicar un programa de temperatures per tal de previndre danys causats per reaccions exotèrmiques durant la síntesi. A la fi de la pujada controlada de la temperatura, es va assolir una zona plana a 750°C , suficientment alta per a fondre la càrrega, amb la concentració de manganés ja esmentada ($x = 0.11$). Es va mantenir aquesta temperatura durant 48 h per tal de garantir una bona homogenització de la mescla. Finalment, l'ampolla va ser baixada a una velocitat d'1 mm/h a través d'un gradient de $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ per a créixer el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (Fig. 2.14). D'aquesta manera es varen obtenir lingots de 6–8 cm de longitud.

2.4.3.2 THM a partir dels materials binaris

Tradicionalment, per tal d'aplicar un pas THM que obtinga un lingot de material homogeni, s'ha fet ús d'un lingot font macroscòpicament homogeni. Tanmateix, R. Triboulet *et al.* [47] han demostrat que no és necessari que el lingot font siga un aliatge homogeni, sinó que pot estar format per dos segments dels components binaris de tal forma que la secció transversal de cadascun d'ells determine la composició que tindrà el lingot resultant. Aquest procediment ha donat bons resultats amb una bona varietat de diferents fraccions molars i diàmetres. A continuació es detalla l'aplicació d'aquesta tècnica per al creixement de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Per tal de poder dur a terme amb èxit aquest creixement, hem de tenir coneixement del diagrama de fases ric en telur del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, per tal de poder determinar les característiques de la zona dissolvent. Les isoterms líquides de les dissolucions riques en telur $(\text{Hg}_{1-z}\text{Mn}_z)_{1-y}\text{Te}_y$, amb $y > 0.5$ han estat investigades per P. Becla *et al.* [46] i per N. V. Sochinskii [39] per al creixement LPE. A la figura 2.15 es presenta un esquema simplificat d'aquest diagrama de fases [39].

Així es va començar preparant lingots de HgTe i MnTe. El HgTe es va preparar mitjançant la tècnica CTHM, i el MnTe fent ús d'un procés THM sobre un lingot de MnTe prèviament sintetitzat. Els detalls experimentals poden trobar-se a les seccions 2.1.3 i 2.3.3.1, respectivament.

Una vegada que es van concloure aquests dos processos, es van eliminar els dos extrems dels dos lingots, deixant d'aquesta forma dos cilindres del mateix tamany. A continuació es va procedir a fer sengles talls longitudinals a ambdós cilindres de tal forma que les seccions transversals resultants coincidiren amb la composició que es pretenia, concretament $x = 0.10$. Les zones tallades varen ser polides delicadament per tal d'assegurar una perfecta adaptació entre totes dues, i entre

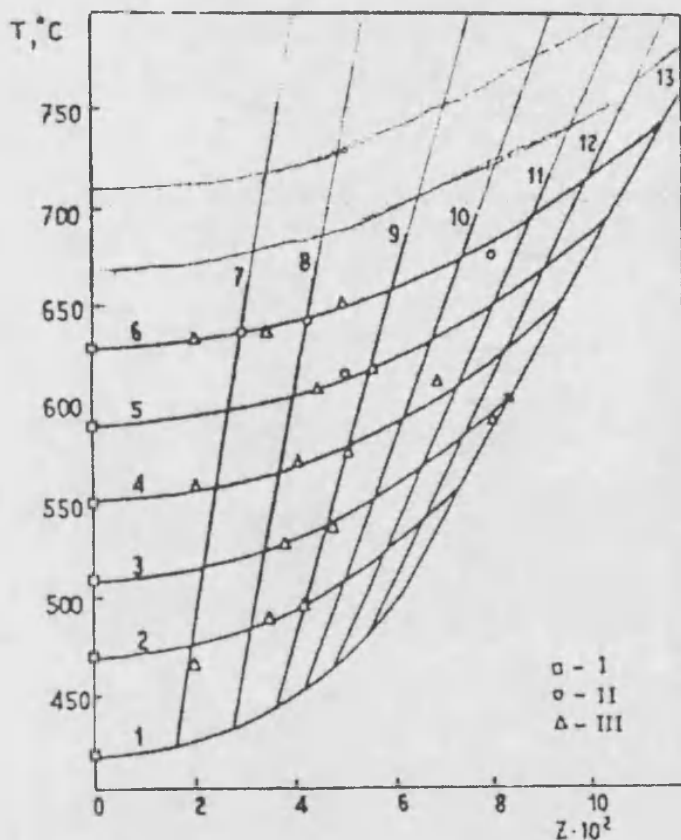


Figura 2.15 Secció politèrmica de la part rica en telur del sistema Hg-Mn-Te: corbes sòlides-càlculs; punts-dades experimentals. 1) $y = 0.86$, 2) 0.8, 3) 0.75, 4) 0.7, 5) 0.65, 6) 0.6; 7) $x = 0.05$, 8) 0.1, 9) 0.15, 10) 0.2, 11) 0.25, 12) 0.3, 13) 0.35 [39]

elles i l'ampolla. Per últim, i amb la intenció de reduir al màxim les possibilitats de contaminació, els segments que anaven a usar-se per al creixement varen ser rentats llargament en una mescla de tricloretilé-acetona-metanol (1:1:1), just abans de la càrrega. Paral·lelament, s'havia preparat una ampolla, que s'acoblava perfectament a la geometria requerida, en la que s'havia previst una zona de telur (Fig. 2.16-STEP 1). La determinació de la zona de telur es va fer observant el diagrama de fases del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ric en telur de la figura 2.15. Concretament, i fent ús de la nomenclatura anterior, per tal de créixer un lingot amb una concentració de manganés $x = 0.10$, i a una temperatura de 600°C , s'ha de prendre $y = 0.65$. Fent la renormalització de les composicions, i imposant una longitud de zona d'1 cm per a una ampolla de diàmetre

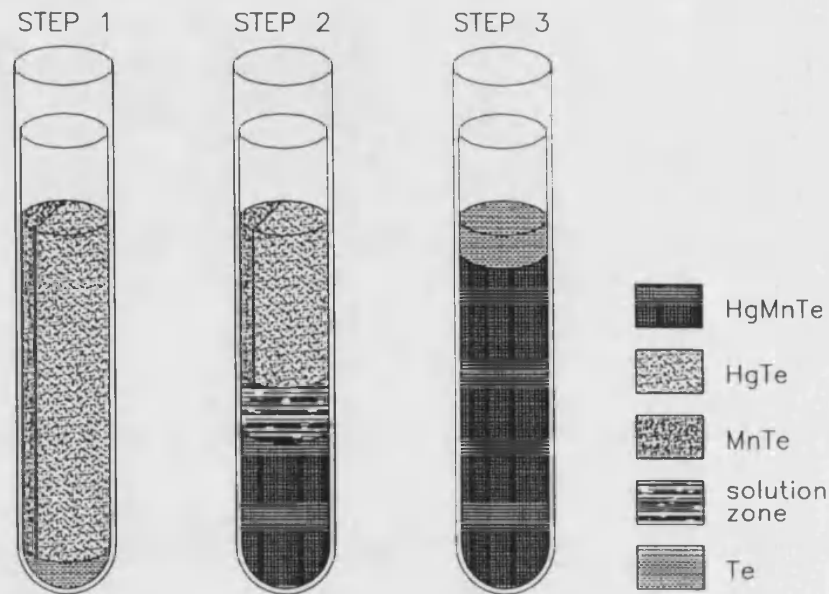


Figura 2.16 Esquema del procés de creixement del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ per THM modificat

interior 1 cm, la quantitat de telur utilitzada va ser de 2.59 g. L'ampolla, una vegada carregada i tancada al buit, va ser col·locada en un forn THM en el que es va establir una temperatura al voltant de 600°C , el perfil del qual pot observar-se a la figura 2.17. La velocitat de baixada de l'ampolla fou de 2 mm/dia (Fig. 2.16-STEP 2,3).

2.5 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$

Si bé no coneguem l'ús d'aquest material en aplicacions tecnològiques, les seues característiques extremadament semblants a les del HgMnTe converteixen aquest compost en una possibilitat a ser estudiada. cobreix quasi el mateix rang a l'infraroig, tot mantenint similars propietats estructurals.

2.5.1 Característiques del material

El $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ manté l'estructura cristal·lina de la xarxa cúbica receptora del HgSe fins a una concentració de manganés de $x = 0.38$ [48]. L'estructura cristal·lina és qualitativament idèntica a la que presenta el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ per a la mateixa composició, i per això referim aquella (Fig. 2.12).

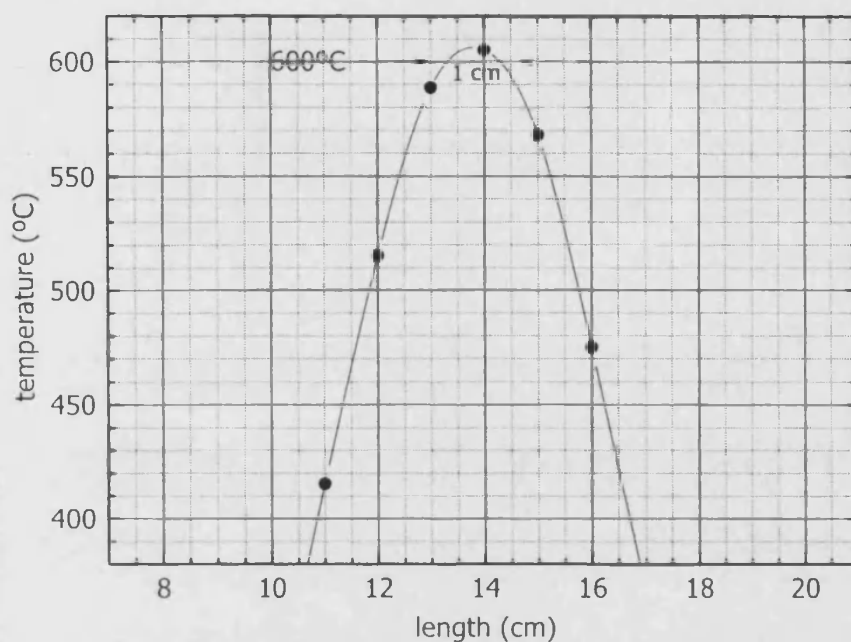


Figura 2.17 Perfil de temperatura per al creixement THM modificat del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Propietats	Relació
$a(x)$ (Å) at 300 K	$6.084 - 1.763x$ [16]
$\rho(x)$ (g/cm^3) at 300 K	$8.25 - 3.7x$
$E_g(x, T)$ (eV)	$-0.06 + 4.17x$
dist. mitjana catió-catió [Å]	$4.301 - 0.123x$ [5]

Taula 2.5 Algunes propietats físiques de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0.38$)

A la taula 2.5 es presenten les principals característiques d'aquest compost que han estat estudiades en funció de la composició. Tal i com es pot veure clarament, aquesta llista és bastant més curta de la que es mostrava en el cas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, la qual cosa deixa en evidència el significativament menor nombre d'estudis que s'ha realitzat sobre ell.

El diagrama de fases del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, que es mostra a la figura 2.18 és bastant similar al que presenta el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, la qual cosa ens fa pensar que els mateixos mètodes de creixement utilitzats en eixe cas podrien també ser vàlids en el present.

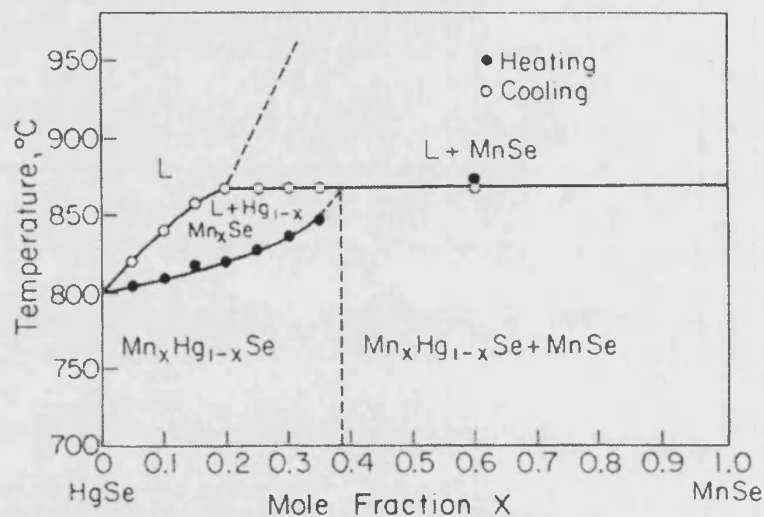


Figura 2.18 Diagrama de fases temperatura–composició del sistema pseudobinari HgSe–MnSe [5]

2.5.2 Estat del problema

La història del creixement del HgMnSe és molt més curta que la del HgMnTe. L'explicació és molt senzilla. Mai no ha hagut cap pressió industrial que catalitzara el treball en aquest sentit. Fins on arriba el nostre coneixement, només el mètode de Bridgman ha estat aplicat al creixement d'aquest sistema [5]. L'aplicació d'aquesta tècnica presenta els mateixos problemes que en el cas del Hg_{1-x}Mn_xTe. D'altra banda, cal fer notar que la temperatura de fusió del Hg_{1-x}Mn_xSe és al voltant de 100°C major que la del Hg_{1-x}Mn_xTe per a totes les composicions de la regió diluïda. Aquest fet farà que els inconvenients relacionats amb l'alta temperatura com són la pressió de vapor de mercuri o els atacs del manganés a les parets de quars tinguen un efecte major. Concretament, en el cas que es vulga fondre un lingot de Hg_{1-x}Mn_xSe amb una concentració de $x = 0.10$, s'ha de pujar la temperatura fins als 800°C, a la qual podem trobar una pressió de mercuri d'unes 120 atm.

Si be sembla natural concloure que de nou haurem d'aprofitar els avantatges que presenten els mètodes de baixa temperatura per tal d'a-

bordar el creixement del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, s'ha de dir que, en aquest cas, el desconeixement del diagrama de fases del sistema HgSe-MnSe en la regió rica en seleni fa difícil l'aplicació de mètodes no estequiòmètrics com ara el THM o el CTHM, al creixement d'aquest ternari.

2.5.3 Creixement cristal·lí

La utilització de HgTe presintetitzat ha demostrat reduir significativament els problemes relacionats amb l'alta pressió de vapor de mercuri en el cas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Així, per al creixement del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ s'ha aplicat un procés totalment anàleg al seguit per al cas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Aquest mètode, si be no dóna tan bons resultats en quant a l'homogenitat composicional [5], sòl donar millor qualitat cristallina, si la velocitat de creixement es manté suficientment baixa. A més, el mètode, com es veurà més endavant, millora de manera notòria l'efecte de la segregació.

En un primer pas, es va procedir al creixement del HgSe mitjançant la tècnica CTHM, que s'ha explicat a l'apartat 2.2.3.

El fet que la temperatura de fusió del material fos significativament més alta que en el cas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ va suggerir l'aplicació d'un procés de sublimació al manganés utilitzat, tal com es descriu a l'apartat 1.3.3. Així, es va fer el buit en una ampolla, no grafitada, en la que s'havia introduït una petita quantitat de manganés (de l'ordre de 2 g). Aquest manganés va ser mantés a uns 1000°C durant 12 h, per tal d'assegurar la màxima eficiència del procés. No es va considerar cap procés de neteja per al seleni.

Amb tot, el HgSe crescut per CTHM va ser carregat en una altra ampolla, degudament netejada i grafitada, amb quantitats de Mn sublimat i Se, que va ser tancada al buit i situada en un forn Bridgman vertical de quatre zones. Es va aplicar un programa de temperatures per tal de previndre danys causats per reaccions exotèrmiques durant la síntesi. A la fi de la pujada controlada de la temperatura, es va assolir una zona plana a temperatura suficientment alta (veure figura 2.19) per a fondre la càrrega. Es va mantenir aquesta temperatura durant 48 h per tal de garantir una bona homogenització de la mescla. Finalment, l'ampolla va ser baixada a una velocitat d' 1.5 mm/h a través d'un gradient de 25°C/cm per a créixer el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. D'aquesta manera es varen obtenir lingots de 6–8 cm. Típicament, els lingots estaven constituïts per diversos cristalls d'uns $2\text{--}4\text{ cm}^3$ de tamany.

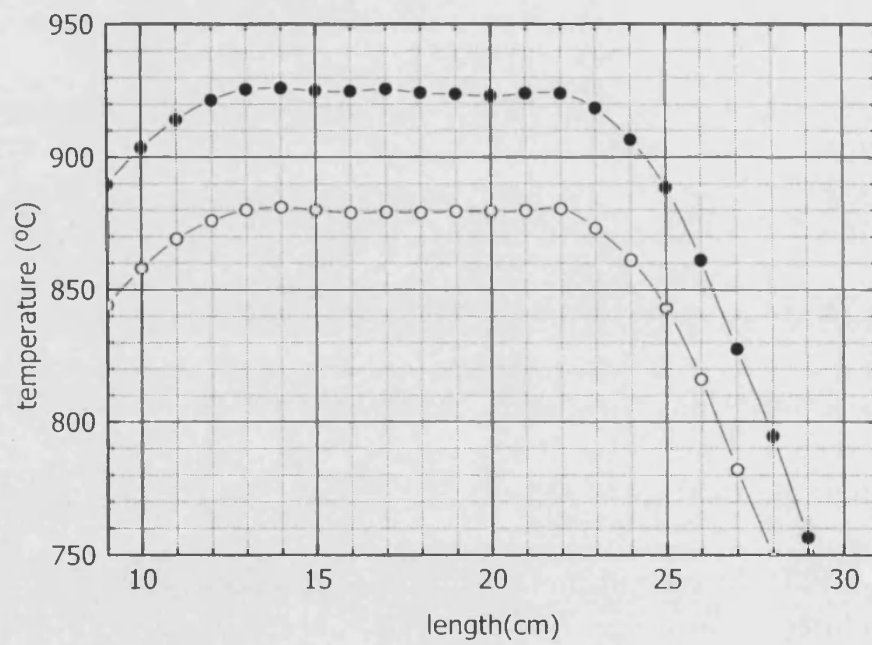


Figura 2.19 Perfil de temperatura per al creixement de HgMnSe

Summary

The main goal of this work is to grow good quality ingots of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ by shortcutting problems enumerated at the first chapter. A way for avoiding difficulties associated with mercury high vapor pressure is to use as precursor material not the elemental form but mercury binary compounds: HgTe and HgSe . Both of them have been synthesised and grown in a CTHM process, carried out at 520°C and 670°C . This low temperatures have allowed the use of thin-wall ampoules and a "home made" THM furnace, and the result has been a pure and high quality material.

We have also tried to make use of advantages of travelling solvent methods to overcome problems related to the growth of bulk MnTe . Solid–solid phase transitions, difficulties in managing manganese, reactions between the boule and quartz walls and off-stoichiometric deviations have been corrected by the application of two travelling zone methods: a classical THM process over a low temperature presynthesized ingot, and a modified THM, in which an increasing size solvent zone collects the tellurium that was added to the stoichiometric charge to decrease the reaction temperature. In addition to the low temperature advantages we have made use of purification properties of the travelling zone methods. This aspect is very important when manganese is involved.

In order to reduce Hg high pressure related to the high temperature synthesis reaction between the components in elemental form, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ bulk crystals were produced by a two-step procedure including (I) the alloy synthesis using HgTe crystals grown by the CTHM and elemental Mn and Te to complete the desired composition of $x = 0.11$, followed by (II) the Bridgman growth. The growth was carried out at a temperature in the range $700\text{--}850^\circ\text{C}$ and a rate of 1 mm/h .

With the aim to obtain crystals with homogeneous composition and to reduce the Hg high pressure related to the temperature synthesis reaction between the components in elemental form, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ bulk crystals were produced by the Cold Travelling Heater Method (CTHM). Following the technique initially proposed for the growth of CdHgTe by R. Triboulet and collaborators, the feed material was constituted by two segments of the binary compounds (HgTe and MnTe in our case) with a cross section to establish the desired composition. The growth was carried out at temperature of 600°C and rate of 2 mm/h.

Finally, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ bulk crystals were grown by the Bridgman method following a similar process to that depicted for $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. In this case, nominal composition were $x = 0.09$ and $x = 0.15$. The growths were carried out at a temperature in the range $800\text{--}925^\circ\text{C}$ and a rate of 1.5 mm/h. Because of the slightly higher temperatures and concentrations involved, a sublimation process was considered for the manganese, in order to reduce its contamination effects.

Part II

Characterització fonamental

Capítol 3

Morfologia i composició

La caracterització bàsica de qualsevol material en general i d'un semiconductor en particular ha de començar per l'observació de la seua morfologia. Per morfologia entendrem tot aquell conjunt de característiques del material que poden ser observades a simple vista o amb l'ajut de sistemes d'augment, ja siguin òptics o electrònics. Amb ells, hem de ser capaços d'identificar els possibles defectes, cavitats, grans, inhomogenitats, ... La constatació de la bona morfologia d'un material en cap cas implicarà la seua utilitat directa, però serà una condició *sin equa non* que justificarà o deixarà sense validesa qualsevol estudi posterior.

Un altre aspecte que condicionarà qualsevol estudi posterior dels materials considerats en el present treball és la seua composició. I més concretament, la distribució de la seua composició. Ens estem referint ara als composts ternaris, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ i $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$. El ja comentat efecte de segregació causat per la notable separació entre les línies *liquidus* i *solidus* dels seus diagrames de fase faran que l'anàlisi dels perfils de composició, en funció dels mètodes de creixement que s'han utilitzat amb la intenció de reduir aquest efecte, siga de capital importància. Si a més es considera que ambdós estudis, morfologia i composició, poden realitzar-se amb el mateix instrument, el microscopi electrònic, s'entendrà fàcilment com se'ls dedica en conjunt el primer dels tres capítols de caracterització fonamental.

S'encetarà el capítol justament amb l'explicació bàsica del principi de funcionament del microscopi electrònic, i els seus modes de operació, entre els que es troba el EDAX, que utilitzarem per a la determinació de la composició. A continuació presentarem els resultats obtesos, on es destacaran els aspectes més rellevants per a cadascun dels casos. No es

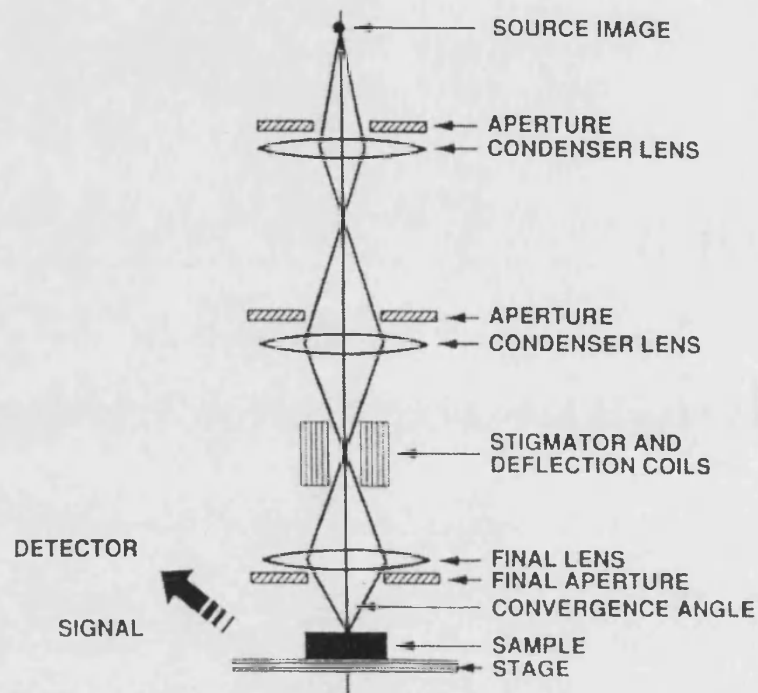


Figura 3.1 Esquema bàsic d'un microscopi electrònic d'agranat (SEM)

perdrà de vista en cap moment que els dos objectius principals d'aquest capítol seran:

1. Fer una primera valoració de la qualitat dels materials obtesos, per tal de motivar i justificar els estudis posteriors, i
2. Tractar de demostrar que, en el cas dels materials ternaris, les modificacions que hem aplicat dels mètodes de creixement condueixen a una reducció de l'efecte de segregació, sense pèrdua de qualitat.

3.1 Microscòpia electrònica (SEM)

Un microscopi electrònic d'agranat (SEM), del qual se'n dona un esquema bàsic a la figura 3.1, està format per dos subsistemes principals:

- (a) una columna electrònica que produeix un feix d'electrons focalitzat mitjançant lents electrostàtiques collectores, que agrana la superfície de la mostra de la mateixa forma en què ho fa el feix que produeix la imatge en un aparell de televisió, i



3.1. MICROSCÒPIA ELECTRÒNICA (SEM)

79

- (b) un sistema de detecció de senyal, processat i visualització. Aquest sistema detecta alguna de les formes d'energia emeses per la mostra sotmesa al bombardeig dels electrons, és a dir, la transdueix a senyal elèctric, que és amplificat, processat i visualitzat.

Vàrios són els modes en què poden funcionar els SEM: mode d'emissió (electrons secundaris i retrodispersats), de microanàlisi (rajos X), catodoluminiscència, col·lecció de càrrega, electrons transmesos i mode electroacústic [49]. Podem obtenir informació detallada de tots aquests modes de funcionament als textos especialitzats [49, 50, 51]. En aquesta memòria, només es farà menció dels dos primers que són els que han sigut emprats en el treball.

3.1.1 Mode d'emissió: secundaris i retrodispersats

L'espectre d'emissió electrònica d'un material sotmés al bombardeig d'un feix d'electrons està constituït per:

- (a) una regió d'electrons primaris o retrodispersats, de la mateixa energia que els electrons incidents
- (b) una regió d'electrons de baixa energia ($< 50keV$), o electrons secundaris, que proporcionen informació sobre la topografia de la superfície, i
- (c) una regió intermitja, d'electrons terciaris, poc útils per a la detecció.

La forma en què es detecten aquests electrons dona lloc als diferents modes en què pot treballar un SEM. En la figura 3.2 es mostra un resum de les configuracions típiques de cadascun d'ells. Es poden trobar més detalls en textos especialitzats, com ara els ja referits [49, 50, 51].

3.1.2 Mode de rajos-X (EDAX)

Els electrons d'alta energia que incideixen sobre un sòlid provoquen l'emissió d'un espectre de rajos X que consisteix a una banda de rajos X "blancs" o de Bremstrahlung, que no són útils, i les línies estretes característiques, que sí que ho són. L'emissió de les línies característiques de rajos X està produïda per les transicions entre nivells d'energia dels àtoms que formen el sòlid, i són característiques de cada element, per la qual cosa poden ser utilitzades per a la seua identificació.

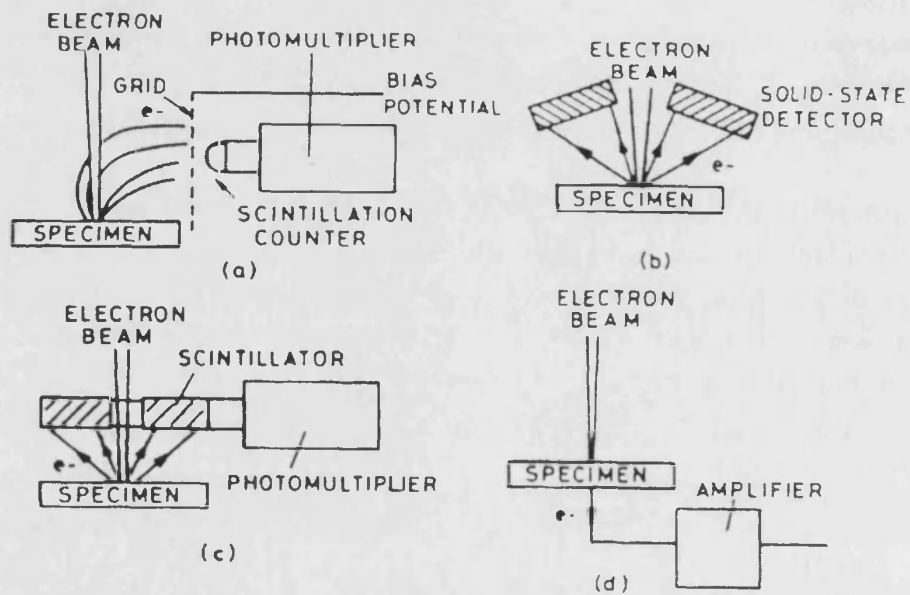


Figura 3.2 Modes bàsics de funcionament d'un SEM

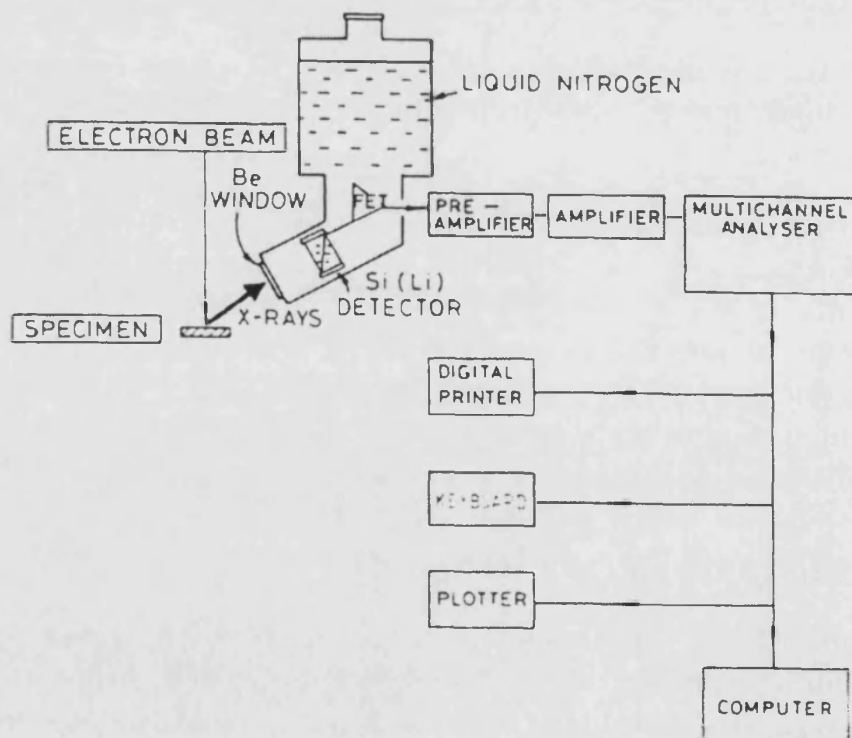


Figura 3.3 Esquema típic d'un sistema EDAX

En els SEM's, és molt habitual utilitzar espectròmetres de rajos X "dispersius en energia", que empen detectors d'estat sòlid [51]. Els fotons de rajos X incidents produeixen pulsos de corrent, l'alçada del qual és proporcional a l'energia del fotó, i com que $E = h\nu = hc/\lambda$, també és, inversament, una mesura de la longitud d'ona, λ . Per a contar els pulsos s'utilitza un analitzador d'alçada de pulsos. L'energia (o longitud d'ona) del pic a l'espectre de rajos X indica l'element de què es tracta, mentre que l'alçada del pic és una mesura de la concentració de l'element dins del volum considerat. A la figura 3.3 podem trobar un esquema general d'un sistema EDAX que s'acobla a un SEM clàssic. Poden realitzar-se anàlisis puntuals per tal de determinar la composició química del material en el punt d'impacte del feix d'electrons, o pot seleccionar-se una sola longitud d'ona i utilitzar la variació del seu contatge per a produir una micrografia de la distribució de l'element associat dins de la superfície observada. Per a obtenir resultats quantitius es pot fer ús de dues metodologies de mesura: es poden utilitzar estàndars de composició coneguda del material que s'està estudiant o es poden considerar valors teòrics dels elements. Aquest segon mètode, conegut com *semi-quantitatiu* és el que s'ha utilitzat en tot el treball. En aquest cas, cal recórrer a l'aplicació posterior del que es coneix com "correccions ZAF", per al nombre atòmic (Z), auto-absorció (A), i efectes fluorescents (F). Podem trobar-ne més detalls a [51] (p. 283 i ss.). Aquestes correccions venen incluídes en el software que habitualment lliuren els distribuïdors amb els sistemes de EDAX. Podem trobar més detalls a [49, 50, 51].

La microanàlisi EDAX és ràpida i, al menys, semi-quantitativa. És per això que és molt utilitzada en la identificació de materials. Tanmateix, els límits de detecció són, com a molt 5 parts en 10^4 , i els àtoms lleugers són molt difícilment detectats. En el nostre cas, els àtoms considerats són suficientment grans ($Z > 23$) per tal que el sistema no tinga cap problema en la seua detecció. A més, el rang de composicions nominals considerades (de l'ordre de $x = 0.1$), fa que puguem afirmar que la precisió de les dades EDAX donades en tot aquest capítol siga millor que l'1%.

3.2 Resultats i anàlisi

3.2.1 HgTe

Vàrios lingots de HgTe, de 8 a 10 cm, varen ser crescuts segons el mètode detallat a la secció 2.1.3. La fotografia d'un d'ells la mostrem a la figura

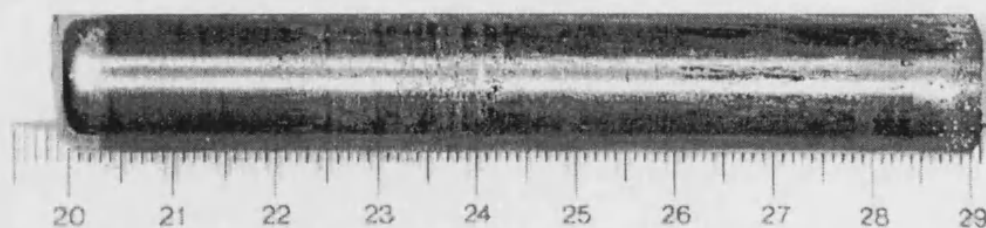


Figura 3.4 Fotografia digital d'un lingot de HgTe

3.4. Els lingots varen ser extrets de les ampolles sense cap dificultat. En cap dels casos es va detectar cap atac del material a l'ampolla ni cap indicatiu de trencament. Tampoc varen ser observades restes de mercuri sense reaccionar. Talls transversals dels lingots varen posar de manifest que el lingot estava format per tres o quatre grans cristalls.

Les llesques obteses varen ser sotmeses a observacions SEM, tant en mode d'electrons secundaris com retrodispersats, i no varen observar-se cap tipus de porositats ni malformacions. El material presentava una excel·lent homogenitat, sense restes d'elements no reaccionats. Només a l'extrem superior del lingot (l'extrem final) varen ser observades malformacions, justament en la regió rica en telur, on s'esperava que s'haveren segregat totes les impureses.

3.2.2 HgSe

Vàrios lingots de HgSe, de 8 a 10 cm, varen ser crescuts segons el mètode CTHM, detallat a la secció 2.2.3. A la figura 3.5 mostrem la fotografia d'un d'ells. Els lingots varen ser extrets de les ampolles sense fàcilment. En cap dels casos es va detectar cap atac del material a l'ampolla ni indicatiu de trencament. Es va procedir a fer un tall longitudinal, no diametral, al llarg del lingot la qual cosa va posar de manifest l'alt grau de cristallinitat del lingot. Posteriorment, el segment major va ser tallat en llesques transversals, que varen acabar de confirmar l'homogenitat del material. En alguns dels casos, podien obtenir-se vàries llesques seguides monocristal·lines, mentre que en altres, cada llesca estava formada per dos o tres cristalls. Un trencament casual del lingot posava de manifest la monocristal·linitat de part del mateix, la qual cosa es mostra a la figura 3.6.

Com en el cas anterior, les llesques obteses varen ser sotmeses a observacions SEM a tots els augments, i no varen observar-se cap ti-

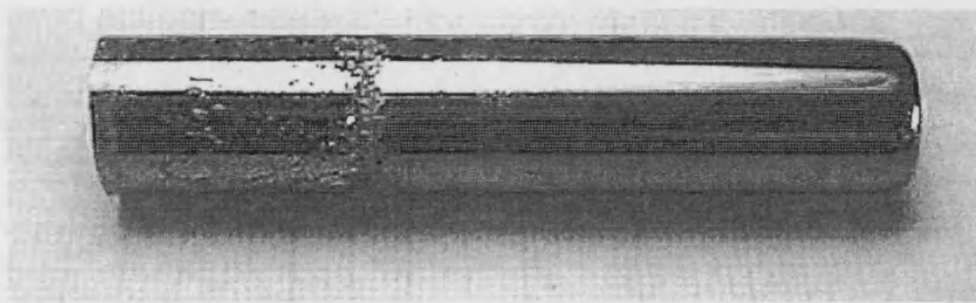


Figura 3.5 Fotografia digital d'un lingot de HgSe

pus de porositats ni malformacions. En aquest cas, es varen fer també anàlisis composicionals sobre algunes de les llesques obteses dels lingots, després d'haver estat polides mecànicament, amb pols de carbur de silici i química, amb una dissolució de brom en metanol al 5%. En cap d'elles es va detectar una desviació de l'estequiometria major que la sensibilitat de l'aparell (1%, aprox.). Només a l'extrem final del lingot, tal i com és previsible degut a la naturalesa del THM, es va detectar un excés de seleni.

3.2.3 MnTe

Tal i com es va descriure als apartats 2.3.3.1 (creixement THM) i 2.3.3.2 (creixement ISZ), s'han crescut lingots de MnTe d'uns 5–7 cm. Cal recordar que en ambdós casos, el creixement va consistir a un primer pas previ en el que es va obtenir un lingot sintetizat estequiomètric (THM) o no (ISZ) que posteriorment va ser sotmés a un procés de desplaçament de zona dissolvent de tamany constant (THM) o incremental (ISZ).

Pel que respecta al cas THM, el lingot sintetizat va ser extret de l'ampolla sense dificultats. L'ampolla no presentava atacs importants en les seues parets. Aquest lingot mostrava un aspecte homogeni, pero amb petites cavitats distribuïdes homogèniament, producte del ràpid refredament.

En quant al ISZ, com que el creixement s'havia de produir en la mateixa ampolla, no va ser possible fer cap observació del lingot sintetizat. L'única cosa que es va constatar és que l'ampolla no presentava trencaments ni atacs agressius.

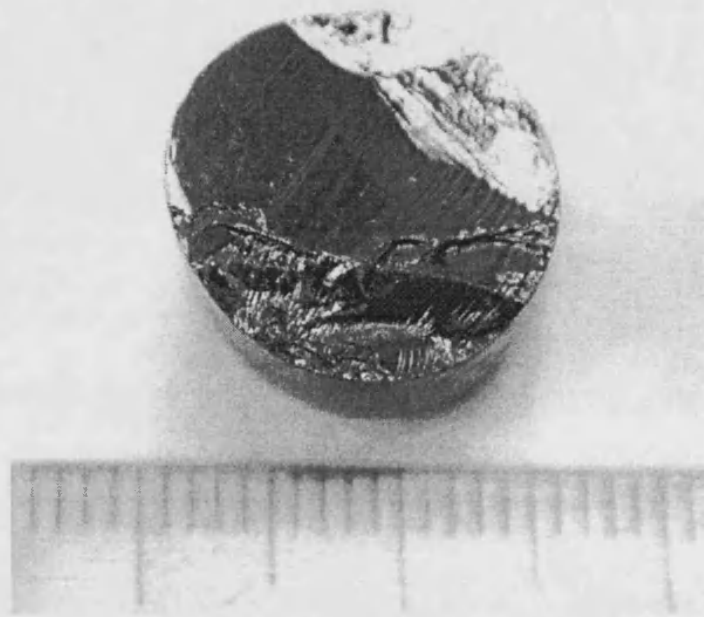


Figura 3.6 Fotografia d'un trencament transversal d'un lingot de HgSe

3.2.3.1 Morfologia

Estudis SEM varen ser realitzats sobre un bon grapat de mostres de MnTe, extretes de lingots crescuts per ambdós mètodes. Aquestes mostres varen ser polides mecànicament i química, com s'ha esmentat anteriorment, fins a obtenir una superfície especular. Es va fer ús d'un microscopi electrònic d'emissió de camp Hitachi 4100 per al seu estudi. No es va observar ninguna inhomogeneïtat en cap dels seus dos modes, secundaris i retrodispersats, en un rang d'augments que va anar desde $\times 150$ fins a $\times 15000$. A la figura 3.7 es mostren dues micrografies, preses en mode d'electrons retrodispersats, típiques de una mostra crescuda per THM (a), i d'altra crescuda per ISZ (b). Es impossible trobar-hi diferències.

Es varen assajar alguns experiments d'atacs químics per tal d'esbrinar una mica més la morfologia de les mostres obteses. Així, vàries mostres varen ser introduïdes en un bany de HNO_3 diluït amb metanol. Es resultats típics es mostren a la figura 3.8. Les cares de les mostres, atacades uniformement, no varen evidenciar la presència de fronteres de

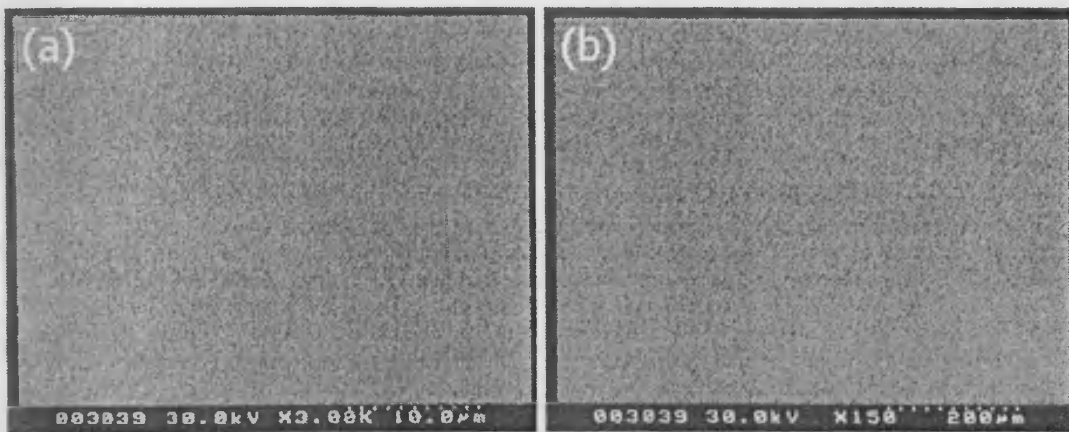


Figura 3.7 Micrografies SEM de MnTe en mode d'electrons retrodispersats: (a) THM; (b) ISZ

grans. Tanmateix, es poden observar diferències entre les mostres THM (Fig. 3.8(a)) i les mostres ISZ (Fig. 3.8(b)). En el darrer cas es poden veure forats d'unes 2–3 μm . No passa això amb les mostres THM, on no pot observar-se cap imperfecció de més de 0.5 μm . Aquesta diferència pot atribuir-se a la presència d'inclusions i precipitats de telur en una major densitat en el mètode ISZ que en el THM clàssic. Aquest resultat es pot explicar a la vista del diagrama de fases del MnTe (Fig. 2.7) i de la tècnica utilitzada. En el cas THM, la zona dissolvent manté el seu tamany durant tot el creixement, i amb això, també es manté el mateix punt de creixement en el diagrama de fases. Com que aquesta zona es relativament estreta, no existeixen gradients de composició axials importants. En el cas ISZ la zona augmenta de tamany en el seu viatge. A l'hora, el punt de creixement va desplaçant-se cap a la regió rica de telur. La major quantitat de telur posada en joc, afegit al tamany cada vegada més gran de la zona dissolvent fa augmentar les possibilitats de precipitats de telur.

També es varen assajar atacs similars amb àcid clorhídric. En aquest cas, inclús per a temps d'exposició relativament alts (> 10 min), la morfologia de cap de les mostres utilitzades es va veure afectada, tret d'una lleugera oxidació, superficial i homogènia, quan les mostres tornaven a entrar en contacte amb l'aire, abans de ser rentades.

3.2.3.2 Estudis composicionals

Per a la caracterització composicional mitjançant EDAX, els lingots de MnTe varen ser tallats longitudinalment amb una talladora de fil, per tal

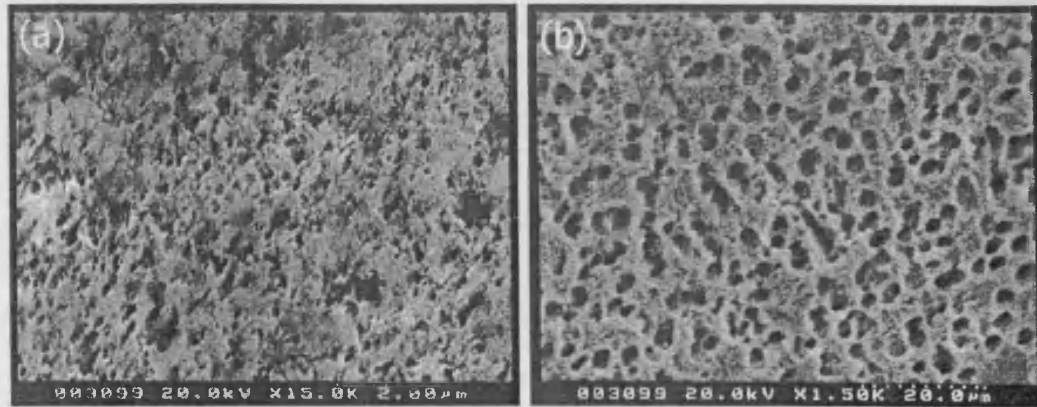


Figura 3.8 Micrografies SEM, en mode d'electrons secundaris, de MnTe atacat químicament: (a) THM; (b) ISZ

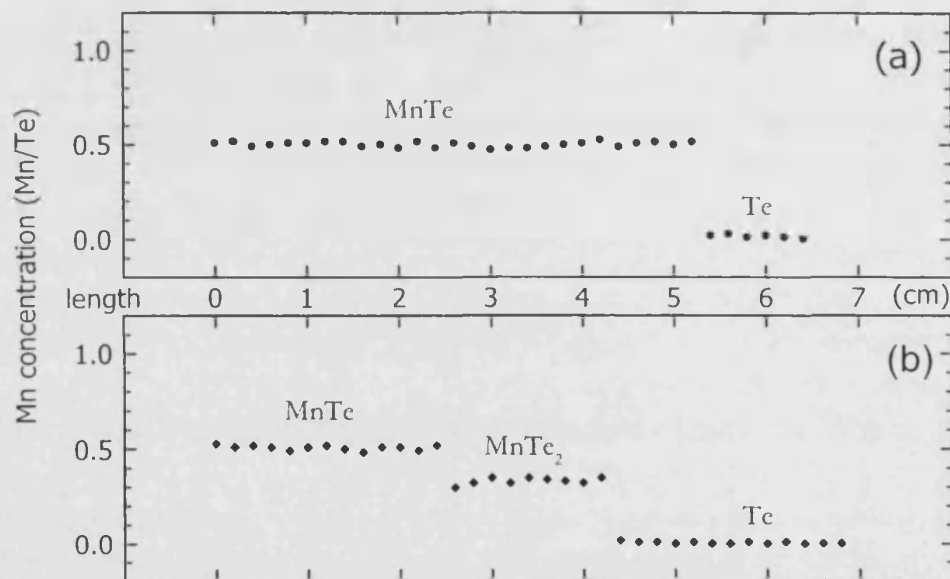


Figura 3.9 Perfil de composició axial de MnTe

d'extraure un segment que, una vegada polit mecànicament amb pols de SiC, va ser-ho químicament amb una dissolució de brom en metanol al 5%. Els estudis es varen fer sobre aquesta superfície neta, per detecció de les línies L_{α} del telur i K_{α} del manganés.

MnTe crescut per THM

Les mesures EDAX varen demostrar que els lingots obtesos per el mètode THM clàssic només presentaven MnTe estequiomètric, fins el límit de detecció del sistema (1%), tret de la zona de telur que actuà com a dissolvent. Podem veure el resultat a la gràfica 3.9(a). El fet que el mètode de creixement emprat siga no-estequiomètric, ha permès d'evitar la regió central del diagrama de fases (Fig. 2.7) amb dos avantatges pel que fa a la morfologia i la composició: d'una banda, s'han evitat els canvis de fase d'aquesta regió, amb la consegüent millora en la qualitat del material; de l'altra, s'ha aconseguit créixer material totalment estequiomètric que, a la vista del diagrama de fases, resultaria molt difícil amb mètodes estequiomètrics com el de Bridgman.

MnTe crescut per ISZ

El cas dels lingots obtesos pel mètode ISZ és ben diferent. Com cabia esperar de l'observació del diagrama de fases del MnTe (Fig. 2.7), apareixen tres zones perfectament distingibles i que es detallen a la figura 3.9(b). Aquesta disposició composicional es fàcil d'entendre si recordem la història del creixement. El procés començà en el punt del diagrama $y = 0.76$. Durant el creixement, el MnTe va cristal·litzant, i la zona va augmentant de tamany, al temps que també ho fa la proporció de telur al seu interior, fins que aplega un punt que la zona aplega al final del lingot, i comença a desplaçar-se el punt de creixement cap a la zona rica en telur, i baixa la temperatura de creixement. Per baix d'uns 740°C , apareixeran els primers precipitats de MnTe_2 . El moviment del punt de creixement no s'aturarà ahí, sinó que seguirà fins que no quede gens de MnTe, i l'única cosa que quede siga telur. La longitud que tindrà cadascuna d'aquestes zones pot calcular-se d'antuvi amb les expressions de la secció 2.3.3.2. En el nostre cas, amb $y_0 = 0.68$ i $y = 0.76$, i si mantenim la nomenclatura, al final:

$$\begin{aligned} \text{longitud de telur excedent} & \quad \ell_0 = 0.376 d \\ \text{longitud regió de MnTe}_2 & \quad \ell - \ell_0 = 0.275 d \\ \text{longitud regió de MnTe} & \quad d - \ell = 0.349 d \end{aligned}$$

que coincideixen amb les mesures EDAX.

3.2.4 HgMnTe

Com en els casos anteriors, es varen créixer vàrios lingots de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, tant per Bridgman com per THM. Els lingots obtesos presentaven a la vista un aspecte homogeni. En aquest cas, de forma paral·lela als estudis

composicionals duts a terme, les mostres considerades varen ser sotmeses a riguroses observacions, sense detectar-se en cap d'elles indicis de deformacions, inclusions o defectes macroscòpics. No obstant s'ha de dir també que no varen ser considerades a estudi les regions extremes dels lingots, que és on apareixen les majors concentracions de defectes.

Per a la caracterització composicional per EDAX, els lingots de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ varen ser tallats longitudinalment amb una talladora de fil i, com habitualment, polits mecànicament amb pols de SiC i química amb una dissolució de brom en metanol al 5%. Les línies que es varen integrar per al càlcul de composicions varen ser la L_α del telur, la K_α del manganés i la L_α del mercuri.

3.2.4.1 HgMnTe crescut per Bridgman

El perfil de concentració longitudinal de Mn típic al llarg d'un lingot de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ es mostra a la figura 3.10. Per la pròpia naturalesa intrínscica del mètode Bridgman, apareix un gradient de composició que comença en la regió del lingot que refreda primer. A partir d'ajustos fent ús d'un model de Pfann estàtic (secció 1.2.1), es va calcular el coeficient de segregació associat. El seu valor està comprès en el rang 3.5-3. Després d'aquesta primera zona, la concentració de Mn tendeix a mantenir-se constant en la resta del lingot, fins a la darrera zona, on se segreguen totes les impureses, que comprén un 20% de la longitud, i que no es mostra a la figura. Cal resaltar que més de la meitat de la longitud del lingot està dintre d'un 10% de desviació de la concentració nominal, la qual cosa ens fa ser optimistes sobre l'eficiència del mètode.

Per tal de valorar la uniformitat en la composició radial, es varen tallar vàries llesques de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en sentit perpendicular a la direcció de creixement, amb un gruix mitjà d'1 mm. Aquestes mostres varen ser rebaixades i polides com ja s'ha comentat en vàries ocasions, i posteriorment sotmeses a noves observacions EDAX. Les àrees pròximes a la zona central del lingot varen mostrar una excelent homogenitat composicional, mentre que les regions més pròximes als extrems presentaren concentracions de Mn lleugerament superiors (1 al 3%). Aquestes desviacions estequiomètriques estan causades pels gradients radials de temperatura que provoquen que les isoterms no siguin planes.

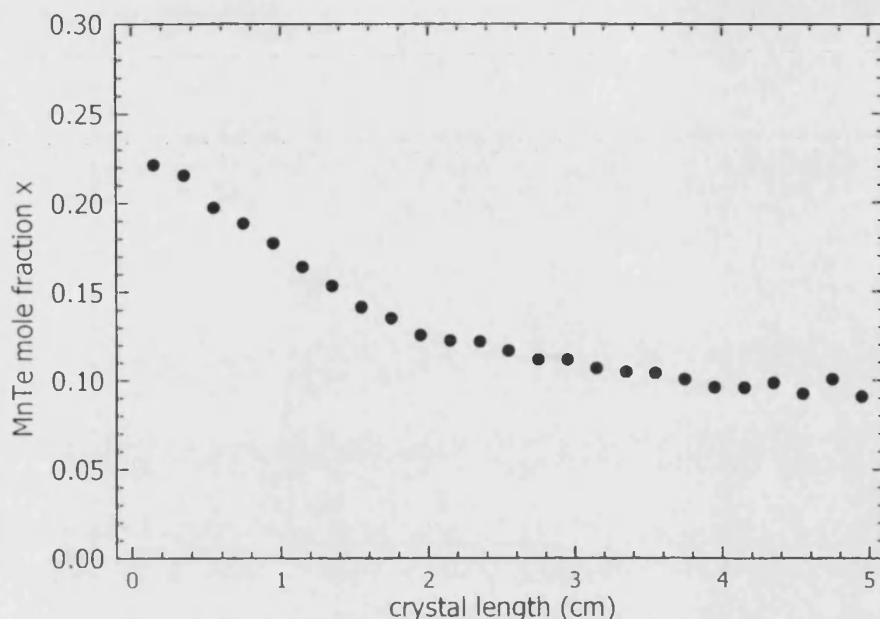


Figura 3.10 Perfil de composició axial de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crescut pel mètode de Bridgman

3.2.4.2 HgMnTe crescut per THM

El mètode experimental descrit a l'apartat 2.4.3.2 va donar com a resultat lingots que presentaven una aspecte altament homogeni. Per a la caracterització SEM, es va seguir el mateix procés de preparació que en els casos anteriors. Sobre la superfície resultant del tall longitudinal i posteriors polits, mecànic i químic, es va procedir als estudis semiquantitatius mitjançant el sistema EDAX, en la direcció de creixement. A la figura 3.11 es mostren els resultats. En aquesta gràfica s'observa clarament que les desviacions en la concentració de manganés estan dins de l'ordre de magnitud de l'error de l'aparell, i que, doncs, l'homogenitat de la seua fracció molar és sensiblement superior a aquella presentada pels lingots crescuts pel mètode de Bridgman. Com en el cas anterior, les línies que es varen integrar per al càlcul de composicions varen ser la L_α del telur, la K_α del manganés i la L_α del mercuri.

Després d'açò, es varen extraure algunes mostres transversals, en forma de llesques, per a procedir amb observacions composicionals transversals. Les mostres varen ser preparades com de costum. Un resultat

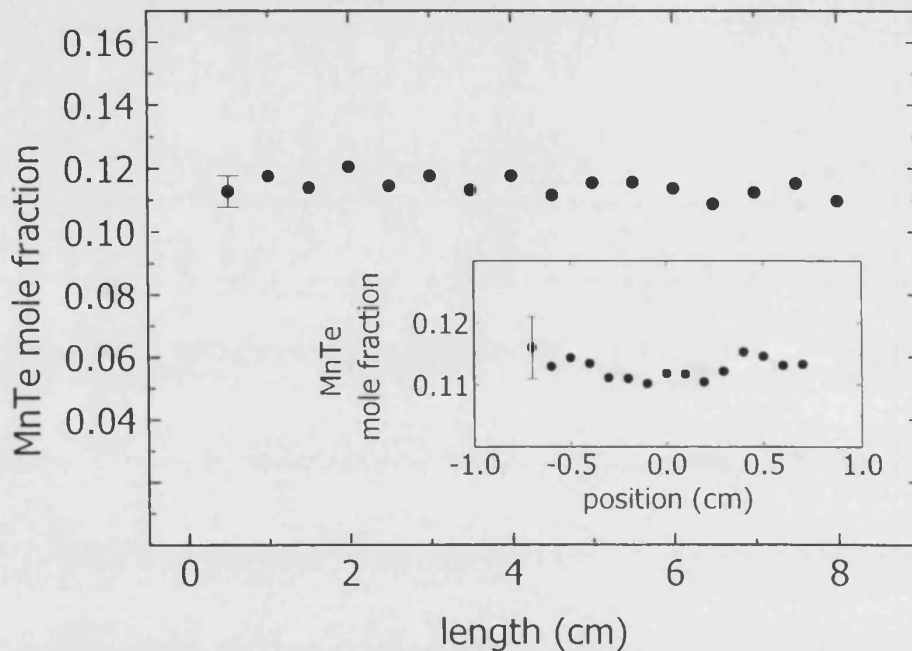


Figura 3.11 Perfil de composició axial de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crescut per THM

típic d'una mesura diametral es mostra en la gràfica interior de la figura 3.11.

Mentre que la homogenitat axial està influenciada per les condicions d'estat estacionari de dissolució i cristallització, la distribució radial de composició ve condicionada per la forma de la interfase de creixement [35]. S'ha de resaltar que totes les mostres observades varen presentar una homogenitat transversal notable, la qual cosa conclou que, durant el procés de creixement, el material crescut "oblidà" la distribució transversal inicial dels components binaris que formaven el material font. A més a més, per causa de la baixa velocitat de creixement en els experiments de THM, l'homogenitat radial està lluny de ser tan sensible als canvis com ho és en el cas del creixement Bridgman. Aquest fet provoca que els lingots de HgMnTe presenten una homogenitat transversal tan bona com la radial, la qual cosa permet de pensar en un òptim aprofitament de tot el material crescut.



3.2.5 HgMnSe

Vàrios lingots de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, de 6 a 7 cm, varen ser crescuts segons el mètode detallat a la secció 2.5.3. La fotografia d'un d'ells es mostra a la figura 3.12. Poden observar-se clarament petites imperfeccions a la superfície del lingot, causades per la reacció del manganés i els seus composts amb la paret de l'ampolla, tot i haver estat grafitades.

En aquest punt fem el mateix incís que en el cas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ i direm altra volta que els estudis composicionals i l'observació de la morfologia varen ser realitzades a l'hora.

Per a la caracterització composicional per EDAX, els lingots de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ varen ser tallats longitudinalment amb una talladora de fil i, com habitualment, polits mecànicament amb pols de SiC i química amb una dissolució de brom en metanol al 5%. Les línies que es varen integrar per al càlcul de composicions varen ser la L_α del seleni, la K_α del manganés i la L_α del mercuri.

A la figura 3.13 es mostra el perfil de concentració longitudinal de Mn al llarg de dos dels lingots de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crescuts en la forma detallada a l'apartat 2.5.3. Com ja es va explicar a aquella secció, es varen assajar dos perfils de temperatura de creixement, amb zones planes a 880°C i 925°C , per a dues composicions nominals de $x = 0.09$, i $x = 0.15$, respectivament. Per la pròpia naturalesa intrínscita del mètode Bridgman, apareix un gradient de composició que comença en la regió del lingot que refreda primer. S'ha tractat de fer un ajust de les dades de composició, fent ús d'un model de Pfann estàtic (secció 1.2.1), per tal de calcular el coeficient de segregació associat. El seu valor està comprés en el rang 3-4 en el cas $x = 0.15$ i 2-2.5 en el cas $x = 0.09$. A la figura no es mostra l'extrem final del lingot, que és on se segreguen totes les impureses.

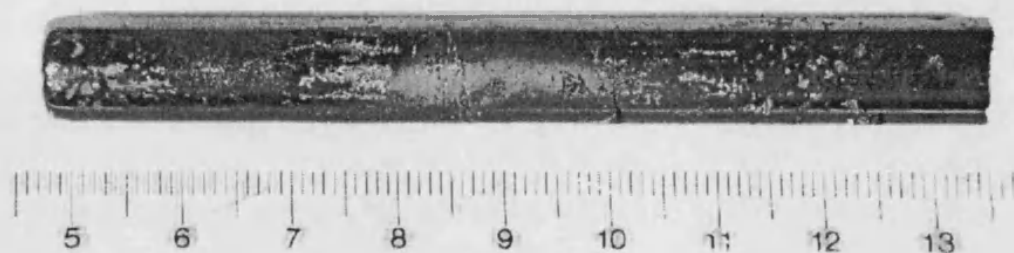


Figura 3.12 Fotografia digital d'un lingot de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$

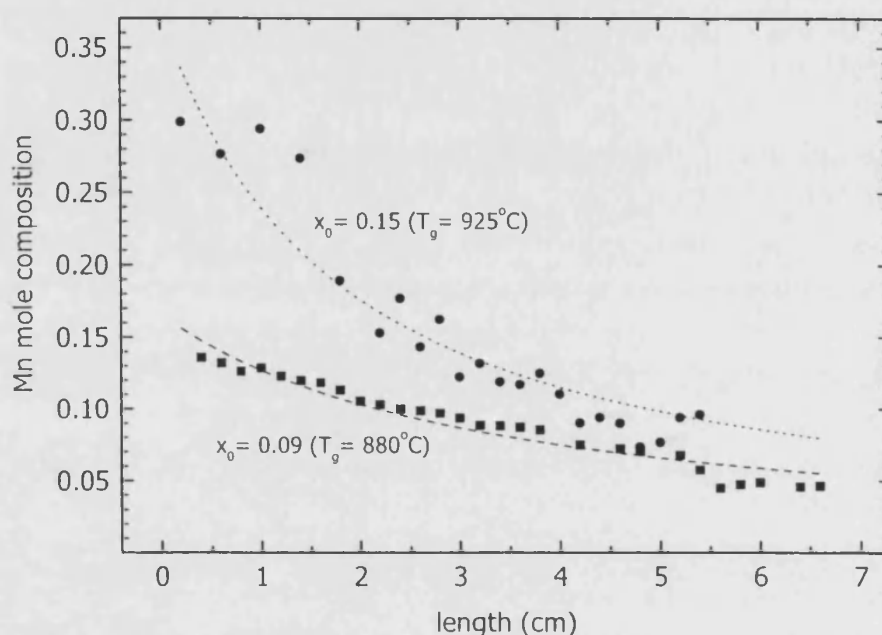


Figura 3.13 Perfil axial de composició del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ en un creixement Bridgman

Vàries coses cal comentar al respecte de la figura 3.13

- L'observació mitjançant SEM de les llesques de tots dos lingots varen posar de manifest la millor qualitat de les obteses del material $x = 0.09$. Una possible causa és que la major concentració de manganés motiva l'aparició d'imperficcions que repercuteixen negativament en la cristallinitat de la mostra. A més la major temperatura del bany fos pot produir uns majors efectes convectius que es traslladen directament a la qualitat del material sòlid, al temps que els atacs a les parets de quars poden ser font de nucleacions paràsites.
- L'homogenitat es manté millor en el material de menor composició. Aquest fet és intrínsec al mètode. La major concentració nominal provoca que les diferències de concentració siguin majors al llarg de tot el lingot. Una possible explicació és que els mateixos efectes convectius que minven la qualitat cristal·lina del material, també produeixen desviacions sobre l'estequiometria, la qual cosa es tradueix en una major dispersió dels punts de composició so-

bre la línia que hauria de marcar la seua variació en un procés de refredament gradual.

- El perfil de composició del manganés, per al cas $x = 0.09$, revela que vora la meitat del lingot està dintre d'un 10% de desviació de la concentració nominal. Aquest fet, que corrobora els resultats que ja s'han presentat per al cas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, ens permet d'afirmar que l'ús dels precursors binaris en el creixement dels semiconductors semimagnètics considerats, millora sensiblement l'efecte de segregació en els processos de creixement amb el mètode de Bridgman, la qual cosa ens permet de ser optimistes per a assajar aquesta mateixa filosofia en altres composts similars.

En resum, aquestes valoracions preliminars de la morfologia i composició dels materials crescuts ens permeten concloure que:

- Cap dels materials considerats presenta defectes aparents. En el cas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$, l'aparició d'inclusions se situa per damunt de $x = 0.05$.
- La segregació, sobretot en el cas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, s'ha vist reduïda considerablement.
- Els atacs de manganés també han estat reduïts, per causa de les menors temperatures posades en joc durant el creixement. Aquest fet és molt més notable quan parlem del MnTe .

Tots aquests resultats, tot i ser optimistes, han de ser complementats amb les mesures de difracció de rajos X que s'explicaran al següent capítol.

Summary

HgTe and HgSe Observations over samples of HgTe and HgSe, grown by the CTHM, have highlighted a good homogeneity, both morfological and composicional. Stoichiometry has been measured with an accuracy better than 1%.

MnTe Both methods, THM and ISZ-THM, have revealed to produce good quality crystals. The applied techniques have overcome some of the problems depicted in last chapter, mainly those related with the high temperature MnTe melting point. Compositional analysis have displayed a slight deviation towards tellurium excess in the ISZ-THM case.

Bridgman-Hg_{1-x}Mn_xTe In addition to the known properties in reducing the high vapour pressure of mercury, the use of HgTe as starting material in the Bridgman growth of Hg_{1-x}Mn_xTe crystals has proved to reduce segregation effects significantly.

THM-Hg_{1-x}Mn_xTe We have successfully applied the THM technique to the HgTe-MnTe system, consisting to the use of two segments of the binary compounds, with a cross section to establish the desired composition. The result has been an homogeneous material, axially and transversally, with a high degree of purity. Low temperatures involved have contributed to the success of the growth.

Hg_{1-x}Mn_xSe Experience achieved with Hg_{1-x}Mn_xTe allowed the application of a similar process to the growth of Hg_{1-x}Mn_xSe. So, ingots were prepared from HgSe, Mn and Se starting materials, with several compositions. Homogeneity was better in ingots with lower manganese concentration. Higher temperatures involved have advised the application of a sublimation process to the manganese.

Capítol 4

Difracció de rajos X

S'entén per difracció de rajos X un vastíssim conjunt de tècniques que tenen com a característica comuna l'aprofitament de la interacció d'aquest tipus de radiació amb la xarxa cristal·lina de la matèria. La multiplicitat de les necessitats ha provocat que es desenvolupen multitud de mètodes específics per a cadascuna d'elles.

Les nostres pretensions també són vàries.

En primer lloc, en aquest capítol, es preten establir clarament que l'estructura cristal·lina dels materials que hem crescut correspon a la fase buscada i que, al mateix temps, no apareix cap altra fase distinta. En aquest sentit, aquestes mesures complementaran les realitzades al capítol anterior.

En el cas dels materials ternaris ($\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ i $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$) volem conèixer en quina forma evoluciona l'estructura bàsica, típicament cúbica, de la xarxa del semiconductor II-VI inicial, i establir, si escau, els límits de solubilitat.

La tècnica que hem destriat per tal d'assolir tots aquests objectius és la de *difracció de rajos-X en pols*, tant per la seua disponibilitat, com per la seua contrastada eficàcia.

4.1 Difracció de rajos-X en pols

4.1.1 Introducció teòrica

La difracció de rajos X és tractada amb una gran rigurositat i extensió en un bon grapat de llibres de text (un dels textos clàssics és el de B. E. Warren [52]). Ací només direm que els rajos X són fotons amb

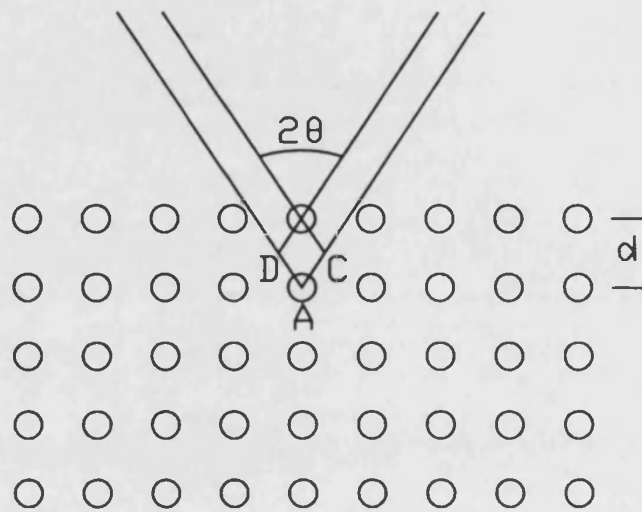


Figura 4.1 Llei de Bragg

una longitud d'ona de l'ordre d'una fracció de nanòmetre, si la comparem amb els centenars de nanòmetres de la llum visible. Tanmateix, en els sòlids cristal·lins, la separació entre els àtoms és també de l'ordre de la fracció de nanòmetre.

Un feix de rajos X té la capacitat de penetrar varies micres en el volum d'un material, depenent del seu coeficient d'absorció, i la direcció de la intensitat del feix difractat vindrà determinada per la periodicitat dels plànols atòmics en el sòlid cristal·lí. Considerem el cas que un feix de rajos X de longitud d'ona λ incideix sobre la superfície d'un monocristall amb un angle θ , que produirà un feix difractat a un angle θ (Fig. 4.1). El raig de la segona fila d'àtoms viatja una distància ($DA + AC$) major que el raig de dalt. Les dues files d'àtoms estan separades una distància d . Amb açò, per a produir un màxim de difracció, la diferència de camí ha de ser un nombre enter de longituds d'ona. Com que $DA = AC = d \sin \theta$, llavors:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

Aquesta és la coneguda equació de Bragg per a la difracció. Si mesurem θ , tot coneixent λ , d pot ser determinada i l'espaiat del cristall identificat.

Molts són els mètodes de caracterització i anàlisi que s'han desenvolupat al voltant de la difracció de rajos X (podem trobar-ne un bon recull, per exemple, a [51]), orientats cadascun a l'estudi d'un aspecte

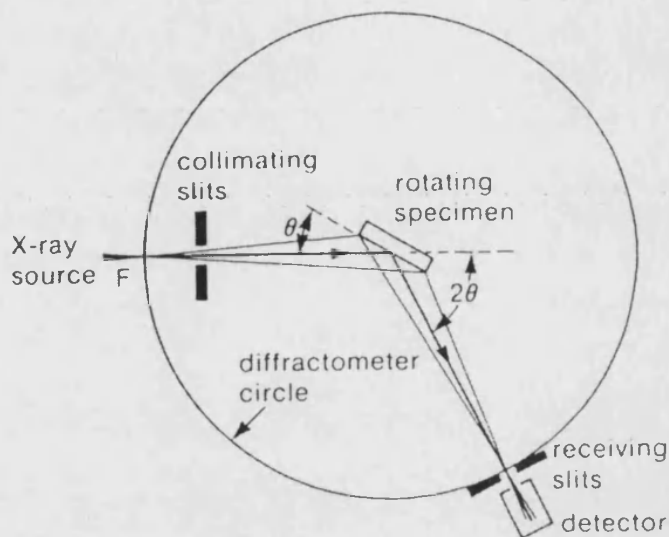


Figura 4.2 Esquema de la geometria Bragg-Brentano

de l'estructura dels materials. En aquesta memòria explicarem només el mètode de pols, que és el que principalment s'ha utilitzat. Aquest mètode és molt útil quan es tenen cristalls crescuts sense una orientació determinada, com és el nostre cas.

Una mostra de pols ideal consistirà a un munt de cristallets diminuts, de l'ordre de 10^{-3} cm o menys, orientats de forma totalment aleatòria. La radiació que requereix el mètode de pols és normalment el doblet $K_{\alpha_1\alpha_2}$, monocromats per una reflexió cristal·lina, o mitjançant l'ús d'un filtre, l'absorció K del qual estiga entre les longituds d'ona K_{α} i K_{β} de la font. El doblet $\text{Cu}K_{\alpha_1\alpha_2}$ ($\lambda = 1.542\text{\AA}$) amb un filtre de Ni ($\lambda_K = 1.488\text{\AA}$) és probablement la configuració més utilitzada.

Per a qualsevol conjunt de plans amb espaiat $d(hkl)$, hi haurà molts cristalls orientats de tal forma que els seus plànols- hkl s'ajustaran a l'angle de Bragg θ amb el feix primari. Com que els cristalls correctament orientats tindran totes les orientacions sobre el feix primari, i el feix difractat formarà un con d'angle 2θ . Per a cada separació de plànols cristal·logràfics $d(hkl)$, apareixerà un con d'angle $2\theta(hkl)$.

Els patrons de difracció de pols poden ser enregistrats mitjançant una pel·lícula sensible o amb un difractòmetre de conteig. La mostra en pols ha de presentar una cara absolutament plana. La radiació monocromàtica divergeix des de l'esclatxa d'entrada. La radiació difractada és seleccionada per una esclatxa secundària. S'obliga que les distàncies EO

i OR siguin iguals, i com que el plànol de la mostra es manté simètric respecte dels dos feixos, primari i difractat, s'assegura la condició de focalització. És el que s'anomena geometria de Bragg-Brentano, la qual trobem esquematitzada a la figura 4.2. La radiació que trespassa l'esclatxa secundària és detectada per un contador, generalment un cristall centellejador, que amplifica el senyal i l'envia a un sistema d'enregistrament, normalment un ordinador. Durant tot el procés de mesura, el feix incident i el detector es mouen a la mateixa velocitat angular, ω , i així es manté la relació 2θ en qualsevol moment. Al final, tindrem un difractograma d'angles (2θ) en funció de les intensitats. Per a un difractograma obtés de la forma anterior, l'àrea del pic enregistrada serà proporcional a la potència per unitat de longitud, és a dir, la intensitat integrada.

4.1.2 Procediment de mesura

Per a les mesures dels difractogrames en pols presentades en aquest capítol, es va fer ús d'un difractòmetre model Seifert 3000TT. Aquest és un model de doble eix, on els dos eixos es mouen de forma solidària per tal de realitzar els agranats $\theta-2\theta$. L'equip va provist d'un tub generador de coure, amb un filtre de Ni, que filtra tota la radiació, tret de les dues línies $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$. Tractaments posteriors, via *software*, s'encarregaran d'eliminar la contribució de la segona línia. L'equip no incorporava cap altre sistema monocromador primari, però sí que disposava d'un secundari per tal d'eliminar els efectes de fluorescència en la mostra. Es disposen diverses esclatxes, de l'ordre d'1 mm d'amplada, per tal que el feix de la font linial fos suficientment estret per tal de discriminar tots els pics. Les condicions de mesura varen ser en tots els casos de 40 kV i 20 mA.

Les mostres utilitzades per a aquestes mesures eren polvoritzades en un morter d'àgata fins a un tamany de cristall de l'ordre de poques micres. Aquesta pols es disposava sobre uns vidres amorfos que presentaven un fons molt reduït.

Els difractogrames així obtesos varen ser analitzats amb el programa DRXWin v1.4, realitzat per Vicent Primo, de l'ICMUV. Amb l'ajut d'aquest programa es va aconseguir fixar exactament tots els pics de difracció, així com eliminar les contribucions de la radiació $K\alpha_2$.

Els valors dels pics obtesos d'aquesta manera, es varen introduir en un parell de programes de càlcul de paràmetres de xarxa, Tior i Dicvol91, de lliure distribució. Aquests programes fan servir algorismes basats en la tècnica de mínims quadrats per tal de suggerir paràmetres

	HgTe [53]	HgTe (exp.)	HgSe [53]	HgSe (exp.)
(1 1 1)	23.849	23.888	25.354	25.358
(2 0 0)	27.585	26.678	29.356	29.414
(2 2 0)	39.438	39.488	41.968	42.080
(3 1 1)	46.611	46.644	49.642	49.662
(4 0 0)	56.959	57.032	60.854	60.854
(3 3 1)	62.638	62.681	66.980	66.979
(4 2 2)	71.509	71.520	76.634	76.657
(5 1 1)	76.583	76.622	82.292	82.477
(4 4 0)	84.843	84.874	—	—
(5 3 1)	89.724	89.765	—	—
paràmetres de xarxa (Å)				
Treor	6.4604	6.4572(5)	6.085	6.0840(7)
Dicvol		6.4568(9)		6.0825(16)

Taula 4.1 Pics de difracció en pols de HgTe i HgSe

de xarxa òptims per a la llista de pics considerats.

4.2 Resultats i anàlisi

4.2.1 HgTe i HgSe

A la figura 4.2.1 presentem un resum dels resultats de les mesures de difracció de rajos X sobre varies mostres de HgTe i HgSe crescudes per CTHM.

A banda de mostrar uns valors quasi idèntics valors de referència, la qual cosa ens dona una idea de la bona qualitat del material obtés, aquests mateixos paràmetres varen romandre dins d'un marge de variació del 0.03% en tots els lingots de HgTe i d'un 0.02% en tots els lingots de HgSe. Aquesta dada corrobora els resultats preliminars sobre la morfologia i estequiometria en quant a l'homogenitat del material obtés.

4.2.2 MnTe

Per tal de confirmar els resultats obtesos dels estudis microscòpics, i amb l'objectiu de detectar possibles barreja de fases, es varen realitzar difractograms de pols $\theta-2\theta$ amb un nombre significatiu de mostres obteses de diversos punts de cada lingot.

	MnTe [53]	mostra a	mostra b
(0 0 2)	26.507	26.549	26.509
(1 0 1)	28.127	28.157	28.148
(1 0 1)	36.527	36.603	36.618
(1 1 0)	43.495	43.604	43.600
(1 0 3)	47.755	47.860	47.856
(1 1 2)	51.627	51.797	51.704
(2 0 1)	52.488	52.719	52.691
(0 0 4)	54.582	54.650	54.650
(2 0 2)	57.995	58.224	58.202
(2 0 3)	66.495	66.719	66.722
(2 1 1)	70.480	70.729	70.700
(1 1 4)	72.224	72.384	72.373
(2 1 2)	75.234	75.562	75.478
(3 0 0)	79.790	80.029	80.094
(2 1 3)	82.870	83.136	83.160
paràmetres de xarxa (Å)			
a	4.158	4.1487(4)	4.1487(7)
c	6.726	6.711(1)	6.713(2)

Taula 4.2 Pics de difracció en pols de MnTe crescut per THM

4.2.2.1 MnTe crescut per THM

Hem resumit els resultats dels estudis de rajos X amb mostres cresques per THM a la taula 4.2.2.1. De l'anàlisi d'aquests resultats es pot concloure que en els lingots crescuts per THM només apareixen pics corresponents a l'estructura hexagonal corresponent a la fase α -MnTe. Aquest resultat permet d'evitar tractaments tèrmics posteriors per tal d'eliminar les traces de MnTe₂, tal com fou necessari en altres casos, segons que s'explica al treball de Mateika [26]. Ell va atribuir la formació de MnTe₂ del telur en el telurur de manganés sòlid quan baixa la temperatura.

Una segona conclusió que es pot extreure és que la variació màxima en el paràmetre de xarxa al llarg de tot el lingot es de menys del 0.03%, la qual cosa dóna compte de la notable homogenitat estructural del material. La densitat teòrica calculada a partir dels paràmetres de xarxa i les masses atòmiques és: $\rho = 6.061 \text{ g/cm}^3$.

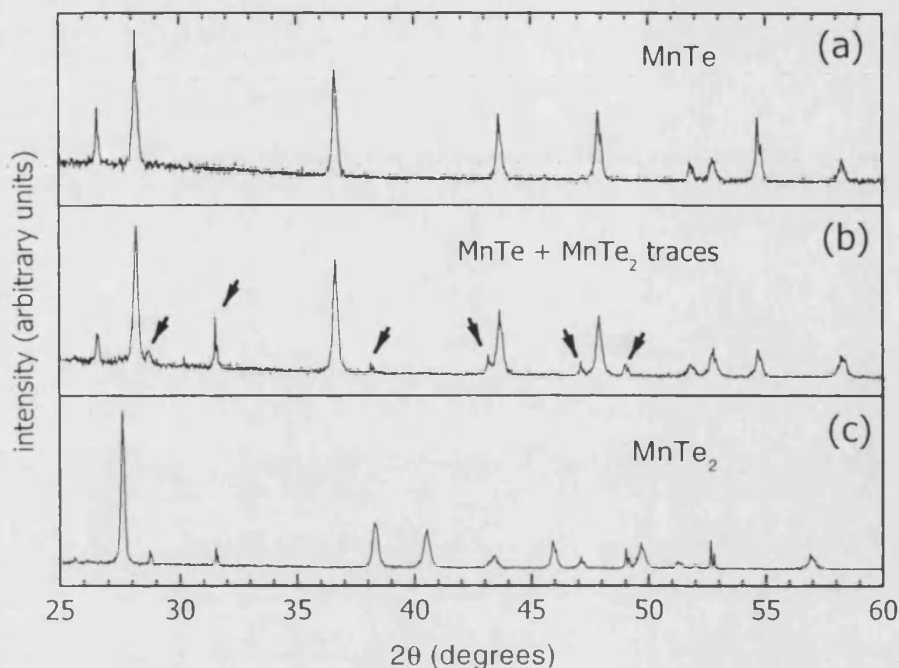


Figura 4.3 Difractogrames de rajos-X de varies mostres de MnTe crescudes pel mètode ISZ

4.2.2.2 MnTe crescut per ISZ-THM

Pel que fa a les mostres crescudes pel mètode ISZ-THM, l'homogeneïtat es trenca en les interfases. A la taula 4.2.2.2 es mostra el resum dels pics observats. La mostra a està extreta del centre de la zona de MnTe, la mostra b es trobava just en el canvi de fases i la zona c ja estava dins de la regió de MnTe₂. L'explicació a aquest fenomen ja l'hem apuntada en el capítol anterior, quan es comentava la distribució de composicions en els lingots. De la mateixa forma, en la interfase entre la regió on ha crescut MnTe i la zona de MnTe₂, hi haurà una transició on apareixeran les dues fases i, amb elles, els pics de difracció corresponents a les dues estructures, hexagonal i cúbica, respectivament.

Probablement la figura 4.3 mostre més gràficament el fenomen. En el diagrama (a) només apareixen pics corresponents a la fase NiAs de la fase α -MnTe. En la mostra (b), extreta de la interfase MnTe-MnTe₂, comencen a observar-se alguns dels pics del compost cúbic MnTe₂. Aquests pics es fan molt més evidents en el apartat (c), on ja apareixen sense restes de MnTe.

MnTe	MnTe ₂	MnTe ₂ [53]	mostra a	mostra b	mostra c
	(1 1 1)	22.150		22.156	22.206
	(2 0 0)	25.577		25.641	25.608
(0 0 2)			—	26.553	
(1 0 1)			28.144	28.164	
	(2 1 0)	28.681		28.711	28.723
	(2 1 1)	31.521		31.509	31.535
(1 0 2)			36.610	36.630	
	(3 1 1)	43.103		43.141	—
(1 1 0)			43.610	43.640	
	(2 3 0)	47.150		47.102	—
(1 0 3)			47.855	47.874	
	(3 2 1)	48.986		49.013	49.017
(1 1 2)			51.796	51.784	
(2 0 1)			52.711	52.805	
	(4 0 0)	52.618		52.672	52.624
(0 0 4)			54.644	54.682	
(2 0 2)			58.212	58.228	
	(4 2 1)	61.032		61.050	—
(2 0 3)			66.733	66.752	
(2 1 1)			70.725	—	
(1 1 4)			72.411	72.430	
	(2 5 0)	73.330		73.282	—
	(5 2 1)	74.679		74.767	—
(2 1 2)			75.528	75.532	
	(4 4 0)	77.624		77.641	—
(2 1 3)			83.180	—	
paràmetres de xarxa (Å)					
	a	6.950	4.1475(4)	4.1466(5)	6.947(2)
	c		6.712(1)	6.7089(8)	

Taula 4.3 Pics de difracció en pols de MnTe crescut per ISZ-THM

Si ens restringim ara només a la zona de MnTe, podem dir que la variació dels paràmetres de xarxa al seu interior torna a ser de menys del 0.03%. En aquest cas, però, la densitat teòrica és de $\rho = 6.067 \text{ g/cm}^3$. Aquest petit increment pot ser de nou atribuït a l'excés de telur que es produeix en el procés de creixement per ISZ-THM.

	HgTe [53]	$x = 0.0$	$x = 0.074$	$x = 0.116$	$x = 0.141$
(1 1 1)	23.849	23.888	23.906	23.951	23.967
(2 0 0)	27.585	26.678	—	27.703	27.730
(2 2 0)	39.438	39.488	39.516	39.571	39.599
(3 1 1)	46.611	46.644	46.701	46.762	46.782
(4 0 0)	56.959	57.032	57.132	57.153	57.222
(3 3 1)	62.638	62.681	62.780	62.841	62.882
(4 2 2)	71.509	71.520	71.627	71.723	71.748
(5 1 1)	76.583	76.622	76.724	76.820	76.859
(4 4 0)	84.843	84.874	—	85.121	85.163
(5 3 1)	89.724	89.765	89.884	90.030	90.072
paràmetres de xarxa (Å)					
Treor	6.4604	6.4572(5)	6.4453(6)	6.4421(5)	6.436(1)
Dicvol		6.4568(9)	6.4484(12)	6.4423(8)	6.4390(9)

Taula 4.4 Pics de difracció en pols de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

4.2.3 HgMnTe

Per tal de determinar el paràmetre de xarxa en funció de la concentració de manganés en el cas del mètode Bridgman, i amb l'objectiu de detectar possibles traces de fases diferents de les desitjades durant el creixement amb tots dos mètodes, es varen aprofitar les mostres que havien estat objecte d'estudi mitjançant SEM per a procedir a la realització de difractograms en pols.

4.2.3.1 HgMnTe crescut per Bridgman

La primera cosa que s'ha de dir és que en cap de les mostres estudiades per difracció de rajos X es va detectar ninguna fase diferent de l'esperada, la cúbica corresponent a la xarxa HgTe. A la taula 4.2.3.1 es resumeixen els estudis realitzats.

La figura 4.4 mostra la dependència del paràmetre de xarxa a en funció de la concentració en el rang $0.0 < x < 0.15$. Encara que la fase cúbica del MnTe només pot estabilitzar-se artificialment mitjançant el creixement MBE, pot entendre's l'aliatge $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com una barretja ordenada de les fases cúbiques de HgTe i MnTe. En aquest cas, si suposem que s'acompleix la llei de Vergard, pot extrapolar-se el valor teòric del paràmetre de xarxa de la fase cúbica del MnTe. El valor obtingut d'aquesta forma és $a = 6.332 \text{ \AA}$, que coincideix amb el donat en [5] per a la fase cúbica del MnTe crescut per MBE.

Es pot fer un raonament sobre la metaestabilitat de la fase cúbica del

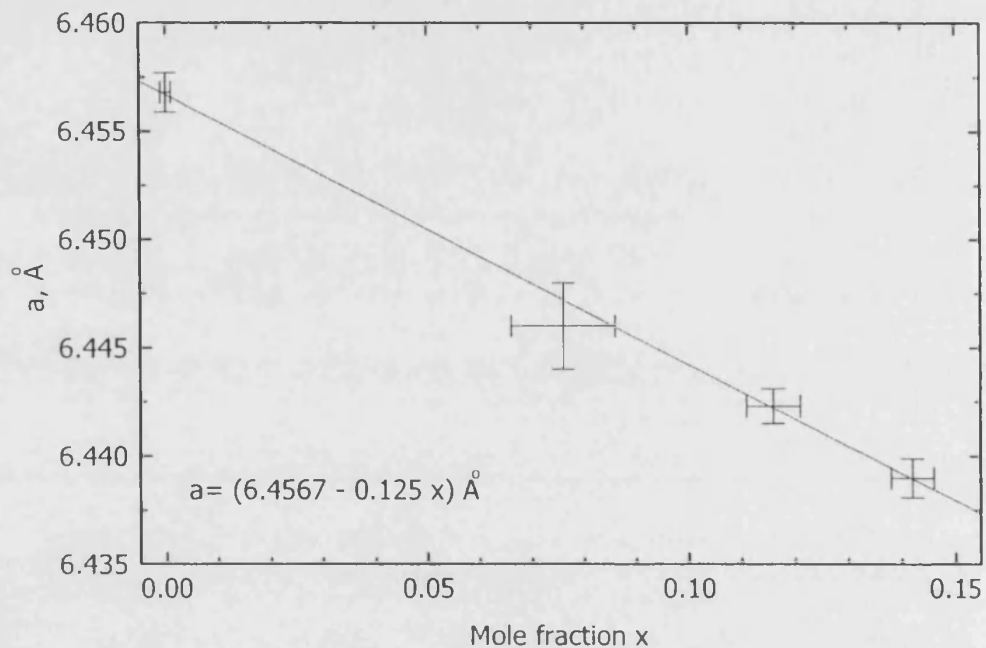


Figura 4.4 Dependència amb la concentració del paràmetre de xarxa en $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

MnTe , basat en l'analogia que es pot admetre entre els processos de creixement dirigit (MBE), l'aplicació de pressió o temperatura i la formació d'aliatges. En tots tres hi ha implícit un condicionament sobre la disposició dels àtoms en assolir una estructura diferent de la que podríem considerar "fase- α ", més estable. En el primer cas, el creixement, quasi atòmic, fa que els àtoms es disposen tot seguint l'estructura del substrat. En el segons cas, i considerem només la pressió perquè és més fàcil d'entendre, l'aplicació d'una pressió externa pot reordenar l'estructura cristal·lina del material. Per últim, la incorporació d'àtoms de manganés a una xarxa inicial de HgTe obliga a aquests a situar-se només on permet la química i la geometria, és a dir, substituint els àtoms de mercuri, i creant així una "subxarxa" cúbica de MnTe , que anirà modificant el paràmetre de ara fins a un límit de concentració on ja no serà estable i apareixeran les primeres inclusions.

Aquesta idea ens permet d'entendre com mitjançant tres camins, que podrien semblar completament diferents, es pot aplegar a la mateixa estructura. Tornarem sobre aquesta idea en la discussió dels resultats de solubilitat del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$.

4.2.3.2 HgMnTe crescut per THM

Per tal de contrastar els resultats de la microscòpia electrònica i detectar, si escau, una possible barreja de fases, es varen realitzar difractogrames θ - 2θ de rajos X en pols amb mostres obteses de diferents punts del lingot. Aquesta anàlisi va determinar que només la fase cúbica corresponent a la xarxa de HgTe estava present en el material. Aquest resultat ve a confirmar que la velocitat de creixement aplicada ha sigut suficientment baixa com per permetre la completa dissolució sòlida i posterior transport del MnTe en el HgTe, sense cap mena de traça de MnTe hexagonal, tal com podia esperar-se per causa del mètode utilitzat (secció 2.4.3.2).

El paràmetre de xarxa promitjat que es va obtenir a partir dels difractogrames fou de $a = (6.442 \pm 0.002) \text{ \AA}$, que implica menys d'un 0.03% de variació al llarg de tot el lingot, que pot ser atribuït a les petites variacions en l'estequiometria. Si seguim la llei de Vergard en el cas del sistema pseudo-binari HgTe-MnTe, tenim que aquest valor correspon justament a una concentració de manganés de $x = 0.11$.

4.2.4 HgMnSe

Per tal de determinar el paràmetre de xarxa en funció de la concentració de manganés en el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, crescut pel mètode Bridgman, i amb l'objectiu de detectar possibles traces de fases diferents a la cúbica durant el creixement amb tots dos mètodes, es varen aprofitar les mostres que havien estat objecte d'estudi mitjançant SEM per a procedir a la realització de difractogrames en pols.

La figura 4.5 mostra la dependència del paràmetre de xarxa a en funció de la concentració en el rang $0.0 < x < 0.20$. S'observa clarament l'acompliment de la llei de Vergard per al rang de composició considerat. Així, i fent ús d'un plantejament anàleg al fet per al cas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, pot extrapolar-se el valor teòric del paràmetre de xarxa de la fase cúbica del MnSe, que dóna 5.695 \AA . La interpretació en aquest cas és, però, no tan immediata. El MnSe presenta una fase estable, α -MnSe, i una metastable, β -MnSe, totes dues cúbiques. La primera és de tipus ZnS mentre que la segona és NaCl. Els paràmetres de xarxa són, respectivament, $a = 5.462 \text{ \AA}$ i $a = 5.820 \text{ \AA}$. És obvi que el valor que s'extrapola dels resultats és coherent amb aquestes dades, però és molt arriscat afirmar cap a quina d'aquestes dues fases tendeix la llei de Verlag. Podem dir, tanmateix, que estudis similars duts a terme per Anna Pajaczowska [16] estableixen el valor del paràmetre de xarxa extra-

	HgSe [53]	$x = 0.04$	$x = 0.07$	$x = 0.15$	$x = 0.18$
(1 1 1)	25.354	25.430	25.459	25.510	25.688
(2 0 0)	29.356	29.445	29.486	29.523	29.733
(2 2 0)	41.969	42.090	42.150	42.209	42.505
(3 1 1)	49.642	49.797	49.881	49.940	50.273
(2 2 2)	52.006	52.163	52.248	52.333	52.684
(4 0 0)	60.854	61.021	61.100	61.201	61.575
(3 3 1)	66.980	67.172	67.273	67.381	67.857
(4 2 0)	68.941	69.163	69.355	69.375	69.785
(4 2 2)	76.634	76.867	76.998	77.108	77.640
(3 3 3)	82.292	82.492	82.636	82.763	83.654
paràmetres de xarxa (Å)					
Treor	6.085	6.0176(9)	6.0535(6)	6.0606(9)	6.0695(5)
Dicvol		6.0172(16)	6.0527(8)	6.060(1)	6.0692(12)

Taula 4.5 Pics de difracció en pols de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$

polat en $a = 5.90 \text{ \AA}$, valor sensiblement més pròxim a la fase metastable $\beta\text{-MnSe}$.

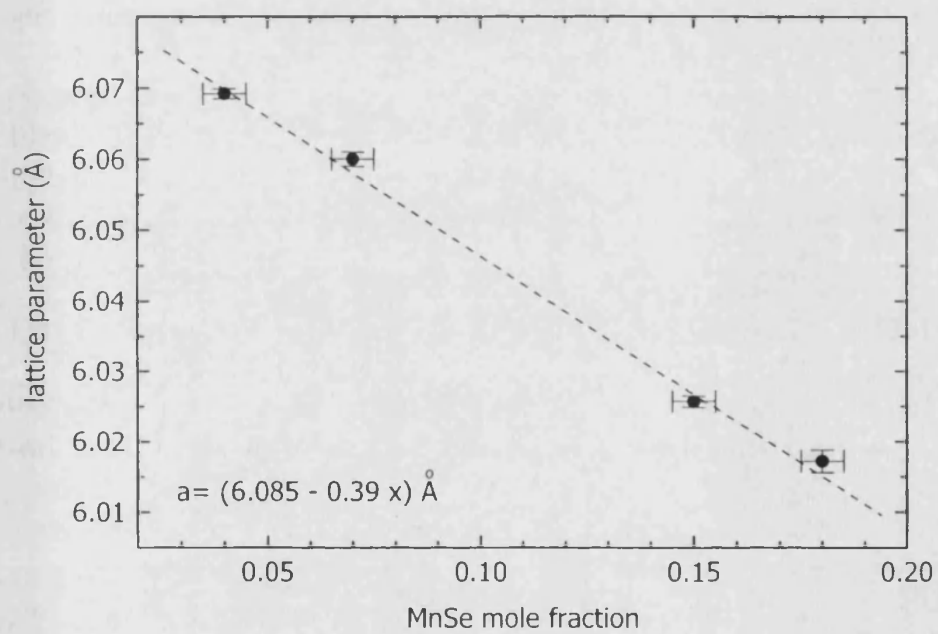


Figura 4.5 Dependència amb la concentració del paràmetre de xarxa en $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Summary

HgTe and HgSe X-Ray powder diffraction results over HgTe and HgSe samples have revealed no existence of phases different from the cubic one. Moreover, variation on the lattice parameter along the ingot was less than 0.03% in HgTe and 0.02% in HgSe. These values give good account of the excellent structural homogeneity of both materials.

MnTe Similar results have been obtained for THM-grown MnTe. In relation to ISZ-THM grown MnTe, some phase mixing was detected in the interphase region between MnTe and MnTe₂ zones, as expected from the diagram of phases of Mn-Te.

Bridgman-Hg_{1-x}Mn_xTe Lattice parameter calculation from powder diffraction diagrams has allowed the confirmation of Vegard's law on Bridgman grown Hg_{1-x}Mn_xTe samples. No other phases different from the cubic one were detected.

THM-Hg_{1-x}Mn_xTe X-Ray diffraction analysis over THM grown Hg_{1-x}Mn_xTe samples allowed us to conclude:

- So grown ingots displayed an excellent structural homogeneity.
- No traces of MnTe were detected.

Bridgman-Hg_{1-x}Mn_xSe Similarly to Hg_{1-x}Mn_xTe, Vegard's law was confirmed for Bridgman grown Hg_{1-x}Mn_xSe samples. Again, no mixing phases appeared.

Capítol 5

Determinació del gap

La propagació de la radiació electromagnètica a través d'un semiconductor depèn, en general, de la temperatura i pressió externes, i pot ser modificada amb l'aplicació de camps elèctrics i magnètics. Les mesures dirigides a esbrinar tots aquests tipus d'efectes poden ser notablement útils per tal de conèixer l'estructura i els nivells d'energia dels semiconductors.

Moltes de les propietats de transport dels semiconductors poden ser explicades si s'assumeix un interval d'energia, que comunment s'anomena *gap*, entre les bandes de valència i de conducció.

Així, en aquest capítol pretenem determinar el valor del *gap* de tots els materials crescuts, a partir de mesures de transmitància òptica. Cal dir, però, que en el cas dels binaris HgTe i HgSe no tindrà sentit fer aquests estudis ja que, com que són composts *semimetàl·lics*, presenten un *gap* negatiu a temperatura ambient.

5.1 Teoria òptica

Quan una ona electromagnètica incideix sobre un medi interacciona amb ell, i es produeix un intercanvi d'energia. Si anomenem I_0 la radiació incident, i I_R la radiació reflectida, es defineix el factor de reflexió d'un sòlid com:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (5.1)$$

que dona compte de la fracció d'energia reflectida a l'extrem del cos. La dependència que presenta aquest factor de reflexió respecte de la

frequència, $R(\omega)$, o el que és igual, de la longitud d'ona, $R(\lambda)$, rep el nom d'espectre de reflexió.

La intensitat transmesa que penetra en el medi anirà decreixent a mesura que augmente el gruix de la capa. La intensitat de la radiació absorbida, dI , serà proporcional a la intensitat incident, I , i al gruix, dx :

$$-dI = \alpha I dx \quad (5.2)$$

on α és el que es convé en anomenar coeficient d'absorció, i representa la quantitat d'energia absorbida per una capa de gruix unitat, quan la intensitat del feix incident és igual a α . Aquest coeficient és funció de la longitud d'ona de la radiació incident, i s'anomena $\alpha(\lambda)$ (o de forma equivalent, $\alpha(\omega)$) l'espectre d'absorció del material.

Si integrem l'expressió anterior per a una capa de gruix d , s'obté la llei de Buger-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (5.3)$$

5.1.1 Mecanismes d'absorció en un semiconductor

La interacció de fotons amb els electrons d'un semiconductor proporciona una gran quantitat d'informació: la posició d'una línia d'absorció (o emissió) indica l'energia de separació de dos nivells; l'energia fotònica més baixa a la qual comença l'estructura espectral revela la fita per a una classe de transicions; la forma de l'espectre dona una mesura de la probabilitat de transició o de la distribució d'estats; etc.

En els processos d'absorció, un fotó d'energia coneguda excita un electró des d'un estat de baixa energia cap a un altre estat d'energia major. En funció d'açò, l'absorció en un semiconductor ocorre degut a transicions de banda a banda, formació d'excitons, transicions entre nivells localitzats i bandes, i entre els estats fonamentals i els excitats de nivells localitzats. També és possible l'absorció deguda a transicions entre estats de la mateixa banda. Adicionalment, resonàncies degudes als estats vibracionals de la xarxa i dels defectes, poden introduir absorció.

Si tenim en compte totes les consideracions anteriors, és possible distingir fins a cinc tipus fonamentals d'absorció òptica segons la naturalesa de les transicions internes:

Absorció intrínseca o fonamental: transició d'electrons des de la banda de valència a la banda de conducció, quan el semiconductor absorbeix un fotó.

Absorció extrínscica: transició d'electrons entre nivells d'impuresa, des d'aquests a una banda o a l'inrevés.

Absorció per portadors de càrrega lliure, o per excitacions col·lectives d'aquests.

Absorció per vibracions de la xarxa.

Absorció per estats lligats electró-buit (excitons).

Pel que respecta al present treball, es tractarà només l'absorció fonamental, tant directa com indirecta.

5.1.1.1 Absorció intrínscica o fonamental

S'anomena absorció fonamental en un semiconductor a la que produeix la transició d'un electró de la banda de valència a la banda de conducció. La dependència espectral del coeficient d'absorció per a valors de $\hbar\omega$ lleugerament superiors al gap del semiconductor ($\hbar\omega \cong E_g$) depèn únicament de l'estructura de bandes del material al voltant del màxim de la banda de valència i al mínim de la banda de conducció. Poden produir-se dues situacions:

Transicions directes

En aquest tipus de transicions, el màxim de la banda de valència i el mínim de la banda de conducció es donen per al mateix valor del quasiimpuls \mathbf{k} . Les lleis de conservació del quasiimpuls i de l'energia exigeixen que:

$$E_c(\mathbf{k}') = E_v(\mathbf{k}) + \hbar\omega \quad (5.4)$$

$$\hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{k}_{\text{fot}} \quad (5.5)$$

amb $E_c(\mathbf{k}')$ i $E_v(\mathbf{k})$ les energies de les bandes de conducció i de valència respectivament, $\hbar\omega$ l'energia del fotó absorbit en eixa transició i $\hbar\mathbf{k}_{\text{fot}}$ el seu vector d'ona.

Per a valors típics del gap ($E_g \cong 1 \text{ eV}$ que correspon a $\lambda_g \cong 800 \text{ nm}$), la longitud d'ona del fotó absorbit serà de l'ordre d' 1 eV , i $k_f \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$, és a dir, quatre ordres de magnitud més petit que els valors típics del quasiimpuls per als electrons, per la qual cosa en les transicions directes: $\mathbf{k}' \cong \mathbf{k}$, d'ahí que també s'anomenen transicions verticals.

Per tal d'obtenir la dependència espectral del coeficient d'absorció $\alpha(\lambda)$ s'utilitza un model semiclàssic en què les transicions són induïdes

per una pertorbació dependent del temps. Per trobar eixa dependència és necessari conèixer la relació entre el coeficient d'absorció α i la probabilitat de les transicions electròniques induïdes pels fotons.

Pel que respecta a les nostres necessitats en quant a la interpretació dels resultats de les mesures d'absorció òptica, podem assimilar tots els paràmetres a una constant, i considerar que:

$$\alpha = A(\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (5.6)$$

Aquesta expressió descriu el coeficient d'absorció per a una transició directa, i d'ella es dedueix que el semiconductor no absorbeix fotons d'energia inferior al gap, i per a fotons d'energia superior al gap el coeficient d'absorció és proporcional a l'arrel quadrada de la diferència entre l'energia del fotó i el gap.

Transicions indirectes

Són aquelles en què el màxim de la banda de valència i el mínim de la banda de conducció no es donen per al mateix valor del quasiimpuls \mathbf{k} . En aquest cas, la llei de conservació del quasiimpuls no pot satisfer-se si no intervé una partícula amb un quasiimpuls del mateix ordre que el dels electrons, que siga capaç de transmetre als electrons des de la banda de valència. En els sòlids, aquestes partícules són els *quants* de vibració de la xarxa, anomenats *fonons*, que transporten una energia $\hbar\omega_{\text{fon}}$ i un quasiimpuls $\hbar\mathbf{k}_{\text{fon}}$. En aquest cas, les lleis de conservació seran:

$$E_c(\mathbf{k}') = E_v(\mathbf{k}) + \hbar\omega_{\text{fot}} \pm \hbar\omega_{\text{fon}} \quad (5.7)$$

$$\hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{k}_{\text{fot}} \pm \hbar\mathbf{k}_{\text{fon}} \quad (5.8)$$

$$\mathbf{k}' \cong \mathbf{k} \pm \mathbf{k}_{\text{fon}} \quad (5.9)$$

Per tal de calcular el coeficient d'absorció d'una transició indirecta, haurem de considerar la intervenció de les tres partícules: electró, fotó i fonó. Donat que es tracta d'un procés en què intervien tres partícules, la seua probabilitat serà menor que la de les transicions directes, i és per això que el coeficient d'absorció per a aquestes transicions és dos o tres ordres de magnitud inferior que per a les transicions directes.

El coeficient d'absorció per a una transició indirecta s'expressa en la forma [54]:

$$\alpha(\hbar\omega) = \begin{cases} \frac{A}{\hbar\omega} \left[\frac{(\hbar\omega - E_g^{\text{ind}} + E^{\text{fon}})^r}{e^{\frac{E^{\text{fon}}}{k_B T}} - 1} \right] & \text{si } \hbar\omega > E_g^{\text{ind}} - E^{\text{fon}} \\ 0 & \text{si } \hbar\omega < E_g^{\text{ind}} - E^{\text{fon}} \end{cases} \quad (5.10)$$

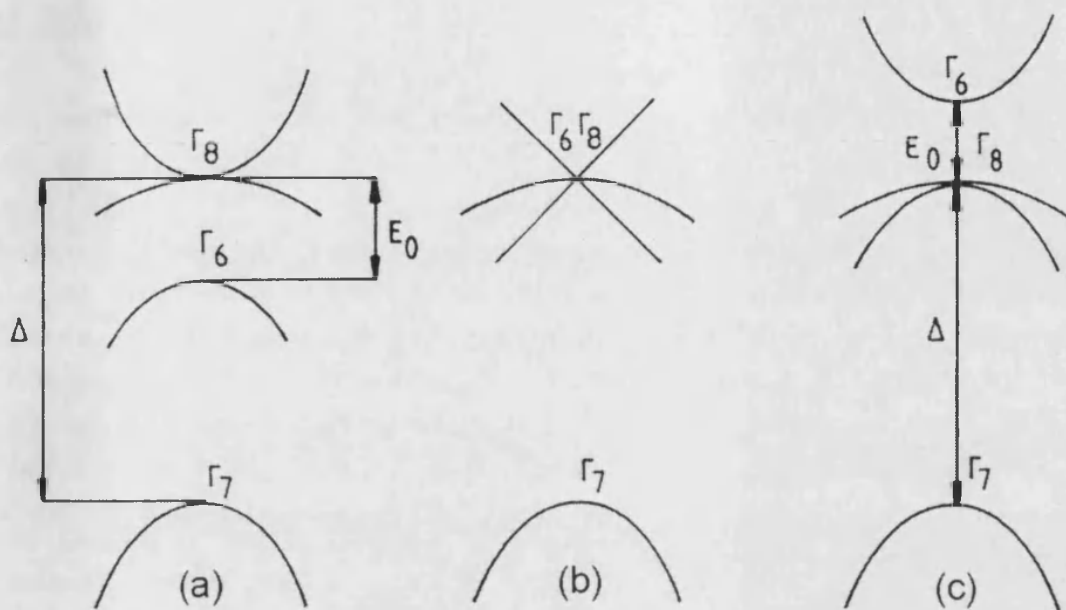


Figura 5.1 Estructura de bandes dels composts II-Mn-VI

$$\alpha(\hbar\omega) = \begin{cases} \frac{A}{\hbar\omega} \left[\frac{(\hbar\omega - E_g^{\text{ind}} - E^{\text{fon}})^r}{1 - e^{-\frac{E^{\text{fon}}}{k_B T}}} \right] & \text{si } \hbar\omega > E_g^{\text{ind}} + E^{\text{fon}} \\ 0 & \text{si } \hbar\omega < E_g^{\text{ind}} + E^{\text{fon}} \end{cases} \quad (5.11)$$

5.1.2 Comportament del gap en els DMS de gap estret

La majoria dels treballs sobre els semiconductors semimagnètics de gap estret estan referits als aliatges II-VI basats en mercuri, és a dir, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ i $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. Ells varen ser també els que primer es varen estudiar de manera sistemàtica.

Ja en les primeres investigacions s'apuntava que les propietats semiconductores del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ no podien ser enteses completament en termes dels models teòrics existents que havien estat aplicats amb èxit a materials considerats anàlegs, com ara el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Tanmateix, mentre que cap camp magnètic fos aplicat, l'estructura de bandes del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ semblava ser qualitativament la mateixa que el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$.

Com en altres materials de gap estret amb simetria cúbica, el mínim de la banda de conducció i el màxim de la banda de valència es donen al punt central Γ de la zona de Brillouin, la qual cosa ens indica que tindran gap directe. Hi ha tres bandes amb energies similars: una quatre vegades degenerada, amb simetria Γ_8 , i dues doblement degenerades,

amb simetries Γ_6 i Γ_7 . La seqüència d'aquestes bandes varia amb la composició del cristall.

Per a valors baixos de la fracció molar, x , de Mn, es té el que s'anomena ordenació invertida de les bandes (o configuració de gap nul induït per simetria), tal i com s'indica a la figura 5.1(a). Amb l'augment de la concentració de manganés, la banda Γ_6 es desplaça cap a dalt, i a un valor pròxim a $x = 0.065$ (a 4.2 K), se superposa amb la banda Γ_8 (Fig. 5.1(b)). Per damunt d'aquest punt de transició semietall-semiconductor, la banda Γ_6 comença a formar la banda de conducció (Fig. 5.1(c)), mentre que la banda Γ_8 esdevé les bandes de buits lleugers i pesants. El gap d'energia E_g , definit com la diferència d'energia entre els nivells Γ_8 i Γ_6 , és llavors positiu, i les bandes assoleixen l'ordenació semiconductora usual.

5.2 Tècniques experimentals

5.2.1 Mesura del coeficient d'absorció òptica

El coeficient d'absorció òptica α pot obtenir-se directament de l'espectre de transmissió d'una mostra. Per a tal efecte, considerem un feix de llum monocromàtica de longitud d'ona λ i intensitat I_0 que incideix sobre una cara d'una làmina semiconductora de cares plano-paral·leles el gruix d de la qual és conegut. En travessar la làmina, es mesura la intensitat de la llum transmesa I emergent de la cara oposada. La transmissió o coeficient de transmissió de la mostra $T \equiv I/I_0$, tot tenint en compte les reflexions múltiples que es produeixen dins la làmina ve donat per:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{(1 - R e^{-\alpha d})^2 + 4R e^{-\alpha d} \sin^2(\delta/2)} \quad (5.12)$$

on s'ha fet ús del coeficient de reflexió R per a la intensitat en la interfase aire-semiconductor, definit com:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (5.13)$$

on n és la part real de l'índex de refracció i κ és la seua part imaginària. Prop del front d'absorció, la part imaginària de l'índex de refracció $\kappa = \lambda\alpha/4\pi$ és molt menor que la part real, per la qual cosa pot considerar-se que:



$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (5.14)$$

A més, la transmitància depèn del defassatge δ que es produeix entre dues ones consecutives que travessen el medi:

$$\delta = k\Delta = \frac{4\pi}{\lambda}nd \quad (5.15)$$

on k és el mòdul del vector d'ones de la radiació incident, Δ és la diferència de camí òptic entre les dues ones consecutives, i d és el gruix de la mostra. Com es pot comprovar, l'espectre de transmitància en funció de la longitud d'ona presenta un patró d'interferència amb màxims i mínims en $\delta/2 = m\pi$ i $\delta/2 = (m+1/2)\pi$, respectivament, amb m un nombre natural.

Quan la mostra és suficientment gruixuda com per considerar la longitud d'ona molt menor que el producte del coeficient d'extinció per el gruix, $\lambda \ll \kappa d$, el patró d'interferències no és observable, ja que el caràcter ondulatori del feix és menyspreable. En aquest cas, la transmitància de la mostra serà el promig en la fase de la transmitància de l'interferòmetre Fabry-Perot:

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} T d\phi = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-\alpha d}} \quad (5.16)$$

on s'ha reanomenat $\phi = \delta/2$. Aquesta expressió equival a sumar les intensitats de les ones superposades a l'eixida de la làmina i dividir per la intensitat incident. En el cas que l'absorció siga menyspreable, aquesta expressió pot reescriure's en la forma:

$$\langle T \rangle = \frac{(1-R)^2}{1-R^2} = \frac{1-R}{1+R} \quad (5.17)$$

L'expressió 5.16 permet d'obtenir el coeficient d'absorció en funció de la transmitància promig de la mostra, ja que es pot aïllar α si ressolem l'equació de segon grau:

$$e^{2\alpha d} - \frac{(1-R)^2}{\langle T \rangle} e^{\alpha d} - R^2 = 0 \quad (5.18)$$

amb la qual cosa s'obté:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2\langle T \rangle} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2\langle T \rangle} \right]^2 + R^2} \right] \quad (5.19)$$

Així, doncs, coneguts el gruix de la mostra d , el coeficient de reflexió R , i la transmitància promig de la mostra $\langle T \rangle$, és possible d'obtenir de forma relativament senzilla el coeficient d'absorció α d'una mostra de cares plano-paral·leles en una zona de l'espectre electromagnètic lliure d'interferències.

Al laboratori, les condicions experimentals varien d'unes mesures a altres, de forma que la intensitat luminosa enregistrada pel fotodetector depèn d'una sèrie de factors tals com la superfície de la mostra, intensitat de la làmpara, focalització de la llum, tamany del detector, amplificació del senyal, ... Aquestos factors alteren els espectres de tal forma que el valor de la transmitància que s'obté experimentalment d'una làmina de cares plano-paral·leles tot seguint l'expressió $T = I/I_0$ no coincideix, per norma general, amb el valor de la transmitància teòrica absoluta donat per l'equació (5.16). Per tal de resoldre aquest problema a l'hora d'obtenir la transmitància absoluta considerarem que, en la pràctica, la intensitat enregistrada resulta multiplicada per un factor H en el que agrupem tots els factors experimentals, de forma que la intensitat transmesa vindrà donada per $I = HTI_0$, on T és el coeficient de transmissió absolut o transmitància absoluta, i I_0 és la intensitat de la font luminosa. Així, doncs, quan medim I/I_0 , el que estarem fent és, en realitat, mesurar la transmitància experimental $T_{\text{exp}} = HT$.

Per a determinar la transmitància absoluta a partir de l'espectre de transmitància experimental, podem procedir de dues formes:

- (a) Considerem un espectre de transmitància en el que el semiconductor és transparent en el límit de la màxima transmitància, és a dir, $\alpha = 0$ en aqueixa zona de l'espectre. Amb açò, la transmitància experimental mesurada en aquest límit haurà de coincidir amb la transmitància teòrica absoluta quan α és nul,

$$T_0 = \frac{(1-R)^2}{1-R^2} = \frac{1-R}{1+R} = \frac{2n}{1+n^2} \quad (5.20)$$

de forma que, en aquesta zona, hi haurà una proporcionalitat entre la transmitància teòrica T_0 i la experimental T_{exp} que és màxima $T_{\text{exp}}(\text{màx})$

$$F = \frac{T_0}{T_{\text{exp}}(\text{màx})} \quad (5.21)$$

aquest factor de correcció $F = 1/H$ és el que haurem d'usar per a multiplicar tot l'espectre de transmitància experimental per tal d'obtenir la corresponent transmitància absoluta, ja que les condicions de l'experiment són invariables durant la presa de cada espectre complet. Així:

$$T = FT_{\text{exp}} = \frac{T_{\text{exp}}}{T_{\text{exp}}(\text{màx})} T_0 \quad (5.22)$$

- (b) Un poc diferent és el procés de càlcul de la transmitància absoluta a partir de la experimental en el cas que no es puga considerar que en la regió de màxima transmitància, on el senyal és $T_{\text{exp}}(\text{màx})$, el coeficient d'absorció, α , siga nul. En aquest cas suposarem que tenim un espectre de transmitància que és proporcional a l'anterior i en el que podem identificar una zona en la que el semiconductor siga transparent, i en la qual anomenarem el senyal $T'_{\text{exp}}(\text{màx})$.

Si la transmitància teòrica T'_0 és proporcional a $T'_{\text{exp}}(\text{màx})$, la transmitància teòrica per a aqueixa longitud d'ona, però en el cas que $\alpha \neq 0$, T_0 serà proporcional a $T_{\text{exp}}(\text{màx})$, amb la qual cosa es pot establir una relació entre les transmitàncies teòriques en ambdós casos:

$$T_0 = T'_0 \frac{T_{\text{exp}}(\text{màx})}{T'_{\text{exp}}(\text{màx})} \quad (5.23)$$

De nou, com en el cas anterior, entre la transmitància teòrica T_0 i la transmitància experimental $T_{\text{exp}}(\text{màx})$ hi ha un factor de proporcionalitat F que és aquell pel qual s'ha de multiplicar la transmitància experimental T_{exp} per a obtenir la transmitància absoluta T :

$$T = FT_{\text{exp}} = \frac{T_0}{T_{\text{exp}}(\text{màx})} T_{\text{exp}} = \frac{T_{\text{exp}}}{T'_{\text{exp}}(\text{màx})} T'_0 \quad (5.24)$$

En aquest cas, s'ha d'introduir la transmitància teòrica T_0 en aquest punt, per a la qual cosa cal calcular l'expressió (5.23). És la única diferència amb el cas (a).

Quan ja s'ha calculat la transmitància absoluta, és possible calcular el coeficient d'absorció de la mostra a partir de l'espectre de transmitància experimental d'acord amb l'expressió (5.19), on haurem d'especificar el gruix de la làmina d , el seu índex de refracció n , a partir del qual s'obté el coeficient de reflexió R , i un punt de l'espectre de transmitància experimental $T_{\text{exp}}(\text{màx})$, on considerarem que l'absorció de la mostra és nul·la. Per a determinar el coeficient d'absorció se sol considerar que l'índex de refracció n , i amb ell el coeficient de reflexió R , roman constant en el rang de longituds d'ona properes al front d'absorció fonamental d'un semiconductor ja que, en aqueixes energies, que són típicament de l'ordre d'1 eV en els semiconductors, la dispersió de l'índex amb la longitud d'ona és lentament variable. Tanmateix, si l'espectre es pren a energies més altes que el front d'absorció fonamental, l'índex de refracció variarà ràpidament amb la longitud d'ona quan s'apropem al valor de l'energia del gap de Penn [54], i caldria conèixer el valor de l'índex en funció de la longitud d'ona per a calcular correctament el coeficient d'absorció.

En definitiva, l'expressió 5.19 permet de calcular el coeficient d'absorció d'una làmina plano-paralela i de superfícies especulars baix les següents condicions:

- (a) que la transmitància de la mostra es mesure en una regió on les interferències siguen negligibles ($\alpha d > 1$) on és aplicable l'equació (5.19), i
- (b) que el senyal d'intensitat transmés siga superior al límit de detecció del lock-in. Només es podran mesurar valors del coeficient d'absorció $\alpha > 1/d$ tals que $\exp -\alpha d$ siga major que el límit de detecció del sistema experimental.

Així doncs, la mesura del coeficient d'absorció d'una mostra semiconductorà està fitada entre certs valors per causa de factors tals com el gruix de la mostra i el nivell de soroll del sistema. Si el nivell de soroll del sistema es considera de l'ordre del 0.1 % del senyal incident I_0 , la mesura del coeficient d'absorció dins dels límits experimentals del sistema estarà afectat d'un error que és en tot cas inferior al 5 %.

5.2.2 Sistema de mesura de transmissió òptica: MnTe

El sistema que s'ha utilitzat per a fer les mesures prop del visible es mostra, de forma esquemàtica, a la figura 5.2. Tots els components

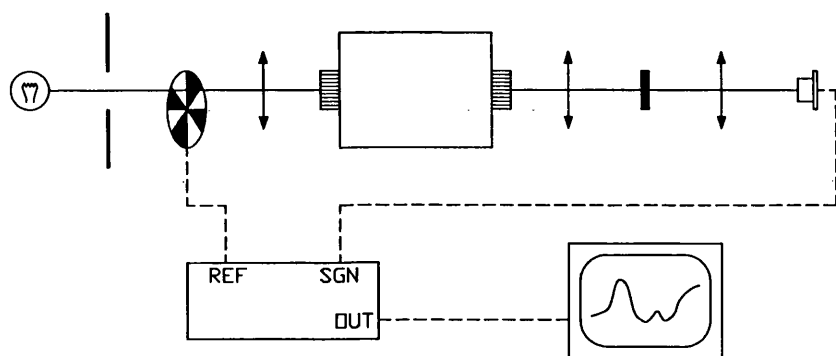


Figura 5.2 Esquema del sistema de transmissió òptica

varen ser muntats sobre un banc òptic.

La llum blanca, generada per una làmpara halògena de 250 W i alimentada amb corrent continu, després de ser limitada per un diafragma d'entrada, travessa un mostrejador (*chopper*) que la transforma en trens quadrats d'intensitat. Aquesta llum és focalitzada sobre l'entrada d'un monocromador, consistent en una xarxa de difracció de 600 línies/mm. Aquesta llum monocromada és focalitzada sobre la mostra. La llum dispersada és focalitzada cap a un detector comercial de silici, que envia el senyal a l'amplificador *lock-in*. Aquest amplificador pren el senyal de referència de la freqüència de gir del *chopper*. La detecció síncrona permet unes millors condicions de mesura. L'eixida de l'amplificador *lock-in* és lliurada a un ordinador que enregistra i representa els espectres de forma automàtica.

5.2.3 Transmissió infraroja per transformada de Fourier *FTIR*

L'objectiu d'un experiment basic d'espectroscòpia d'infraroig és la determinació dels canvis en intensitat, en funció de la longitud d'ona ($2.5\text{--}25\ \mu\text{m}$ o $4000\text{--}400\ \text{cm}^{-1}$) que es produeixen en un feix de radiació infraroja quan interactua amb una mostra. En el nostre cas, estudiarem la transmissió. La peça fonamental de la configuració de la majoria d'equips és l'*espectròmetre d'infraroig*, del que mostrem un esquema general a la figura 5.3. La seua funció és dispersar les longituds d'ona la llum provinent d'una font d'infraroig policromàtica i mesurar la seua intensitat a cada freqüència. És la mateixa funció que desempenyen les xarxes

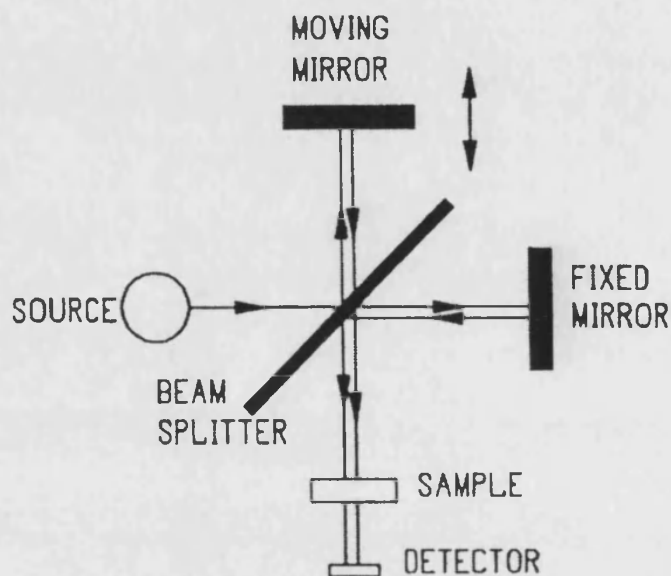


Figura 5.3 Esquema bàsic de un espectròmetre per transformada de Fourier

de difracció en un experiment en el visible [54]. La relació, en funció de la freqüència, de la intensitat abans i després de la seua interacció amb la mostra és el que es convé en anomenar *espectre d'infraroig*.

Vàries són les tècniques que s'apliquen en la regió de l'infraroig. Entre elles, l'espectroscòpia d'infraroig per transformada de Fourier (*FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), és la que actualment s'aplica amb més extensió, tret de l'espectroscòpia Raman [55, 56].

La regió de l'espectre electromagnètic on se situen els gaps dels semiconductors semimagnètics estudiats ha fet necessari l'ús d'aquesta tècnica, encara que no estiga especialment dissenyada per a l'estudi de propietats òptiques de semiconductors [55].

5.2.3.1 Principi

En un espectròmetre per transformada de Fourier, la radiació generada per una font blanca és dividida en dues parts per mitjà d'un divisor de feix, tal com es detalla a la figura 5.3. Després de la reflexió en un espill fix i un mòbil, respectivament, les dues ones "parcials" es tornen a combinar en el mateix divisor de feix i es focalitzen sobre el detector. En aquest punt interfereixen i donen la intensitat total. Per a posicions diferents de l'espill mòbil, les dues ones presenten un desfase relatiu. Així, en el detector el camp de radiació consistirà a dues ones idèntiques però

una retardada respecte de l'altra. És el que conceptualment es podria considerar com una *dispersió temporal* [55]. Amb tot, el que en realitat s'enregistra al detector, mentre que l'espill es mou, és la *funció d'autocorrelació del camp de radiació*, també anomenat *interferograma*. La transformada de Fourier d'aquesta funció de correlació donarà l'espectre de potència en el domini de la freqüència [56].

L'espectroscòpia FTIR s'aprofita d'alguns avantatges respecte dels instruments "difractius": la llum de qualsevol interval espectral contribueix al senyal en el detector; com que no són necessàries esclatxes, poden usar-se grans obertures, amb el consegüent augment de senyal; millor relació senyal/soroll en ordres de magnitud; molt millor resolució i major precisió en la longitud d'ona. Caldria afegir el fet, bastant evident, de què és una tècnica no destructiva. Tanmateix, només l'arribada d'equips informàtics asequibles, i amb algorismes de càlcul de transformada ràpids han fet possible l'extensió dels espectròmetres de Fourier a un munt de camps de la ciència. Tots aquests avantatges redueixen considerablement el temps necessari per a enregistrar un espectre.

5.2.3.2 Detalls experimentals

Tots els estudis fets en aquesta secció s'han dut a terme en un Model 1710 de Perkin-Elmer, a temperatura ambient. Podem veure un esquema bàsic a la figura 5.4.

Aquest està basat en un interferòmetre de Michelson millorat, amb agranat rotatori i presa de dades bidireccional. L'interferòmetre s'alinea automàticament. Està provist d'un divisor de feix de germani i una font de radiació ceràmica, estabilitzada en temperatura, que treballa a 1400 K. El detector, també estabilitzat en temperatura, es tracta d'un sulfat de triglicina recobert, de resposta ràpida, encara que també es pot utilitzar un de telurur de mercuri i cadmi refredat amb nitrògen.

En quant a les prestacions, cal dir que el sistema proporciona un tamany de feix de 8 mm, i que el rang d'operació òptim és de 4000 a 400 cm^{-1} , amb una precisió de 0.01 cm^{-1} fent ús d'un làser de He-Ne com a referència. Tant la relació senyal/soroll, com la resolució, com el temps d'agranat, estan correlacionats, i els hem fet variar d'una experiència a una altra.

Amb un instrument d'aquest tipus, el procediment típic que s'ha seguit per a determinar la transmitància o absorbància de la mostra consisteix, en primer lloc, a obtindre un espectre de referència, generalment aire, unes 20 ó 30 vegades. Aquest espectre, ja promitjat, s'enregis-

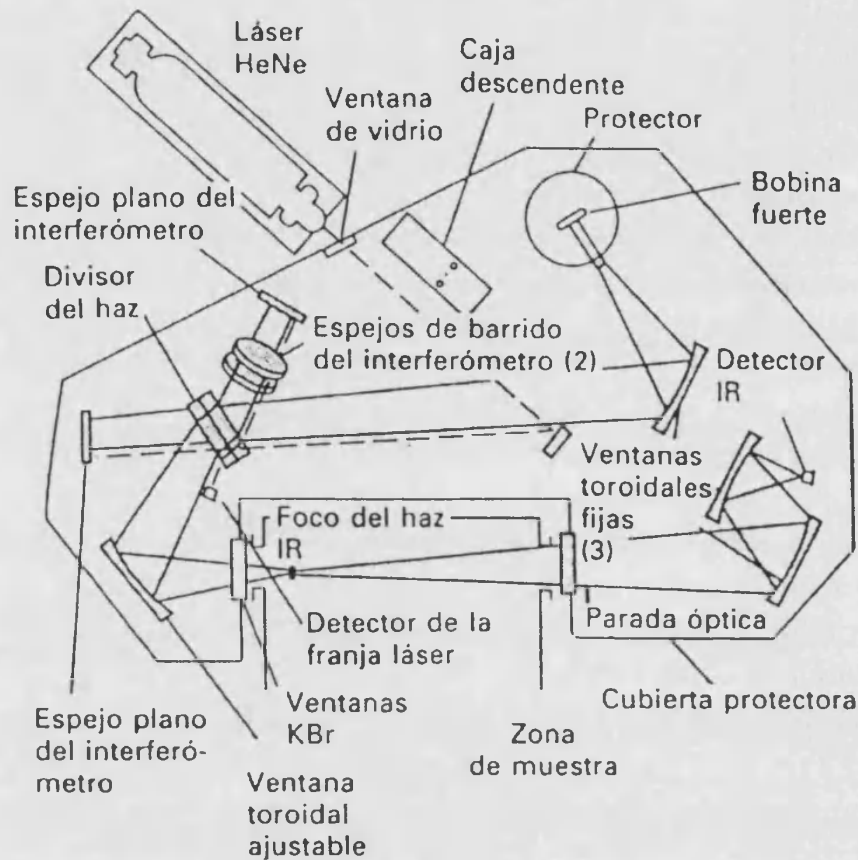


Figura 5.4 Esquema típic d'un espectròmetre FTIR d'un sol feix

tra en la memòria de l'aparell. Podem veure'n un exemple a Fig. 5.5. A continuació, es col·loca una mostra en la trajectòria de la radiació i es repeteix el procés. Finalment, es calcula la relació les dades espectrals de la mostra i la referència, i s'obté la transmitància a diverses freqüències [57].

5.3 Resultats i anàlisi

5.3.1 MnTe

Les mesures realitzades per Allen *et al.* [58] i Zanmarchi [27] són pràcticament l'única informació disponible sobre les propietats òptiques del MnTe hexagonal. Allen *et al.* mesuraren la reflectivitat fins a 5 eV. L'espectre del coeficient d'absorció calculat presentava, a temperatura ambient, un front a 1.3 eV, que va ser identificat com un gap directe. Tanmateix,

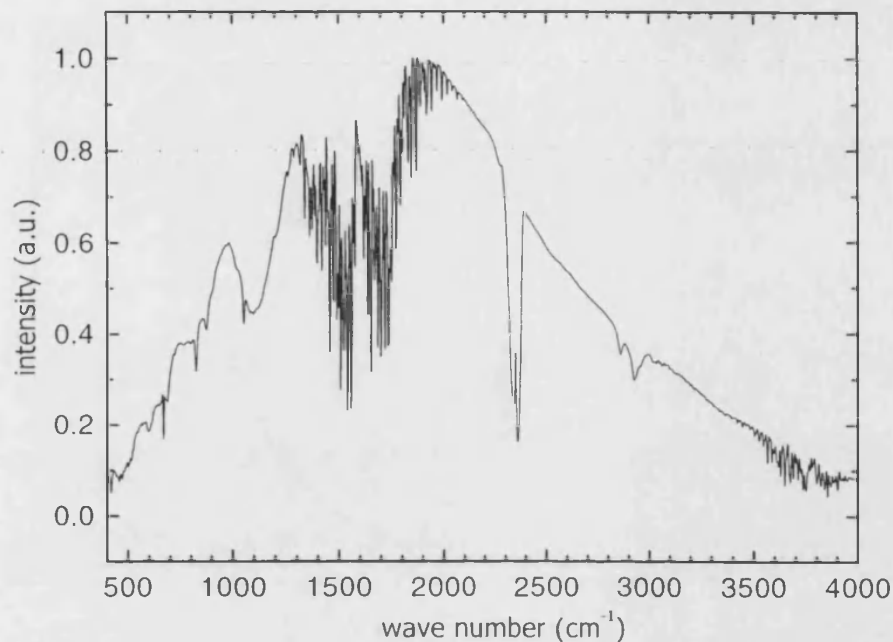


Figura 5.5 Exemple d'espectre de fons del sistema FTIR.

la significativa absorció per baix d'eixe valor d'energia podia suggerir l'existència d'un gap indirecte [59]. De les mesures d'absorció de Zanzanichi, a temperatura i pressió ambientals, es dedueix un valor del gap de 1.25 eV a 300 K. En el present apartat s'intentarà complementar aquestes mesures per tal de fixar un poc més si cap el valor del gap del MnTe hexagonal.

Vàries mostres de MnTe, crescudes pels ambdós mètodes descrits a la secció 2.3.3 varen ser utilitzades per a les mesures d'absorció. El sistema utilitzat en aquest cas està detallat a la secció 5.2.2, mentre que el procés per a l'obtenció de l'espectre d'absorció a partir del de transmitància és el que s'explica a la secció 5.2.1. Els resultats típics es presenten a la figura 5.6. A la mateixa figura s'ha inclòs una gràfica que mostra la dependència del valor de l'arrel del coeficient d'absorció en funció de l'energia, per tal de facilitar l'obtenció del valor del gap.

Cal fer els següents comentaris sobre aquests resultats:

- El comportament qualitatiu en els dos casos és quasi idèntic. Només cal fer notar que, si observem la gràfica insertada, en el cas de les mostres crescudes pel mètode ISZ, apareix una petita cua d'ab-

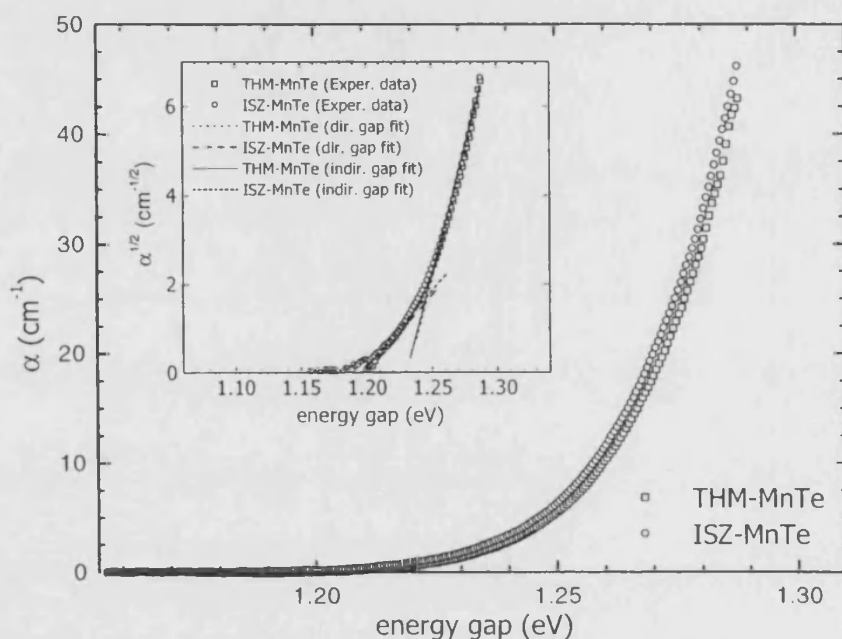


Figura 5.6 Coeficient d'absorció mesurat en MnTe

sorció. Un excés de telur en l'estequiometria de la mostra podria explicar aquest fet, si be també podriem buscar la causa en imperfeccions de les mostres, molt probablement estructurals.

- Tal i com s'ha avançat, en la figura es pot observar clarament l'existència d'un gap indirecte. De l'ajust lineal mostrat en la figura, podem extraure el valor d'aquest gap, concretament $E_g = 1.23 \pm 0.03$ eV.

Amb tot, podem concloure que, en el que es refereix al comportament del gap en el MnTe, el mètode de creixement té poca relevància, si exceptuem les petites cues d'absorció que es donen en les mostres crescudes per ISZ. Tots dos mètodes proporcionen un material amb una absorció comparable a la referida en la literatura [27, 58].

Cal afegir que la qualitat de les mostres obteses han permès la realització d'estudis d'absorció òptica en funció de la temperatura i en funció de la pressió que encara no s'havien pogut dur a terme. Com que l'anàlisi d'aquests resultats cau fora del que pretenen ser els objectius del present treball, direm només que els detalls poden trobar-se a [65].

5.3.2 HgMnTe

El coneixement de la posició del gap d'un semiconductor és imprescindible si pretenem entendre el comportament de la resta de les seues propietats físiques ja que, d'una o altra forma, el seu valor actua usualment com a paràmetre en la seua descripció quantitativa.

5.3.2.1 HgMnTe crescut per Bridgman

Algunes mostres de HgMnTe, crescudes pel mètode de Bridgman, tal com s'ha explicat a la secció 2.4.3.1, varen ser sotmeses a estudis de transmitància en l'infraroig. Les mostres varen ser llesques, amb diferent concentració de manganés, tallades transversalment amb una talladora de fil, pulides mecànicament, i sotmeses a l'habitual tractament químic de brom en metanol, al 5%, fins que es varen obtindre dues cares paral·leles i brillants. En el cas de la transmissió infraroja aquest fet és particularment important, ja que els efectes difusius d'unes superfícies irregulars poden causar una disminució de la intensitat transmesa inadmissible. Per la mateixa raó, les mostres varen ser pulides fins a un gruix d'unes 100 μm , la qual cosa dificultava la seua manipulació.

Les mostres varen ser col·locades sobre un portamostres que es va dissenyar a l'efecte i situades en el camí del feix del FTIR. Prèviament a les mesures de transmitància, es va procedir a la mesura del fons, un exemple del qual mostrem a la figura 5.5. A la figura 5.7 es mostren els espectres de transmitància normalitzada tal com varen ser obtesos del espectròmetre.

La primera cosa que s'observa és la importància de la dependència del front d'absorció amb la composició de manganés. Encara que s'ha anat amb especial cura en l'adquisició tant de l'espectre de fons com dels espectres de transmissió, no s'han pogut eliminar totalment les línies d'absorció de l'aigua, que se situen prop del valor 2400 cm^{-1} . Aquest fet serà especialment problemàtic en el cas de la mostra $x = 0.15$, on la línia cau just al mig del front d'absorció de la mostra.

Com s'ha assenyalat abans, el gruix de les mostres ha de ser menut per tal de poder prendre espectres nets. L'efecte del soroll que apareix en els espectres de transmitància és més significatiu en la mostra $x = 0.11$ i, en menor mesura, en les altres.

A partir d'aquests espectres de transmitància es varen calcular els espectres d'absorció de totes les mostres estudiades, resultats que es presenten, en forma gràfica, a la figura 5.8.

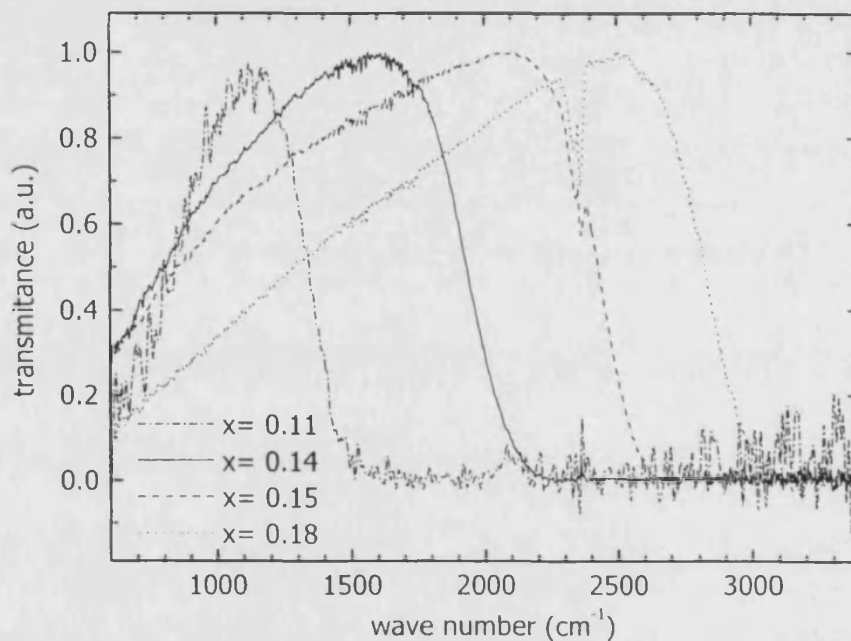


Figura 5.7 Espectres de transmissió de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

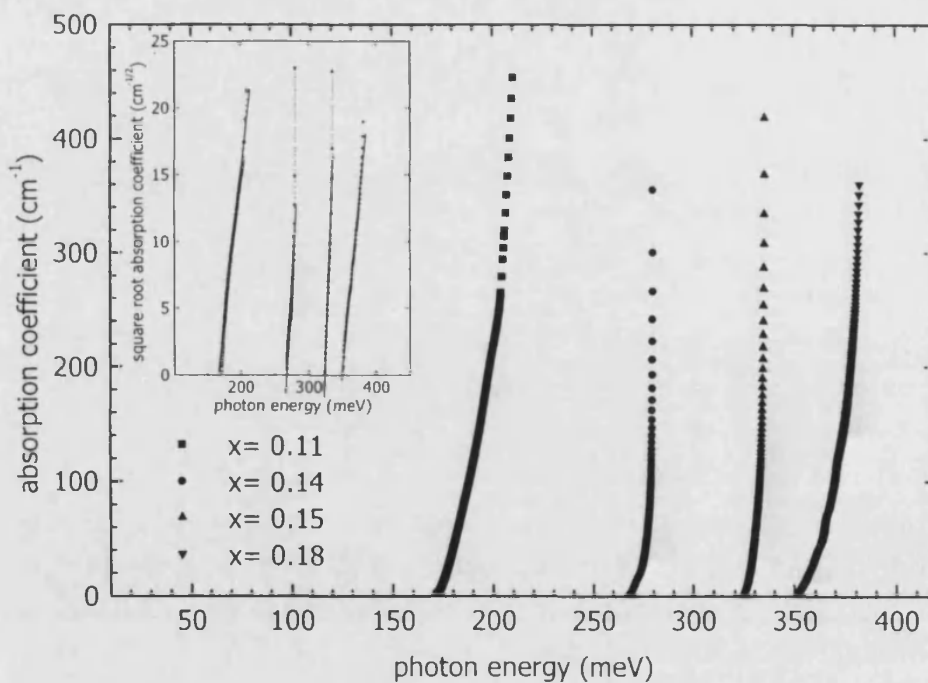


Figura 5.8 Espectres d'absorció de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

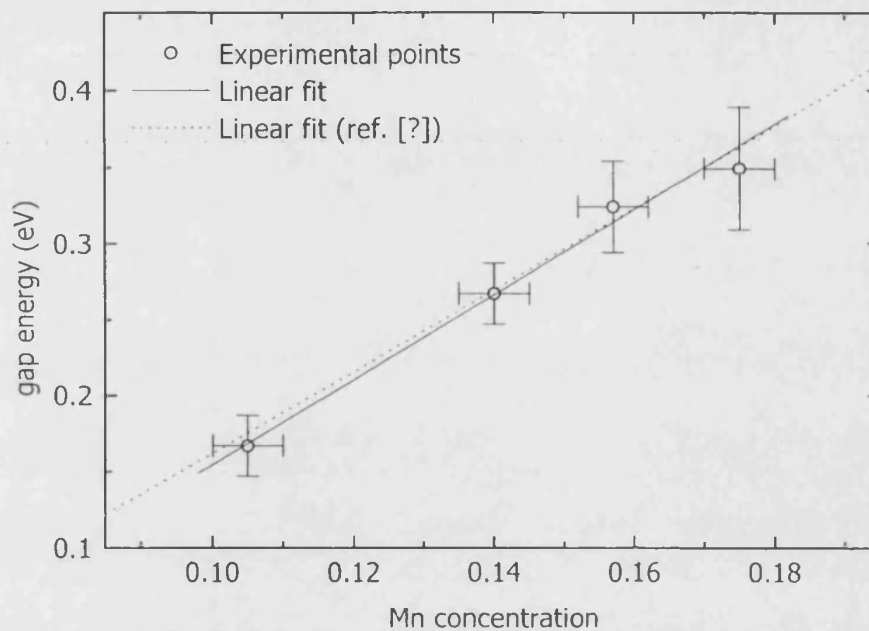


Figura 5.9 Dependència del gap amb la concentració de manganès en $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Dos fets cal destacar d'aquesta gràfica.

En primer lloc, la ja comentada relació entre la posició del front d'absorció de les mostres i la seua composició.

D'altra banda, la comprovació del comportament directe del gap per a totes i cadascuna de les mostres. Aquesta transició directa s'observa millor si representem l'arrel del coeficient d'absorció en funció de l'energia del fotó. Aquesta gràfica la mostrem dins de la mateixa figura 5.8. El fet que el front d'absorció siga tan marcat el podem interpretar com una indicació de la bona qualitat del material obtés.

Si seguim el raonament presentat a l'apartat 5.2.1, amb un ajust lineal de l'arrel del coeficient d'absorció, es pot fer una estimació del gap directe de les mostres considerades. Si prenem l'error de l'ajust com a l'error en la determinació del gap i la incertesa en la composició que ens dóna l'equip de EDAX com a error en la concentració de manganès, es té la figura 5.9.

En aquesta figura també es mostra un ajust lineal dels punts obtesos i la dependència lineal que s'aconsella en la bibliografia [1, 5]. Tanmateix, aquesta dependència lineal només pot ser considerada en una regió

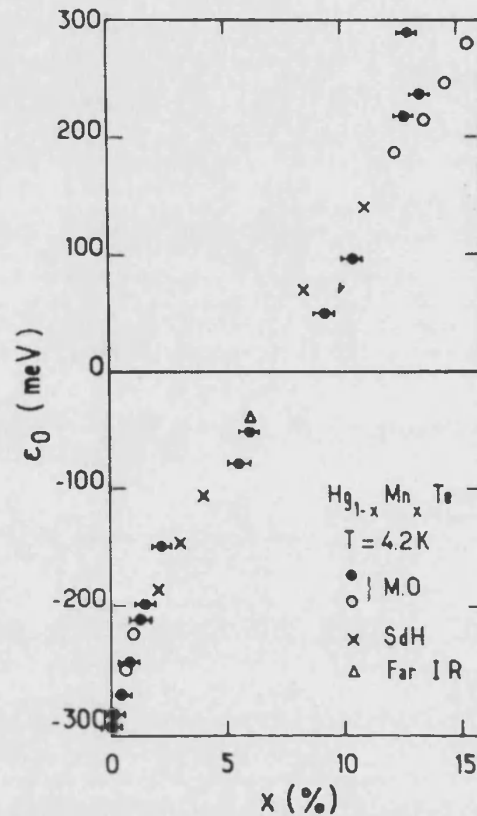


Figura 5.10 Dependència del gap amb la concentració de manganés en $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (segons [5])

de composició donada ja que, segons que es mostra a la figura 5.10, aquesta relació no és lineal. La variació del valor de l'energia del gap en funció de la concentració de manganés es dues vegades major que en el cas del HgCdTe . Açò significa que per a obtenir un gap positiu de 100 meV a 4.2 K, hom necessita $x = 0.22$ en el cas del HgCdTe , mentre que és suficient amb $x = 0.11$ en el cas del HgMnTe . Aquest fet pot considerar-se un avantatge, ja que, amb una menor incorporació d'àtoms aliens a la xarxa original, la pertorbació del material també serà menor. Tanmateix, caldrà tenir una especial cura amb les inhomogenitats estequiòmriques ja que aquestes afectaran en major mesura a la resposta òptica del material.

En la figura 5.10 ([5]) es mostra la determinació del gap del HgMnTe mitjançant diversos mètodes: observacions magnetoòptiques (M.O.), oscil·lacions de Shubnikov-de Haas (SdH) i espectroscòpia d'infraroig llunyà (Far IR).

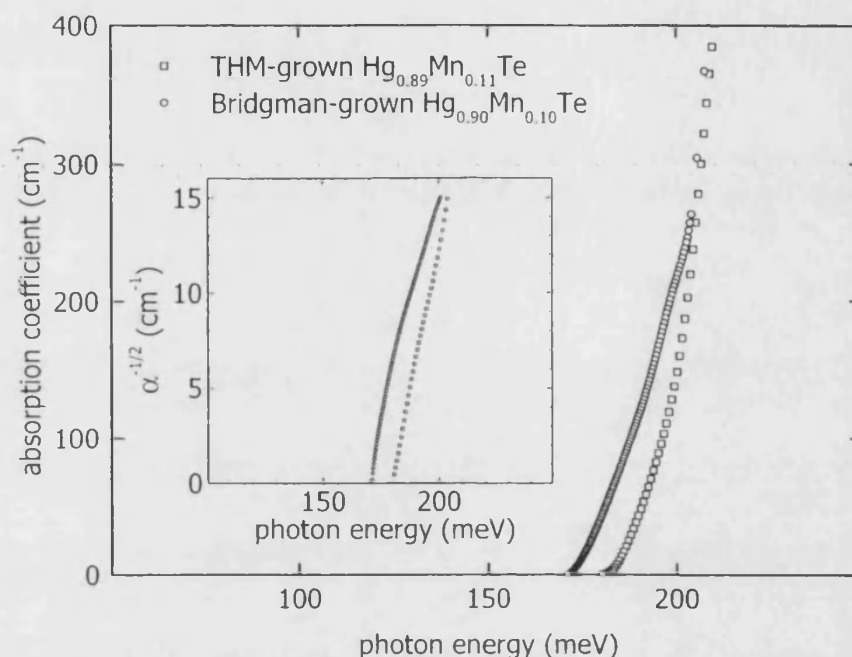


Figura 5.11 Front d'absorció de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crescut per THM

5.3.2.2 HgMnTe crescut per THM

Els objectius que es persegueixen en aquest apartat són ben diferents als de l'anterior. Tot mantenint la importància de conèixer el gap, exigència intrínscica a qualsevol semiconductor, en aquest cas es pretenen dues coses:

- Reafirmar si escau l'homogenitat del material crescut.
- Tenir algun element més de judici en l'estimació de la seua qualitat, que permeta de justificar la bondat del mètode de creixement utilitzat.

En aquest sentit, es varen realitzar mesures de transmitància FTIR sobre un nombre significatiu de mostres extretes de diferents zones del lingot. Com que el procés de preparació de les mostres i el de la seua mesura va ser anàleg al cas anterior, presentarem directament els resultat típic de l'espectre d'absorció, cosa que es fa a la figura 5.11:

Totes les mostres mesurades varen donar un resultat quasi idèntic i es per aixó que en la gràfica, per claretat, se'n mostra només d'un típic

i es compara amb una mostra, de composició similar, però crescuda pel mètode de Bridgman.

Com abans, el front d'absorció no presenta cues d'absorció, la qual cosa ens fa pensar que la qualitat del material és bona. A més, tot observant les figures 5.9 i 5.10, es pot afirmar que la composició de la mostra estarà al voltant de $x = 0.11$, tal com s'havia pretés, i tal com indicaven les mesures EDAX.

Amb tot, es pot concloure que les mesures d'absorció fetes sobre el HgMnTe crescut pel mètode THM apunten en el sentit de confirmar l'obtenció d'un material altament homogeni i amb una qualitat perfectament comparable a les mostres obteses mitjançant el mètode Bridgman.

5.3.3 HgMnSe

Algunes mostres de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, crescut segons s'ha explicat a la secció 2.5.3, varen ser sotmeses a estudis de transmitància de forma absoluta-ment anàloga al cas anterior. Tant el tractament de les mostres com el procés de mesura varen ser idèntics, i és per això que s'obviarà tot aquest procés i s'anirà directament als resultats, que es presenten, en forma gràfica, a la figura 5.12.

Es va confirmar que totes i cadascuna de les mostres mesurades presentaven un gap directe, tal i com s'esperava. Si seguim el raonament presentat a l'apartat dedicat al $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, amb un ajust linial de l'arrel del coeficient d'absorció, es pot fer una estimació del gap directe de les mostres considerades. Si prenem l'error de l'ajust com a l'error en la determinació del gap i la incertesa en la composició que ens dona l'equip de EDAX com a error en la concentració de manganés, es pot afirmar que el la dependència del valor del gap, a temperatura ambient, amb la concentració de manganés, està molt prop de la linialitat, segons:

$$E_g = -0.06 + 4.17x \quad (5.25)$$

En la figura 5.13 ([5]) es mostra la determinació del gap del HgMnSe mitjançant mesures magnetoòptiques interbanda (cercles buits) i transport quàntic (cercles plens).

Amb el càlcul del coeficient d'absorció a partir de msures de transmissió òptica de cadascun dels materials crescuts (tret dels semimetàl·lics) s'ha

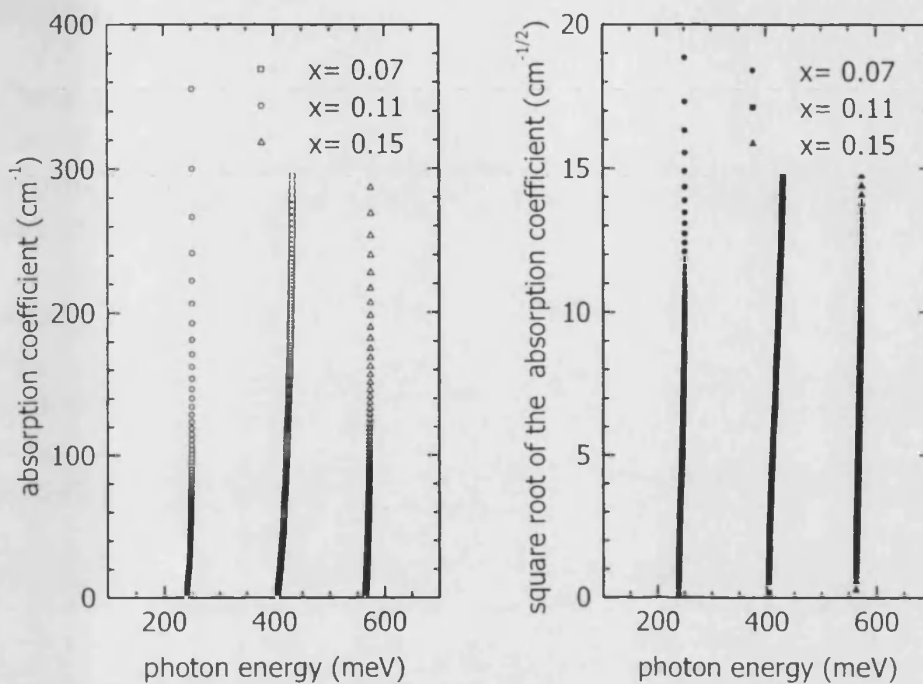


Figura 5.12 Dependència del gap amb la concentració de manganés en $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$

pretés donar una dada fonamental en la interpretació de moltes de les propietats físiques que presenten els semiconductors. Fet a"ò, ja estem en disposició d'abordar estudis preliminars sobre alguns dels paràmetres elèctrics i magnètics dels materials considerats.

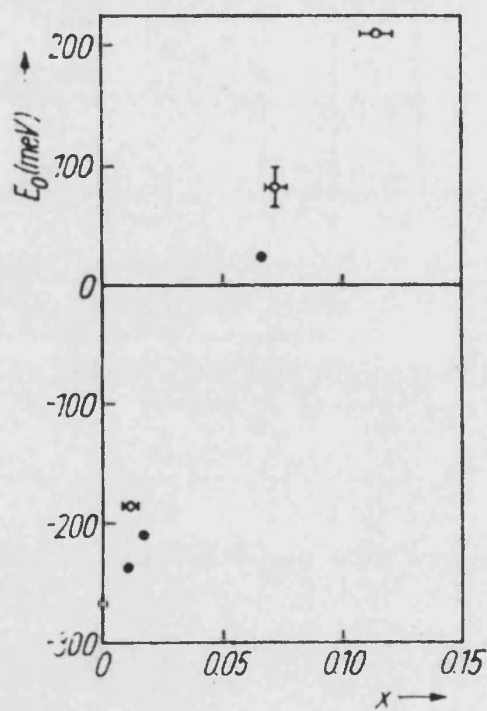


Figura 5.13 Dependència del gap amb la concentració de manganès en $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ mesurat a 10 K (segons [5])

Summary

The good quality of MnTe samples have allowed an accurate measure of the band gap value, confirmed indirect. In addition, a more extensive analysis of the gap behaviour in function of temperature and pressure, not included in this report, has been possible [65].

Absorbtion spectra have been obtained from room temperature FTIR transmittance measurements from samples of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, with several compositions. The dependence of the room temperature gap on composition, in the range $0.10 < x < 0.18$ value has been revealed to be close to linearity.



Capítol 6

Propietats Elèctriques

La mesura de les propietats elèctriques de qualsevol semiconductor pot proporcionar molta informació sobre l'estructura de bandes, defectes de xarxa i nivells d'impuresa del mateix. En general, a partir del coneixement de la concentració i tipus de portadors es pot inferir la densitat i naturalesa de certes impureses en un material. Per la seua part, la mesura de la mobilitat, ens pot donar una estimació, al menys qualitativa, de la magnitud dels defectes del material considerat, en forma de mecanismes de dispersió dels portadors de càrrega.

En el nostre cas en concret, tractarem d'utilitzar les mesures dels paràmetres elèctrics en diversos sentits:

- En primer lloc, es farà un estudi comparatiu entre les resistivitats del MnTe crescut per tots dos mètodes, THM i ISZ-THM per tal d'establir possibles diferències que puguin ser atribuïbles al procés de creixement.
- En el cas del HgMnTe crescut pel mètode de Bridgman, tractarem d'establir la relació entre els valors dels seus paràmetres elèctrics i la composició. A més, també s'intentarà demostrar que el mètode de creixement utilitzat redueix l'ocurrència de vacants de mercuri en el material. Finalment, es farà una valoració qualitativa sobre la qualitat del material fent ús dels resultats de mobilitat.
- Pel que fa al HgMnTe crescut per THM, només ens centrarem en l'estudi de les repercussions que el mètode puga tindre sobre el material obtés.

6.1 Introducció

Tres són els paràmetres principals als que ens hem de referir quan tractem de caracteritzar els fenòmens de transport elèctric d'un semiconductor: *resistivitat, mobilitat i densitat de portadors*.

6.1.1 Definició dels paràmetres elèctrics

6.1.1.1 Resistivitat

La resistivitat elèctrica, ρ , o la conductivitat $\sigma = 1/\rho$, d'un material són els paràmetres característics que representen la proporcionalitat entre el vector densitat de corrent, \mathbf{J} , i el camp elèctric, \mathbf{E} , en termes de la llei d'Ohm:

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J} \quad ; \quad \mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (6.1)$$

En el cas més general, ρ i σ són tensors de segon ordre, que poden ser reduïts a la seua forma diagonal mitjançant una rotació d'eixos adequada, la qual cosa deixarà per determinar tres components principals que seran paral·leles als eixos cristalogràfics. La resistivitat d'un monocristall tallat en forma de paralelepíped quan les aristes formen uns angles de α_1 , α_2 i α_3 amb els eixos cristalogràfics és:

$$\rho = \rho_1 \cos^2 \alpha_1 + \rho_2 \cos^2 \alpha_2 + \rho_3 \cos^2 \alpha_3 \quad (6.2)$$

Consideracions de simetria condicionen que, per a cristalls cúbics $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3$; condició que no s'acompleix per a la resta de simetries [68].

6.1.1.2 Mobilitat

La mobilitat dels portadors de càrrega és un dels coeficients de transport més importants que s'usa en la caracterització de materials electrònics; sovint es recorre a ell com un índex de la puresa o de la perfecció cristal·lina. La mobilitat, μ , es defineix com la velocitat de corrent mitjana per unitat de camp elèctric [68].

6.1.1.3 Tipus i concentració de portadors de càrrega

Pel que respecta al tipus i concentració de portadors, per tal de poder comprendre els processos que contribueixen a la conducció en un semiconductor, caldrà conèixer la dependència que tenen eixos portadors amb la temperatura, i poder identificar així els règims *intrínscic* i *extrínscic* [68].

Un semiconductor exhibeix un comportament intrínsic quan els electrons i buits excitats tèrmicament dominen el transport de càrrega en una regió de temperatura particular. A una temperatura pròxima a 0 K, la banda de valència estarà completament plena, i la de conducció, buida. Amb l'increment de la temperatura, els electrons de la banda de valència disposaran d'una major energia, i la probabilitat de salt a la banda de conducció serà major.

El comportament extrínsic apareix en un semiconductor quan la seua conducció està dominada per càrregues provinents d'impureses, donadores (que són capaces de lliurar electrons) o acceptores (que són capaces d'acceptar electrons).

6.1.2 L'efecte Hall

L'efecte de Hall és una manifestació de la força de Lorentz sobre un portador de càrrega que es mou obligat per un camp elèctric en el si d'un camp magnètic extern aplicat. Aquesta força s'expressa com

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (6.3)$$

on q és la càrrega del portador, \mathbf{E} el vector camp elèctric, \mathbf{v} la velocitat del portador, i \mathbf{B} el camp magnètic aplicat.

La forma més comuna d'expressar el voltage de Hall és

$$V_H = \frac{BIR_H}{d} \quad (6.4)$$

on I és el corrent a través de la mostra, d es el seu gruix i R_H és el coeficient de Hall que ve donat per

$$R_H = \frac{-r}{ne} \quad (6.5)$$

on n és la densitat de portadors, e és la càrrega de l'electró i r és el factor del coeficient de Hall.

El factor del coeficient de Hall és diferent per a cada material en concret, i és una funció que depèn lleugerament de l'estructura de bandes, del mecanisme de dispersió dominant i de la distribució d'energia dels portadors. Tanmateix, com que la dependència amb aquestes propietats és molt feble, i el valor de r és sempre molt pròxim a la unitat, molt sovint s'empra com a 1 en les anàlisis.

La mobilitat de Hall pot expressar-se com una funció de la concentració de portadors i la resistivitat, i pot ser avaluada a partir del voltage de Hall observat, en la forma

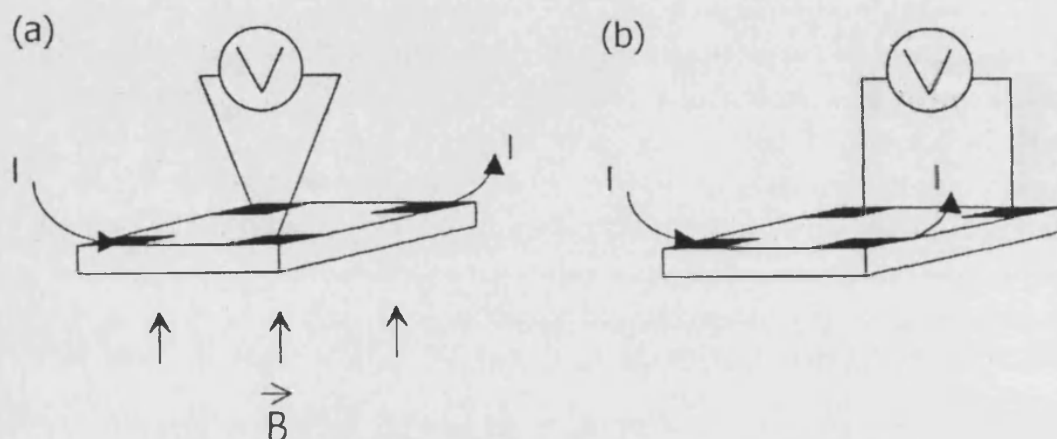


Figura 6.1 Configuració dels contactes per a les mesures elèctriques: (a) efecte Hall, (b) resistivitat

$$\mu_H = \frac{1}{ne\rho} \quad (6.6)$$

i així

$$\mu_H = \frac{t V_H}{\rho B I} \quad (6.7)$$

6.2 Procediment experimental

La caracterització de les propietats elèctriques de MnTe i HgMnTe s'han realitzat mitjançant mesures d'efecte Hall i resistivitat, que proporcionen informació precisa sobre el tipus i concentració de portadors així com de la resistivitat de les mostres. Les mesures elèctriques han estat realitzades en el Dpt. de Física Aplicada (U. V.) i en el *Dept. of Physics* de la *University of Durham* (U. K.).

Per a la realització de les mesures, s'han obtingut mostres paral·lelepípedes, amb un tamany típic de $4 \times 4 \times 0.2$ mm. El gruix de les mostres es va mesurar amb una precisió de $5 \mu\text{m}$.

Els contactes necessaris per a dur a terme les mesures d'efecte Hall i resistivitat es varen preparar per evaporació d'or en buit. En cada cas es va comprovar que els contactes tenien una resposta òhmica.

Les mesures de resistivitat i efecte Hall s'efectuaren en la configuració van der Pauw [69] (Fig. 6.1). El camp magnètic, de valor $B = 0.6$ T, s'aplicava perpendicular al pla de les mostres. El generador de corrent

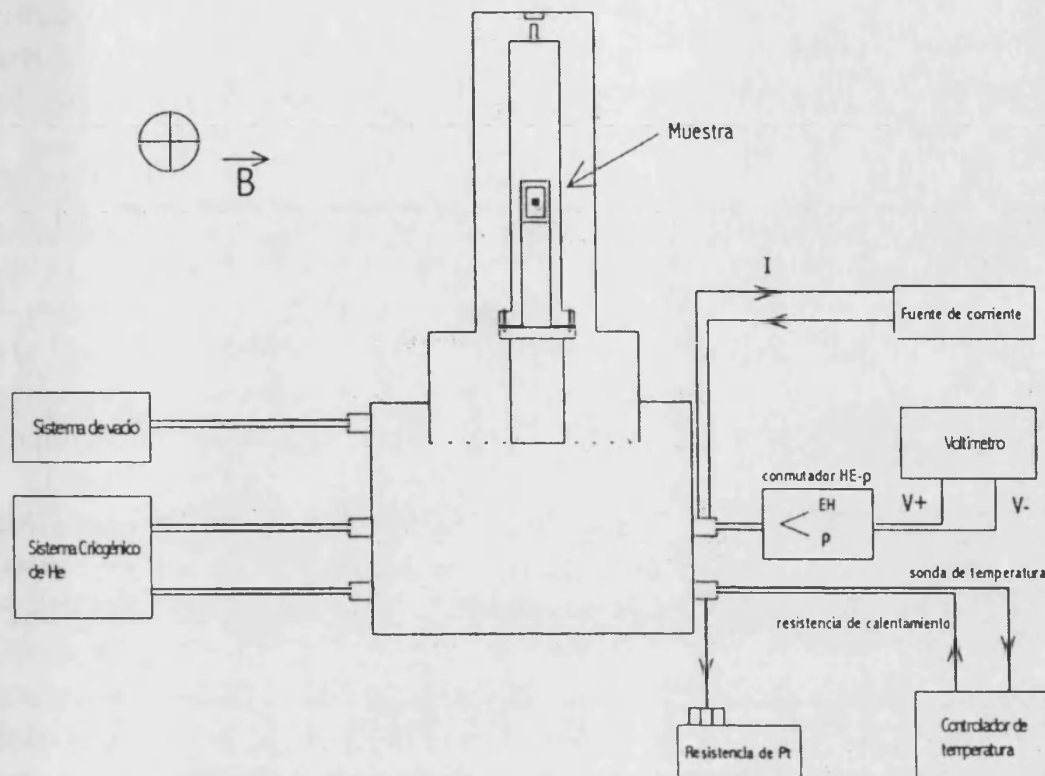


Figura 6.2 Esquema general del muntatge experimental per a la mesura de paràmetres elèctrics

utilitzat en la realització d'aquestes mesures fou una font Keithley 220, que és capaç de proporcionar un corrent continu en el rang 10^{-9} – 10^{-1} A. La tensió fou mesurada fent ús d'un multímetre digital HP 3478 A, amb una sensibilitat de $\pm 0.1 \mu\text{V}$.

La mostra es col·locava en el dit fred d'un sistema criogènic de cicle tancat d'heli Leybold-Heraeus, la temperatura del qual es regulava mitjançant un controlador Oxford, que actua per realimentació sobre una resistència d'escalfament, fins a aconseguir l'estabilització tèrmica. La temperatura de la mostra es mesurà amb una resistència de platí introduïda en el portamostres i situada a 1 mm de la mostra. El valor de la resistència es mesura amb un multímetre digital HP 3478 A mitjançant el mètode de les 4 puntes [70]. A la figura 6.2 es presenta un esquema general de tot el muntatge.

6.3 Resultats i anàlisi

6.3.1 MnTe

El treball més antic al que hem tingut accés, referent a les propietats elèctriques del MnTe, és el realitzat per Uchida *et al.* [71] En ell es cita un treball previ, de C. F. Squire, que va ser qui va trobar les primeres evidències del comportament anòmal, consistent a un valor màxim de la resistivitat del MnTe prop de la temperatura de Néel (T_N). En l'article d'Uchida [71], es tracta de lligar les propietats elèctriques i magnètiques d'aquest semiconductor antiferromagnètic. Amb aquesta intenció, es va sintetitzar material policristal·lí de MnTe_{1+x} (amb x de 0 a 1). Les mostres varen consistir a paralelepípedes comprimits i recristal·litzats per escalfament. Les mesures de susceptibilitat magnètica varen revelar com la temperatura de Néel de les mostres augmentava amb x . Les mesures elèctriques varen posar de manifest una significativa dispersió del comportament de la resistivitat elèctrica del MnTe en les diferents mostres, amb uns valors característics, a temperatura ambient, de 2–6 Ωcm . J. D. Wasscher i C. Haas [72] asseguren que el MnTe és un compost de tipus p en què la dispersió dels portadors de càrrega està fortament influïda pel desordre d'espín. De fet, donen uns valors de mobilitat de 6 cm^2/Vs prop de T_N i una concentració de portadors (buits lliures) de $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ entre 77 K i 240 K. Al mateix temps, informen d'un comportament linial de la resistivitat aproximadament entre 100 K i 200 K. Ozawa i col·laboradors [73] varen fer un estudi de la resistivitat elèctrica del MnTe amb la pressió, i varen concloure que T_N augmentava amb la pressió. L'únic treball purament teòric que hem trobat és un de S. Alexander i col·laboradors [74], que fan un tractament general del comportament de la resistivitat elèctrica en sistemes magnètics. Finalment, en el treball de creixement cristal·lí de O. de Melo *et al.* [29] es dona una corba de resistivitat en funció de la temperatura. Aquesta corba coincideix qualitativament amb la de susceptibilitat magnètica que es dona al mateix treball, cosa que ja s'havia assenyalat a [71], i que confirma l'estreta relació que existeix entre el comportament elèctric i magnètic d'aquest material.

Les corbes de resistivitat mesurada en funció de la temperatura, per a mostres crescudes per ambdós mètodes explicats a la secció 2.3.3 es mostren a la figura 6.3.

El sistema utilitzat per a la mesura no ens va permetre de pujar tant la temperatura com per assolir la temperatura de Néel. Tanmateix,

podem observar un comportament qualitatiu que és similar per a les dues corbes i perfectament comparable amb els que es donen a la bibliografia. Pel que respecta a l'efecte Hall, varem tindre dificultats en la mesura, ja que el voltatge de Hall mesurat era molt petit, i l'única cosa que podem dir és que la densitat de portadors mesurada per al cas de les mostres crescudes per THM és de l'ordre de $1-5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, mentre que per a les obteses amb el mètode ISZ aquest valor es troba al voltant de $5-10 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Aquests valors ens poden donar una estimació sobre la mobilitat de les mostres estudiades, que serà d'uns $5-6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ en el cas THM i uns $1-2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ en el ISZ. Totes aquestes dades varen ser mesurades al voltant de 77 K.

Si ens fixem en la figura 6.3, observarem que en la mostra THM apareix un sensible increment de la resistivitat a baixa temperatura. Aquesta menor resistivitat en el cas ISZ l'atribuim a la major concentració de buits, causats probablement per un lleuger excés de telur, que provoquen un increment de les vacants de manganés, que actuen com a centres acceptadors. Aquesta afirmació seria coherent amb els resultats ja presentats a la secció que dedicarem a la morfologia. Segons [60], com que la mobilitat del MnTe està majorment governada pel desordre d'espín, s'estableix un límit en la mobilitat que està al voltant d' $1-6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Aquest fet fa que el producte de la resistivitat per la densitat de portadors romanga quasi constant per a tot el rang de temperatures. Així, les mostres menys resistives seran les que presenten una major concentració de portadors. Concretament, els menors valors de resistivitat són donats en [72] ($\rho_{300} \cong 0.01 \Omega\text{cm}$), amb una densitat de portadors de $p = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. En el seu treball no es fa menció al mètode de creixement emprat. Si tornem al diagrama de fases del MnTe (Fig. 2.7), observarem que és impossible créixer MnTe estequiomètric pel mètode de Bridgman. Uchida *et al.* [71], per la seua part, varen preparar les mostres per escalfament a 725°C , i posterior refredament, la qual cosa evitava aquest problema. A més a més, varen sotmetre el material a un posterior tractament a 725°C . Amb tot, els valors resultants de resistivitat i densitat de portadors foren $\rho_{300} \cong 3-6 \Omega\text{cm}$ i $p = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Amb tot, podem concloure que la resistivitat en les mostres de MnTe pot dependre del mètode de creixement utilitzat, per causa de la complexitat del seu diagrama de fases en la zona prop a l'estequiometria, que provoca desviacions en la composició del material que repercuteixen en el seu comportament elèctric. Els mètodes no estequiomètrics assajats en el present treball, com que han evitat aquesta regió del diagrama de

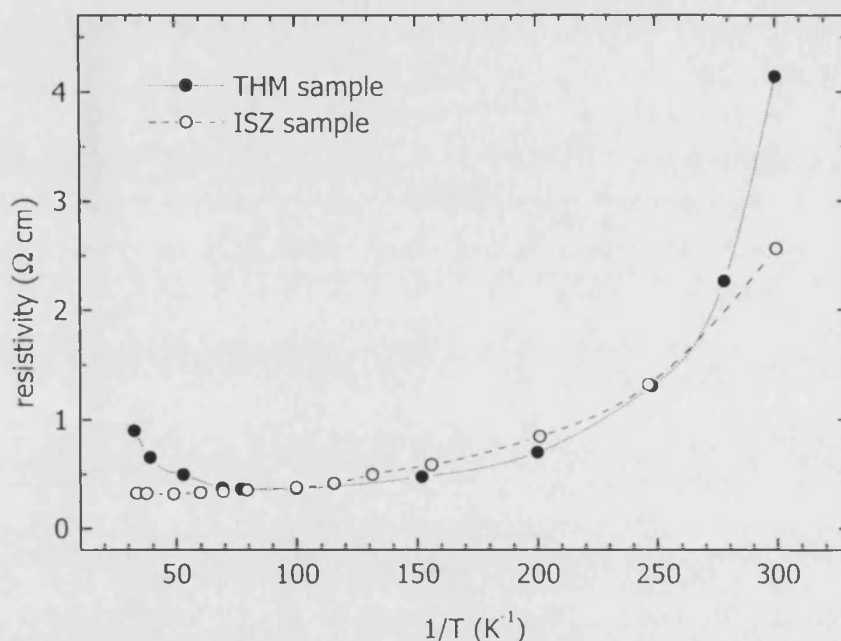


Figura 6.3 Resistivitat del MnTe

fases, han demostrat reduir aquests inconvenients, augmentant així la llista d'avantatges potencials dels mètodes de baixa temperatura.

6.3.2 HgMnTe

Existeix una alta dispersió en les dades de mesures elèctriques sobre $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. A la taula 6.1 s'han sintetitzat alguns dels resultats que es poden trobar en la bibliografia.

En camps magnètics baixos, les propietats de transport de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ són qualitativament idèntiques a les que presenta $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. El material en volum, tal com és crescut, és tendent a contindre precipitats de telur, la qual cosa li confereix un caràcter tipus *p* molt marcat, per causa de l'alta concentració de defectes nadius, en forma de vacants de mercuri. Les concentracions típiques d'acceptors en el material acabat de créixer és de 10^{17} – 10^{18} cm^{-3} . L'aparició d'aquestes vacants de mercuri està directament relacionada amb el procés de creixement, principalment amb l'alta pressió de mercuri a altes temperatures, que és la que provoca aquestes mancances. Tanmateix, la concentració d'acceptors pot ser reduïda significativament mitjançant tractaments tèrmics prolongats

x	mètode creixem.	ρ_{77} (Ωcm)	μ_{77} (cm^2/Vs)	$1/eR_H$ (cm^{-3})	Ref.
0.19	B + A	2.5	80	$3 \cdot 10^{16}$ (p)	[75]
0.16	B + A	—	—	n (In dop.)	[75]
0.05–0.08	IMP	0.007	200000	$5.5 \cdot 10^{15}$ (n)	[76]
0.08–0.11	IMP	0.11	30000	$1.2 \cdot 10^{16}$ (p)	[76]
0.02	LPE	—	$(3-18) \cdot 10^4$	$(0.8-1) \cdot 10^{16}$ (n)	[39]
0.02	LPE	—	80–300	$1-7 \cdot 10^{16}$ (p)	[39]
0.13	MOVPE	$5.2 \cdot 10^{-5}$	2450	$4.9 \cdot 10^{18}$ (p)	[45]
0.123	SSR	—	—	$2 \cdot 10^{16}$ (n)	[34]
0.09	—	—	700	$2.6 \cdot 10^{16}$ (p)	[77]
0.10	THM	—	400	$(1-2) \cdot 10^{17}$ (p)	[31]
—	THM + A	0.001–0.2	100–355	$(0.4-66) \cdot 10^{17}$ (p)	[78]

Taula 6.1 Resum de paràmetres elèctrics de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ publicats (B+A: Bridgman+annealing; IMP: Interdiffused Multilayer Process; LPE: Liquid Phase Epitaxy; MOVPE: MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy; SSR: Solid State Recrystallization; THM+A: THM+Annealing)

en una atmosfera de mercuri, fins al punt de convertir les mostres de tipus p a tipus n .

Sembla ben acceptat que la conducció elèctrica en mostres de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ pot ser explicada fent ús de tres tipus de portadors: electrons, buits lleugers i buits pesants. Per a l'ajust de les nostres corbes de densitat de portadors farem ús de l'aproximació de suposar que la densitat d'estats dels buits pesats és bastant superior ($\cong 98\%$ [75]), i podem menysprear la contribució dels buits lleugers [5]. A més a més, a les temperatures a les que s'han realitzat els ajustos ($77\text{ K} < T < 20\text{ K}$), la concentració d'electrons intrínsecs és de menor que 10^{14} cm^{-3} , és a dir, unes cent vegades menor que la de buits. Així, es podrà fer ús de les equacions monobanda presentades a la secció anterior per tal d'obtenir els paràmetres elèctrics, amb una precisió de l'ordre de l'1%.

6.3.2.1 Mostres crescudes pel mètode de Bridgman

En aquest apartat s'aprofitarà la segregació inherent al mètode de creixement, que permet de disposar de mostres amb diferent concentració de manganés per tal de tractar d'extreure conclusions en dos sentits:

- en primer lloc, es tractarà d'establir les possibles relacions que existeixen entre els valors o comportaments dels paràmetres elèctrics

i la composició de les mostres, i

- a continuació, es tractarà de lligar aquests resultats amb les característiques del mètode de creixement, per tal de poder donar arguments que validen la seua efectivitat.

Concretament, les mostres utilitzades per a aquest estudi varen ser anomenades MMT201, MMT202 i MMT203, amb concentracions x de 0.17, 0.15 i 0.13, respectivament.

Resistivitat

En aquest apartat es presenten les corbes amb la dependència de la resistivitat amb la temperatura per a totes les mostres estudiades. La resistència va ser mesurada, tal i com s'ha explicat abans, en la configuració de Van der Pauw. El valor es va obtenir de la mitjana aritmètica entre mesures oposades per tal de minimitzar els efectes d'inhomogenitat o irregularitat en la disposició dels contactes elèctrics. A la figura 6.4 es presenten els resultats per a mostres, amb distinta concentració de manganés, crescudes pel mètode de Bridgman.

La primera cosa que s'observa en aquesta figura és que el comportament qualitatiu de totes les mostres és idèntic. A més, sembla que no existeix una correlació directa entre el valor de la resistivitat i la concentració de manganés de cada mostra. Aquest fet no ens ha d'extranyar ja que s'espera que els processos que governen el transport siguin extrínsecs, amb la qual cosa l'efecte del valor del gap serà menor.

Després d'una primera regió de comportament intrínsec, a altes temperatures (que podem fixar en $T > 100$ K), apareix una zona plana, on la resistivitat es quasi independent de la temperatura, i que pot ser interpretada com una zona de transició on la majoria dels acceptors han estat ionitzats, però on encara no hi ha suficient energia tèrmica com per a bombejar electrons de la banda de valència a la de conducció.

Ja a temperatures inferiors ($T < 50$ K), pot observar-se un procés d'activació. Per tal d'interpretar-lo, seguirem el model proposat per Johnson *et al.* [75], representat per la fórmula:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta}{2k_B T}\right) \quad (6.8)$$

on Δ serà justament l'energia d'activació del procés, i k_B la constant de Boltzman. Si fem aquest ajust a baixes temperatures ($T < 50$ K), per a cada mostra, obtindrem el valor de les energies d'activació associades a

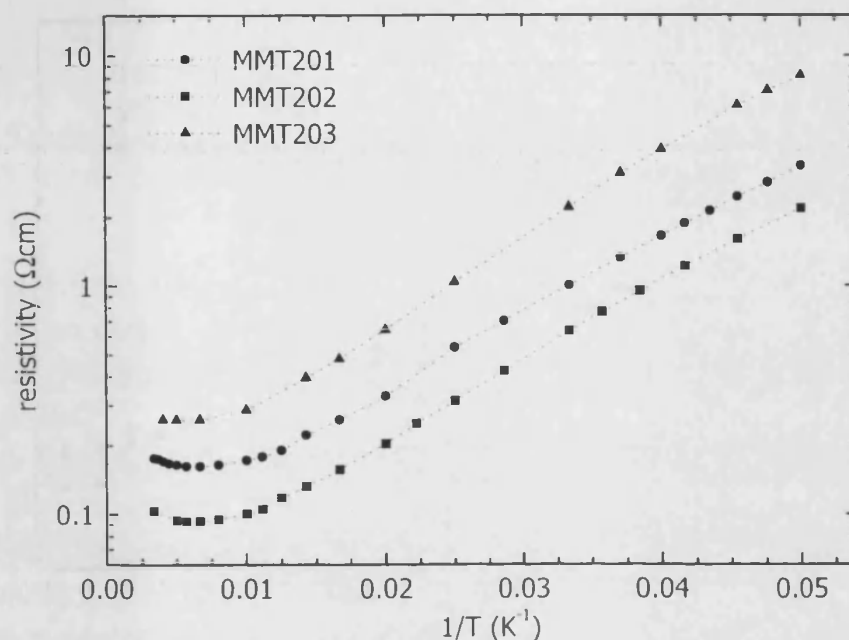


Figura 6.4 Mesures de resistivitat per a diferents mostres crescudes pel mètode de Bridgman

	ρ_{300} (Ω cm)	ρ_{77} (Ω cm)	Δ (meV)
MMT201	0.171 ± 0.002	0.20 ± 0.01	5.5 ± 0.2
MMT202	0.103 ± 0.002	0.122 ± 0.003	6.1 ± 0.2
MMT203	0.35 ± 0.02	0.22 ± 0.05	6.8 ± 0.3

Taula 6.2 Resum de resultats de resistivitat en les mostres crescudes pel mètode de Bridgman

la resistivitat, que resumim a la taula 6.2. Encara que aquesta energia d'activació dependrà tant del camp magnètic com de la temperatura, suposarem que aquesta dependència és menuda [75].

Com a dada addicional, donarem també els valor de la resistivitat de cada mostra per a dues temperatures característiques, incloses també a la mateixa taula 6.2. Com ja s'havia adelantat, aquestos valors semblen tindre una escassa dependència amb la concentració, però forta amb el mètode de creixement, tal i com es desprèn de la taula 6.1. Aii, per exemple, les mostres crescudes epitaxialment presenten tendència cap a una resistivitat sensiblement menor que les crescudes en volum.

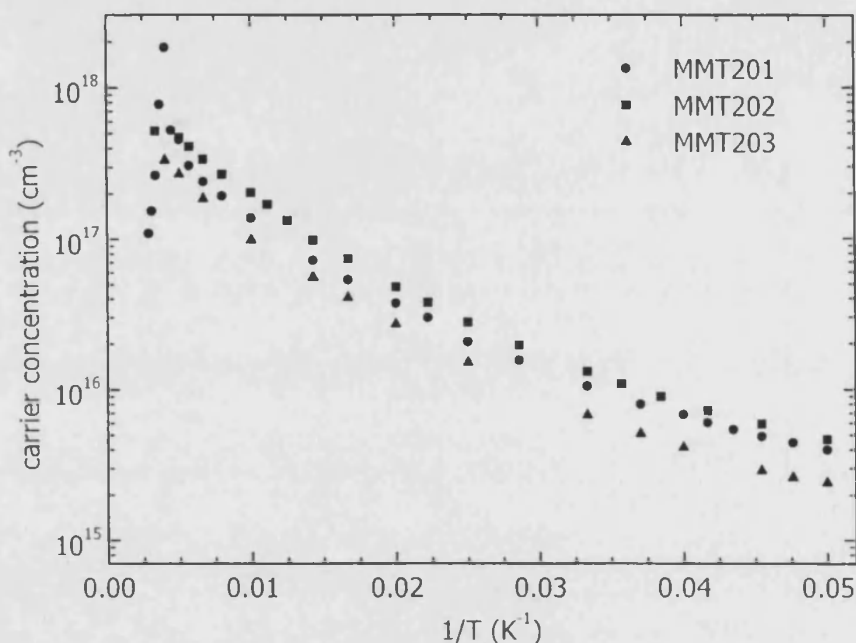


Figura 6.5 Mesures d'efecte Hall en diferents mostres crescudes pel mètode de Bridgman

Concentració de portadors

A la figura 6.5 es mostra la dependència de la concentració de portadors amb la temperatura de les mostres crescudes pel mètode de Bridgman.

En primer lloc, s'ha de remarcar la coincidència qualitativa de la resposta de totes les mostres, cosa que no fa més que refermar l'homogeneïtat del material obtés.

El coeficient de Hall, R_H , per a les mostres de tipus p és positiu en el rang extrínsic, a baixes temperatures, i canvia el seu signe en el rang intrínsic. En el nostre cas, aquest canvi de signe s'ha observat al voltant de 120–130 K. Aquest mateix efecte ha sigut reportat per altres autors [1, 44, 75, 79, 80] i ha estat tradicionalment relacionat amb la puresa de les mostres [1, 75].

L'altra cosa que també es pot observar és que, per a baixes temperatures ($T < 50$ K) apareix de nou un procés d'activació, tal i com passava al cas de la resistivitat. En aquest cas, farem ús del model de Johnson [75] per tal d'ajustar la gràfica i obtenir-ne el valor tant de la concentració de centres acceptadors, com de l'energia d'activació associada al procés.

	N_A (cm^{-3})	δ (meV)
MMT201	$5.5 \cdot 10^{16}$	8.3 ± 0.5
MMT202	$7.3 \cdot 10^{16}$	9.2 ± 0.5
MMT203	$5.8 \cdot 10^{16}$	11.0 ± 0.5

Taula 6.3 Resum de resultats de les mesures d'efecte Hall en les mostres crescudes pel mètode de Bridgman

L'aplicació sistemàtica d'aquest model a les corbes de les diferents mostres ha donat els resultats que es presenten a la taula 6.3. Aquests resultats ja són més significatius, i convé fer una reflexió més pausada al respecte.

Pel que respecta a l'energia d'activació, sembla que existeix una relació directa entre el seu valor i la concentració de manganés de les mostres. Concretament, el valor de l'energia d'activació augmenta si augmenta x [76]. En segon lloc, s'observa que l'energia d'activació calculada a partir de les dades d'efecte Hall és sistemàticament major que la calculada a partir de la resistivitat. Aquest comportament ja va ser observat per W. B. Johnson i col·laboradors [75] i va ser explicat amb l'argumentació de què no s'havien tingut en consideració les possibles dependències d'aquesta energia d'activació amb la temperatura.

En quant a la concentració de portadors, i com ja s'ha dit anteriorment, l'alta pressió de mercuri provoca que el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ pugui sofrir d'una alta concentració de vacants de mercuri que actuen com a centres acceptors i li confereixen al material un marcat tipus p . El mètode Bridgman tradicional ha demostrat no ser efectiu en la resolució d'aquest problema, i les mostres que se n'obtenen tenen concentracions típiques de vacants de mercuri de l'ordre de 10^{17} – 10^{18} cm^{-3} . Amb la utilització de HgTe com a precursor en el creixement Bridgman s'ha aconseguit, a més de millorar substancialment els efectes de la segregació, rebaixar en quasi un ordre de magnitud la concentració de vacants de mercuri del material.

Per a acabar amb aquest apartat, farem ara una anàlisi comparativa dels nostres resultats amb els presentats en tres treballs diferents, cadascun dels quals tractava bàsicament de millorar els mateixos aspectes.

En primer lloc, parlarem del treball de R. G. Mani i col·laboradors [34], que varen aplicar un procés de recristal·lització en fase sòlida al $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Els detalls ja els hem explicat en la secció 2.4.2. El material resultant mostrava una concentració d'acceptors de l'ordre de 10^{16} després de tres processos: síntesi a 800°C , amb pressió de mercuri;

	μ_{77} cm ² /Vs	$\mu_{m\grave{a}x}$ cm ² /Vs
MMT201	340	620
MMT202	420	760
MMT203	280	425

Taula 6.4 Resum de resultats de mobilitat en les mostres crescudes pel mètode de Bridgman

dues setmanes de recristal·lització a 750°C, de nou amb pressió de mercuri; i un últim procés tèrmic, de dues setmanes a 250°C en pressió de mercuri. El material crescut per nosaltres presenta una concentració d'acceptadors dels mateix ordre, i evita tots els processos que involucren pressió de mercuri a alta temperatura.

P. Gille *et al.* [31] varen fer ús del mètode THM modificat que ells mateixos havien desenvolupat per al $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, i que en aquest treball s'ha aplicat al MnTe . Com que aquest procés també ha estat explicat en la memòria, passem directament a dir que les mostres obteses presenten una concentració de vacants de mercuri de $(1-2) 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, que si bé és bastant baixa, és un ordre de magnitud superior a la que presentem nosaltres.

Per últim, analitzem uns estudis de Susan W. Kutcher i col·laboradors [78] sobre processos tèrmics (500°C–550°C) en pressió de vapor a que es varen sotmetre mostres de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crescudes per THM. Les millors mostres obteses en eixos processos ($N_A = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) són comparables al nostre material, que no ha estat sotmés a cap tractament posterior.

Mobilitat

A la figura 6.6 es mostra la dependència de la mobilitat dels portadors amb la temperatura en les mostres crescudes per Bridgman.

En comparació amb els resultats publicats hem de dir que les mostres crescudes pel mètode que proposem presenten unes mobilitats comparables a les de la bibliografia. Aquesta frase, que en principi podria semblar una afirmació buida, significa que amb el mètode de creixement proposat s'ha aconseguit millorar tant l'homogenitat composicional com la de vacants de mercuri, però sense perjudici de la qualitat del material obtés, i el que és més important, sense necessitat de tractaments tèrmics posteriors.

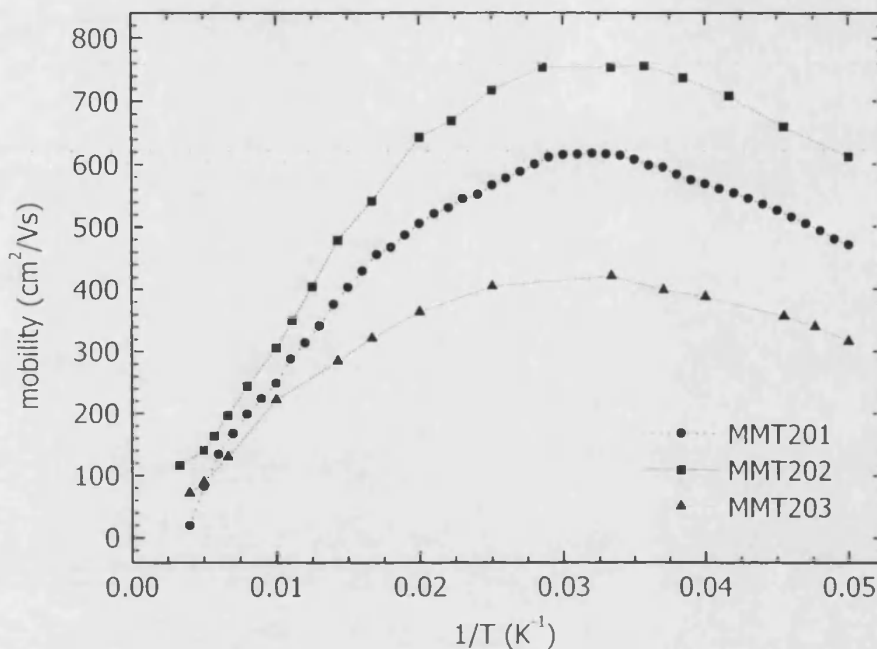


Figura 6.6 Càlculs de mobilitat de Hall per a les diferents mostres crescudes pel mètode de Bridgman

6.3.2.2 Mostres crescudes per THM

Comprovada l'homogenitat composicional i estructural amb les mesures de la Part II de la present memòria, es va procedir a caracteritzar elèctricament mostres de HgMnTe crescudes pel mètode THM que està detallat a l'apartat 2.4.2. Amb la intenció d'esbrinar tant la qualitat del material obtingut com les característiques purificadoras del mètode, les mostres es varen prendre de la part mitja del lingot (que d'ara endavant etiquetarem com MID) com de l'extrem final (END), on se suposa que s'han segregat totes les impureses.

Resistivitat

A la figura 6.7 es mostra la dependència de la resistivitat amb la temperatura per a les mostres de HgMnTe crescudes per THM.

A primera vista, pot observar-se que el comportament de MMT-THM(MID) és qualitativament semblant al que presentaven les mostres crescudes per Bridgman, tant per a l'ordre de magnitud del valor de la resistivitat, com per l'aparició del procés d'activació típic a baixes tem-

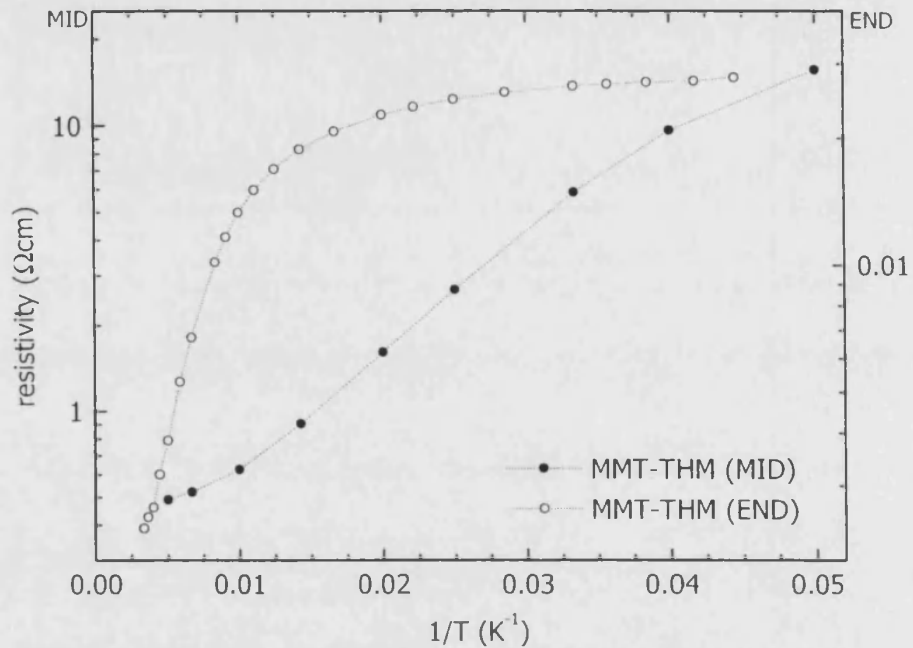


Figura 6.7 Dependència de la resistivitat amb la temperatura per a mostres de HgMnTe crescudes per THM.

peratures. Si fem una anàlisi anàloga a la feta en aquell cas, obtindrem:

$$\Delta = (7.3 \pm 0.2)\text{meV} \quad (6.9)$$

Els valor de la resistivitat en aquest cas són:

$$\rho_{77} = (0.80 \pm 0.05)\Omega\text{cm} \quad (6.10)$$

$$\rho_{300} = (0.45 \pm 0.08)\Omega\text{cm} \quad (6.11)$$

Tanmateix, la mostra MMT-THM(END) difereix bastant de les anteriors. En aquest cas, i fins al límit de temperatura al que s'ha tingut accés, no s'observa cap de procés d'activació a baixes temperatures, la qual cosa fa pensar en un procés de conducció diferent. A més, el valor de la magnitud de la resistivitat a qualsevol temperatura és sensiblement inferior al cas anterior. Si ens fixem de nou en la taula 6.1, observarem que els menors valors de resistivitat es troben en les mostres epitaxials i THM, la qual cosa indica la tendència que té el mètode Bridgman per a produir mostres amb una major resistivitat.

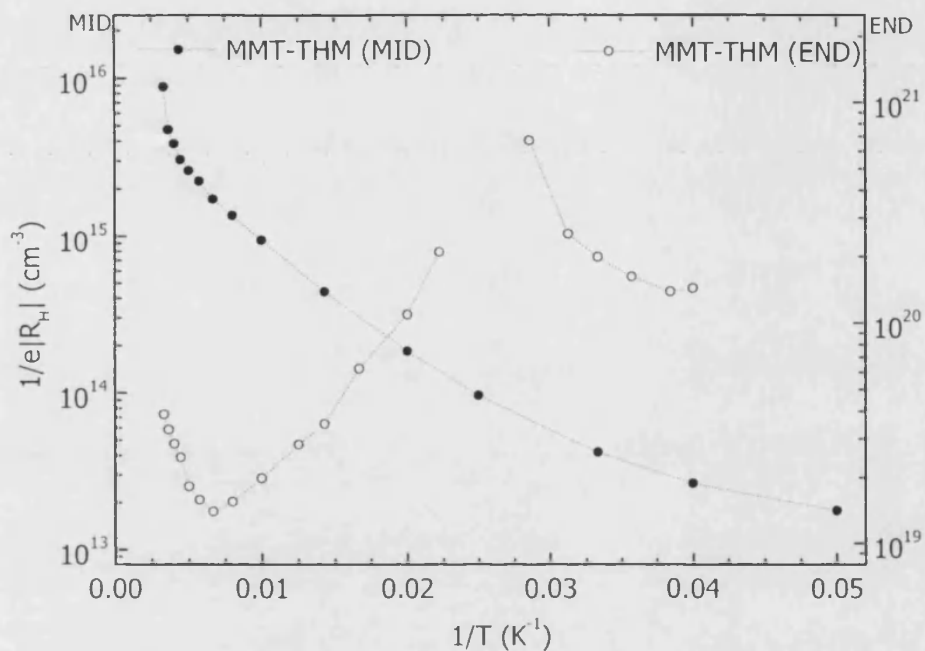


Figura 6.8 Mesures d'efecte Hall en diferents mostres crescudes pel mètode de THM

Concentració de portadors

A la figura 6.8 es mostra la dependència de la concentració de portadors amb la temperatura de les mostres crescudes pel mètode THM.

El comportament presentat per totes dues motres és dràsticament diferent. En el cas de MMT-THM(MID), la qual es va comprovar que era tipus *n* mitjançant mesures d'efecte termoelèctric, es pot fer una comparació qualitativa amb el model utilitzat amb les mostres Bridgman. Si seguim un procediment d'ajust anàleg a aquell, s'obté:

$$\delta = (2.9 \pm 0.3)\text{meV} \quad (6.12)$$

la qual cosa dóna una concentració de portadors de:

$$N_D = 610^{13}\text{cm}^{-3} \quad (6.13)$$

sensiblement inferior a tots els anteriors. Pot trobar-se un càlcul de la concentració de portadors intrínsecs del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ en funció de x i de la temperatura a [1]. Aquest càlcul és vàlid per al rang ($0.08 \leq x \leq 0.20$) i ($77 \leq T \leq 350$). En el nostre cas ($x = 0.11$), obtindriem un valor

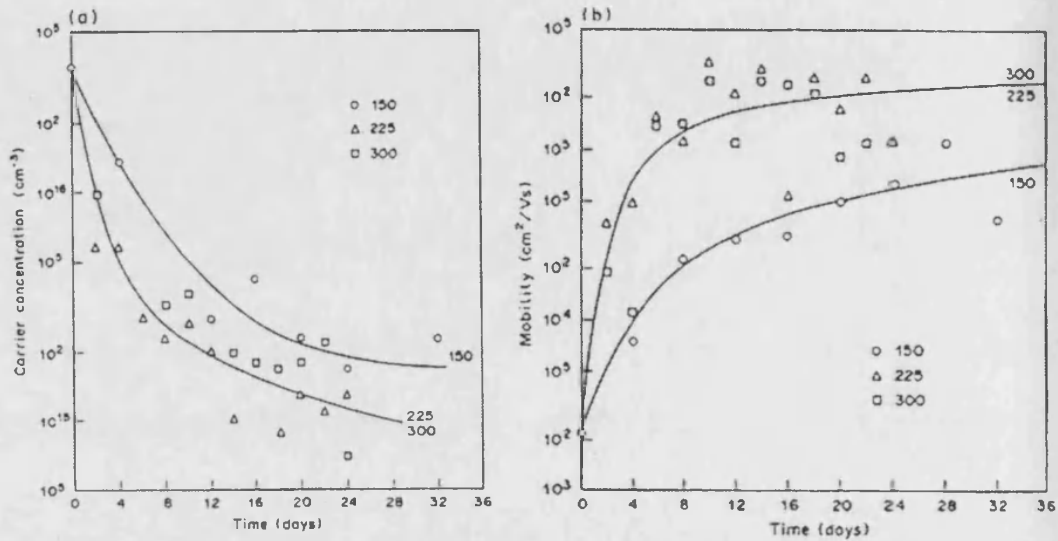


Figura 6.9 Mesures de densitat de portadors i mobilitat en mostres de HgMnTe tractades tèrmicament [1]

de $n_i = 5.9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, que coincideix quasi exactament al donat per l'ajust. Açò ens dona una idea de la presència indetectable de vacants de mercuri que es poden trobar a la mostra, que presenta un caràcter quasi purament intrínsic.

A la figura 6.9(a) presentem els resultats de mesures de Hall fet sobre mostres tractades tèrmicament [1]. En aquest cas, els paràmetres de Hall varen ser calculats amb la hipòtesi que només els electrons contribuïen a la conducció. Per a baixes temperatures i per a temps de recuit curts, inclús a una temperatura de 300°C fou impossible convertir a tipus n la totalitat de les mostres (d'1 mm de gruix) [1]. La concentració d'electrons en especimens purs estava per baix de 10^{15} cm^{-3} .

Pel que respecta a la mostra MMT-THM(END), hem de dir que aquest comportament típic ja ha estat detectat anteriorment [76, 81]. En el primer cas [76] es va mesurar en mostres epitaxials crescudes per MOVPE, i es va atribuir a defectes produïts durant el període de creixement. En el segon cas [81] es va evidenciar aquest fenomen en mostres crescudes per Bridgman i posteriorment recristal·litzades, i es va donar com a causa l'aparició de defectes associats a fronteres de grans. Pel que al nostre cas respecta, es conclou que la segregació intrínstica d'impureses que caracteritza el mètode THM provoca que la major part de les impureses del material siguin segregats cap a l'extrem final del lingot, i és per això que en aquesta zona hi haurà un material de pitjor qualitat.

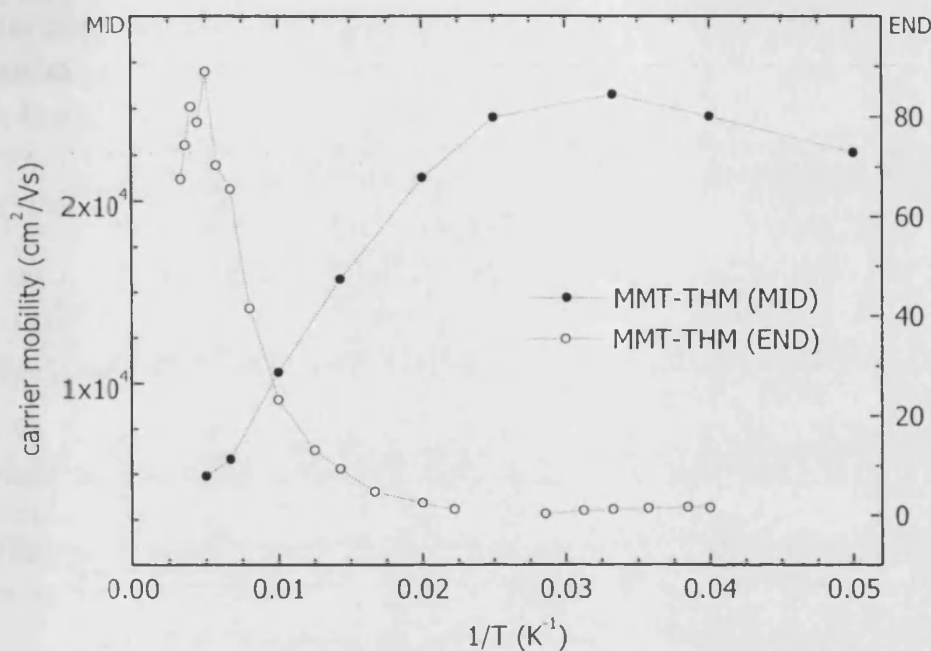


Figura 6.10 Mobilitat dels portadors en diferents mostres crescudes pel mètode de THM

Mobilitat

A la figura 6.10 es mostra la dependència de la mobilitat amb la temperatura de les mostres crescudes pel mètode THM.

Els resultats són perfectament congruents amb els donats en els apartats anteriors. Per a la mostra MMT-THM(MID) s'observa un comportament anàleg al presentat per les mostres Bridgman, amb la salvedat que els electrons mostren una mobilitat que és de l'ordre de 100–500 vegades la dels buits. Com cabia esperar, l'alta densitat de defectes provoquen que la mostra MMT-THM(END) tinga la menor mobilitat de totes les mostres estudiades per a tot el rang de temperatures.

Com abans, tornarem a referirnos als estudis sobre tractaments tèrmics recuperats per A. Rogalski en la seua revisió [1]. A la figura 6.9(b) es presenten les mobilitats de diverses mostres sotmeses a diferents tractaments tèrmics. Com abans, s'ha suposat que només els electrons contribueien a la conducció. S'observa que els millors resultats només apareixen després de dos tractaments successius, a 225°C i 300°C, durant al menys dues setmanes cadascun [1].

6.3.2.3 Anàlisi global

Vàries són les conclusions que es poden extreure d'aquest apartat, però per tal de captar la seua importància, s'han de mantenir en la ment els resultats d'homogenitat composicional que es varen presentar al capítol anterior. Així:

- S'ha aconseguit obtenir mostres de HgMnTe amb unes característiques elèctriques homogènies i suficientment bones com per a no necessitar cap tractament tèrmic ulterior. A açò s'ha d'afegir l'alta proporció de material que manté l'homogenitat composicional.
- S'ha aconseguit créixer mostres de HgMnTe de tipus *n*, *as grown*, sense necessitats de processos posteriors amb pressió de mercuri.
- Aquestos resultats s'han aconseguit sense minvar la qualitat del material i amb mètodes de baixa temperatura, que eviten els problemes lligats amb l'alta pressió de vapor de mercuri.

Summary

Resistivity measurements on MnTe samples have been analyzed in order to find a correlation with the growth method. Concretely, ISZ-THM-grown samples have displayed a lower resistivity than THM-grown samples. We attribute this behaviour to the tellurium excess of the ISZ-THM material. Mobility in MnTe is mainly conditioned by spin scatter. Then, resistivity and carrier density are closely related. Complexity of the phase diagram of MnTe near to the stoichiometric region causes the material to growth tellurium rich when methods from the melt are applied. This is the reason of its *p*-type behaviour. In our case, THM grown samples have displayed a lower carrier density, and then, a higher resistivity. This fact allow us to think that deviation of stoichiometrie in this samples is much lower.

With regard to Bridgman grown $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, room temperature resistivity has been revealed independent on composition, at least in the range $0.10 < x < 0.15$. It has to be noted that the use of HgTe as presursor in the Bridgman growth has reduced mercury vacancies in about one order magnitud, compared with usual as grown material, without need subsequents annealing processes. In addition, mobility values have been maintained in the order of those reported in the bibliography.

Finally, we can conclude that it's possible to obtain *n*-type HgMnTe material by using the THM method. In this case, the electrical behaviour is close to the intrinsic one along the most of the temperature range.



Capítol 7

Propietats Magnètiques

Un dels aspectes més atractius que presenten els semiconductors semi-magnètics és justament el seu comportament magnètic. El fet que la resposta d'aquests composts a un camp d'inducció magnètica extern depenga fortament tant de la temperatura com de la concentració d'ions magnètics, fan de la seua mesura una ferramenta útil per a extreure informació d'alguns dels paràmetres físics d'aquests materials. Per posar algun exemple, a partir de mesures de susceptibilitat magnètica podrem concretar la distribució dels àtoms de manganés en la xarxa cristal·lina, inferir la seua composició, o donar un valor aproximat de la integral d'intercanvi.

Els objectius que es pretenen assolir en aquest capítol són els següents:

- En el cas del MnTe , tractarem de diferenciar les respostes magnètiques del material crescut per ambdós mètodes, i intentarem establir-ne alguna correlació.
- Pel que fa al HgMnTe , ens centrarem en el material crescut per THM. Més endavant s'explicarà que a partir de la mesura de la susceptibilitat magnètica, es pot inferir la distribució dels àtoms de manganés en la xarxa cristal·lina. Com que aqueixa distribució estarà fortament influïda pel mètode de creixement utilitzat, es farà una anàlisi comparativa del nostre material amb els resultats de la bibliografia.
- Finalment, s'aprofitarà la distribució de composicions obtesa en el creixement de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ per a fer un estudi de la variació dels paràmetres magnètics d'aquest material amb la composició.

7.1 Propietats magnètiques dels sòlids

Els materials poden tindre moments dipolars magnètics intrínsecs, o poden tenir moments dipolars magnètics induïts en ells causats per l'aplicació d'un camp magnètic extern. En presència d'un camp magnètic d'inducció, els dipols magnètics elementals, ja siguin permanents o induïts, actuaran per tal d'establir per ells mateixos un camp d'inducció que modificarà el camp original. Com que tant els moments magnètics dipolars com els corrents macroscòpics són fonts d'inducció magnètica, \mathbf{B} , podrem escriure:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \quad (7.1)$$

on \mathbf{M} , anomenada *magnetització*, és la densitat volumètrica de moment magnètic dipolar, i \mathbf{H} , anomenada *intensitat de camp magnètic*, només està associada amb els corrents macroscòpics.

Per a certs materials magnètics es troba que la magnetització, \mathbf{M} , és proporcional a \mathbf{H} , és a dir:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (7.2)$$

on la quantitat adimensional χ es coneix com *susceptibilitat magnètica*.

El problema principal en l'estudi de propietats magnètiques de materials és el de determinar χ , i encontrar quina és la seua resposta amb la temperatura i amb \mathbf{H} .

Les substàncies que no posseeixen dipols magnètics permanents s'anomenen *diamagnètiques*, i presenten una susceptibilitat magnètica negativa (és a dir, la magnetització s'oposa al camp magnètic aplicat), i independent de la temperatura. Totes les substàncies exhibeixen diamagnetisme, encara que en la majoria dels casos aquesta resposta es troba apantallada per l'existència d'un moment magnètic dipolar permanent.

Es poden trobar fins a quatre tipus de comportament magnètic en sòlids continguen dipols magnètics permanents, els quals hem tractat d'il·lustrar a la figura 7.1.

El comportament *paramagnètic* es dona quan els moments magnètics dels diferents àtoms no estan correlacionats, en absència de camp magnètic. En aquest cas, els dipols tendeixen a alinear-se amb el camp magnètic, i la magnetització estarà governada per una funció de Langevin o de Brillouin. Realment, aquesta situació és un poc més complicada per causa de restriccions quàntiques sobre les components angulars dels moments

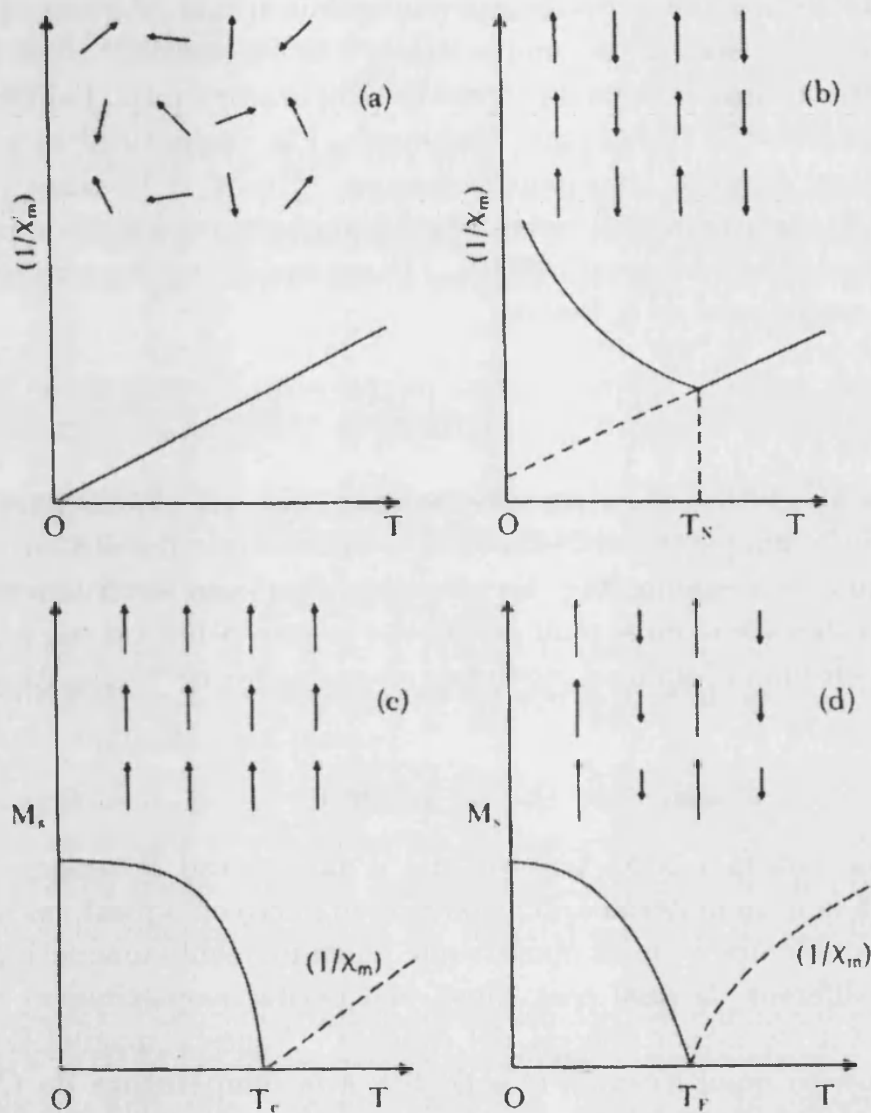


Figura 7.1 Ordenació (si escau) a baixa temperatura de dipòls veïns, i consegüent resposta de la magnetització i/o susceptibilitat per a: (a) paramagnetisme; (b) antiferromagnetisme; (c) ferromagnetisme; i (d) ferrimagnetisme ([94])

magnètics associats als àtoms, però la susceptibilitat a camp baix és encara del tipus de Llei de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (7.3)$$

Per a un sòlid *antiferromagnètic* a baixa temperatura, l'energia total del cristall en absència d'un camp magnètic extern és més baixa

quan s'alternen dipols amb moment magnètic oposat. Aquesta disposició és molt estable a baixes temperatures, i la susceptibilitat en un camp magnètic aplicat és menuda. Quan la temperatura puja, l'eficiència d'aquesta interacció dipol-dipol disminueix, i la susceptibilitat magnètica augmenta, fins que els espins esdevenen "lliures" a la *temperatura de Néel*, T_N , en resposta al camp. Per a temperatures encara superiors, el comportament serà paramagnètic, i la susceptibilitat seguirà una llei de Curie modificada de la forma:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (7.4)$$

Un sòlid *ferromagnètic* està ordenat amb els espins paral·lels per baix de la temperatura de Curie, T_C , situació que resulta en una magnetització espontània, M_S . La magnitud d'aquesta polarització massiva decreix fins a zero en el punt de Curie, i la susceptibilitat paramagnètica per al sistema d'espins desordenats obeeix la llei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (7.5)$$

L'ordenació a baixa temperatura d'un material *ferrimagnètic* és similar a la d'un material antiferromagnètic, però en aquest cas apareixen dos subsistemes d'espins oposats que tenen moments magnètics de magnitud diferent, la qual cosa causa una petita magnetització remanent en l'estat de menor energia del sistema. Aquesta magnetització tendeix a zero quan s'escalfa el sòlid fins a la temperatura de Curie, i el comportament esdevé de nou paramagnètic a temperatures majors.

El camp intern fenomenològic que va introduir Weiss per tal de descriure el magnetisme de materials ferromagnètics va romandre inexplicat durant vint anys. Va ser llavors quan Dirac i Heissenberg varen descobrir, independentment, la *interacció d'intercanvi*. Per consideracions mecànico-quàntiques, es pot expressar l'energia d'un sistema format per dos àtoms aïllats, cadascun amb un electró, com:

$$E = K_{12} - \frac{1}{2}J_{12} - 2J_{12}\underline{S}_1 \cdot \underline{S}_2 \quad (7.6)$$

on K_{12} és l'energia promig de la interacció de Coulomb entre els electrons, J_{12} és la *integral d'intercanvi* i \underline{S}_1 i \underline{S}_2 són els espins respectius.

Aquesta integral d'intercanvi mostra si el material està acoblat ferromagnèticament o antiferromagnètic. Per a espins antiparal·lels, el valor

de J_{12} és negatiu, és a dir, antiferromagnetisme. El cas ferromagnètic duu associats valors positius de J_{12} .

7.2 El magnetisme en els DMS

Tots els semiconductors semimagnètics del tipus II–VI basats en el manganés presenten un comportament magnètic similar, que pot resumir-se en:

- La magnetització presenta un comportament que pot descriure's mitjançant una funció de Brillouin.
- La susceptibilitat magnètica segueix la llei de Curie-Weiss a altes temperatures, la qual cosa indica una interacció Mn–Mn antiferromagnètica.
- Apareix un pic o colze en la susceptibilitat a baixes temperatures, depenent de la concentració de manganés, que indica una transició cap a un estat *spin-glass*.

Concretament, per a concentracions de manganés per baix de $x = 0.01$, pot considerar-se que els espins del material són independents entre sí, i que el seu comportament està determinat per la llei de Curie. En aquest cas, la magnetització pot ser descrita amb l'ús de una funció de Brillouin.

Tanmateix, l'aparició d'interaccions Mn-Mn per damunt d'una certa concentració de Mn fa que la magnetització per a qualsevol camp no pugui ser explicada amb una funció de Brillouin. Tot i això, la susceptibilitat a camps baixos té un comportament lineal en funció del camp. Aquesta susceptibilitat a camp baix segueix una funció de Curie-Weiss usual:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (7.7)$$

A baixes temperatures i concentracions de manganès altes, s'observa una desviació de la inversa de la susceptibilitat respecte del comportament lineal esperat [6, 7, 95, 96, 97]. Aquesta desviació pot ser quantificada si s'inclouen termes d'ordre superior en el càlcul de χ . A continuació es detalla el treball de Nagata et al. [6], fet en aquest sentit, per al cas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

La idea és calcular la susceptibilitat com contribucions separades d'ions simples, parells i ternes, i multiplicar cada una per la probabilitat d'ocurrència en la mostra. En aquest treball s'ignora la contribució

tipus de cluster	probabilitat d'ocurrència
simple	$(1-x)^{12}$
doble	$12x(1-x)^{18}$
triangle obert	$18x^2(1-x)^{23}[5(1-x)+2]$
triangle tancat	$24x^2(1-x)^{22}$

Taula 7.1 Probabilitats de què un àtom extern forme *clusters* simples, dobles o triples en una xarxa fcc si es consideren interaccions només fins als primers veïns

d'aglomerats majors, però pot demostrar-se [95, 6] que per a concentracions de manganés per baix del 10% el seu efecte és negligible. En la taula 7.1 es detallen les probabilitats de formació d'aglomerats d'ions en cadascuna de les configuracions considerades:

La susceptibilitat per a cada grup pot ser expressada com [6, 98, 5]:

$$\chi_i(T) = \frac{g^2 \mu_B^2 \sum_s S(S+1)(2S+1) \exp \frac{-E_s}{k_B T}}{3k_B T \sum_s (2S+1) \exp \frac{-E_s}{k_B T}} \quad (7.8)$$

on S és l'espín total del grup, que pot trobar-se a la ref. [5, 6], i E_i és l'energia del grup a camp magnètic zero. Per a camps alts, s'haurà de considerar $E_s - g\mu_B mH$, on m és el número quàntic magnètic i H és el camp aplicat.

En la figura 7.2 es mostren les dades oferides per Nagata i els ajustos obtesos per al cas del HgMnTe. Alguns dels ajustos estan basats en una distribució de probabilitat modificada, que es calcula a partir de dades de calor específica. Tanmateix, treballs posteriors de Shappira *et al.* [98] i Aggarwal *et al.* [99] demostraren que els ions de manganés estaven realment distribuïts de forma aleatòria en la xarxa cristal·lina. La contribució a la susceptibilitat dels aglomerats amb més de tres ions, que han estat ignorats en aquests treballs.

A partir de la temperatura de Curie-Weiss és possible d'obtenir una estimació per a la interacció d'intecanvi J [5]. Per a ferromagnètics i antiferromagnètics:

$$\Theta = \frac{2S(S+1)x}{3k_B} \sum_K z_K J_K \quad (7.9)$$

on S és l'espín de Mn^{2+} i z_K és el nombre de K -èssim veïns pròxims a un àtom donat. Per al cas d'una xarxa fcc o hcp i si considerem només les interaccions dels veïns més pròxims, $z_1 = 12$, i $S = 5/2$, amb la qual cosa:

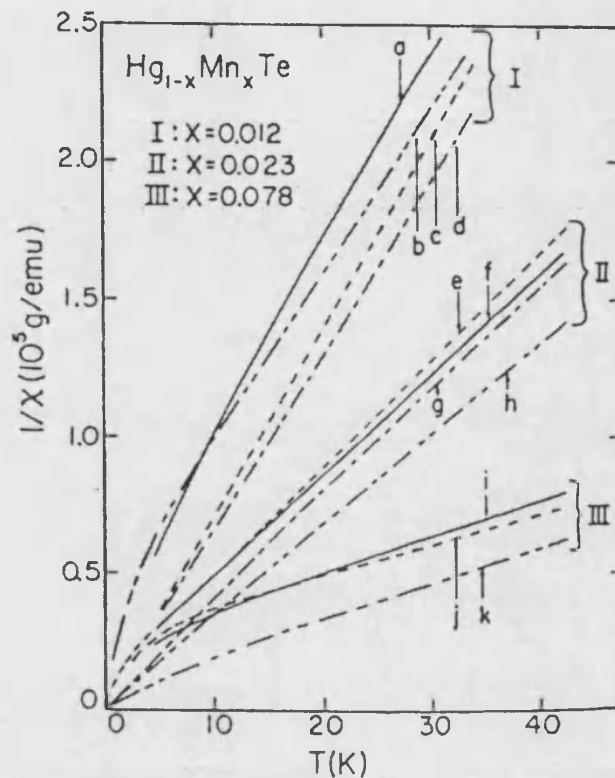


Figura 7.2 Inversa de la susceptibilitat magnètica en $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [6]

$$\Theta = 70x \frac{J_1}{k_B} \quad (7.10)$$

A la figura 7.3 podem trobar esquematitzats els diagrames de fases magnètiques del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [6] i del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ [7] de temperatura en funció de la concentració x de manganès. Les regions P i S indiquen les fases paramagnètica i *spin-glass*, respectivament.

A temperatures suficientment baixes, la susceptibilitat del HgMnTe mostra un pic que és interpretat com la transició a la fase *spin glass*, i es representa com T_g la temperatura a la que es produeix. El treball original en aquest sentit va predir que la fase *spin glass* només podia produir-se per a valors de concentració de manganès per damunt del 19% [100]. Treballs posteriors han trobat una transició *spin glass* en mostres amb *gap* negatiu, és a dir, concentracions de manganès per baix del 7%. Aquesta concentració està molt per baix del límit de percolació, per la qual cosa s'ha de buscar explicació en altres tipus de mecanismes com ara les interaccions de *superintercanvi* o les de *Bloembergen-Rowland* [5].

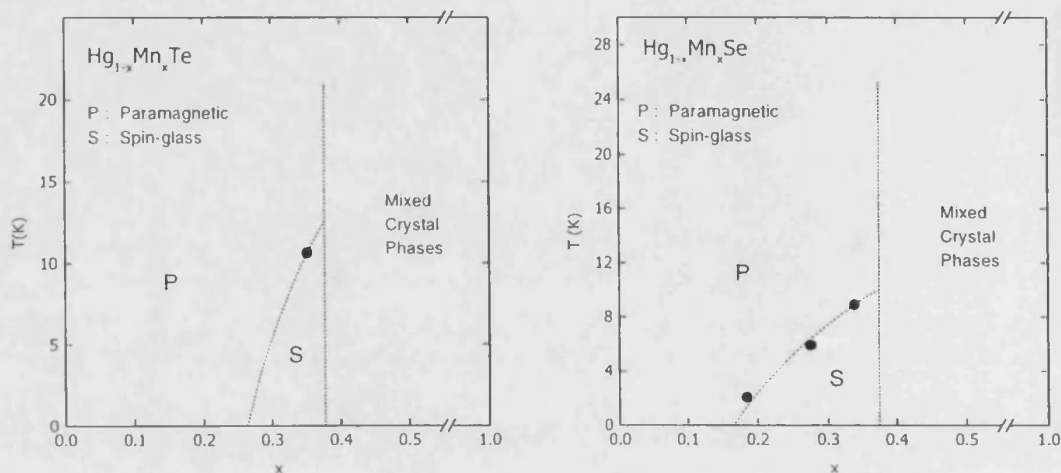


Figura 7.3 Diagrama de fases magnètiques de HgMnTe i HgMnSe [5]

7.3 Dispositiu experimental: el *SQUID*

Les mesures que es presenten en aquest capítol han estat realitzades en col·laboració amb el professor Carlos Gómez, del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de València, fent ús d'un susceptòmetre de tipus SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), del qual mostrem un esquema general a la figura 7.4. Concretament, es tracta del model MPMS-XL-5 de Quantum Design. A continuació donarem algun detall del seu principi de funcionament. La mostra, de massa coneguda, se situa dins d'una petita càpsula de plàstic diamagnètic que és previament calibrada en el mateix interval de temperatures i al mateix camp magnètic al que es faran les mesures en la mostra. Aquesta càpsula es col·loca en el centre d'un petit tub de plàstic, que es fixa a l'extrem d'una vareta d'alumini o de fibra de vidre (1). La vareta és introduïda en una antecambra (3), on es fan vèries purgues amb heli gasós, abans de fer baixar la mostra a la cavitat mitjançant l'obertura de la vàlvula de la antecambra (4). Per a realitzar una mesura, es fa passar la mostra de forma cíclica entre les dues bobines que es troben a la cavitat situades a 3 cm de distància entre elles (Fig. 7.5). En aquestes bobines es crea un corrent induït, ΔI , causat per la variació del flux del camp magnètic, $\Delta\Phi$ en les bobines, el valor del qual es relaciona amb aquesta variació de flux i amb la impedància del circuit:

$$\Delta I = \frac{\Delta\Phi}{L} \quad (7.11)$$

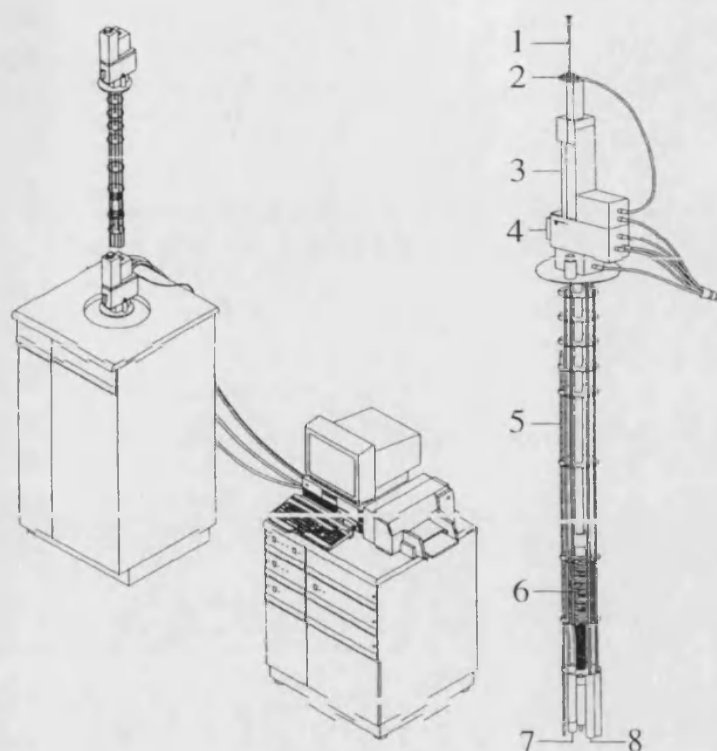


Figura 7.4 Esquema d'un susceptòmetre de tipus SQUID

Donat que la variació del flux és proporcional al moment magnètic de la mostra, la mesura d'aquest corrent induït ens permetrà de determinar directament el valor del moment magnètic. Aquest corrent induït és detectat per un circuit superconductor (8) (anomenat SQUID) que, en resposta, genera una diferència de potencial d'eixida proporcional al corrent que circulava pel circuit superconductor i, per tant, proporcional al moment magnètic de la mostra. El corrent d'eixida generat pel SQUID, mesurat amb un voltímetre de precisió, oscil·la amb el moviment cíclic de la mostra i és màxim quan la mostra passa per les bobines. La diferència entre els pics corresponents a cada bobina és la lectura que mostra l'instrument, una vegada transformada matemàticament per a expressar-la en unitats de emu g^{-1} , o bé emu mol^{-1} . Aquest mètode evita sorolls de fons i desviacions instrumentals. A més, el detector superconductor proporciona dos avantatges importants davant els detectors de bobines convencionals:

- (i) La intensitat generada és independent de la velocitat de canvi de flux del camp magnètic.
- (ii) La sensibilitat per a la detecció de canvis de flux és molt major en

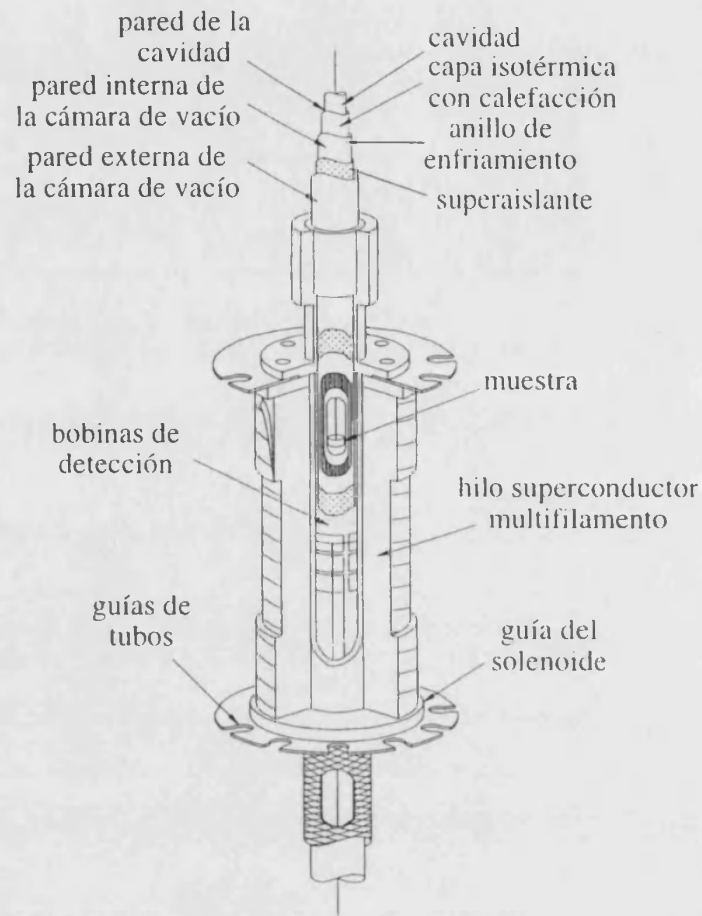


Figura 7.5 Detall del solenoide superconductor i la cavitat del SQUID

un detector de tipus SQUID.

Els aparells de la darrera generació són capaços de mesurar un gran nombre de cicles de manera molt ràpida, amb la qual cosa el nombre d'agranades que poden realitzar-se és molt gran, la qual cosa millora la relació senyal/soroll de fons i la sensibilitat de l'aparell. A més, existeix la possibilitat de realitzar mesures sobre monocristalls, i fer-los girar mitjançant un sistema de motors (2) en les tres direccions de l'espai, amb la finalitat de fer estudis d'anisotropia del moment magnètic.

El camp magnètic és generat mitjançant un solenoide superconductor (6) (i Fig. 7.5) que està especialment compensat per a aconseguir un camp magnètic uniforme. Per a les mesures de magnetització, es manté la temperatura constant i es fa variar el camp magnètic, generalment entre 0 i 5 T. Aquesta variació s'aconsegueix si modifiquem el corrent del

solenoides superconductor. Quan ja s'ha assolit el camp desitjat, es tanca el circuit superconductor, i així queda atrapat el corrent en el solenoide superconductor i, per tant, el camp magnètic. Aquest sistema elimina el soroll de fons i les oscil·lacions de la font d'alimentació. Al mateix temps, es redueix el consum d'heli, ja que el solenoide superconductor no dissipa calor. Per tal d'atenuar el soroll magnètic de fons en tres ordres de magnitud, s'utilitza un escut superconductor situat entre l'imant i la mostra. L'altre tipus de mesures típiques que se solen dur a terme en un susceptòmetre és la mesura de la susceptibilitat magnètica en funció de la temperatura. En aquest cas, es fixa el camp magnètic i es fa variar la temperatura (generalment entre 2 i 400 K).

La temperatura de la mostra es controla mitjançant heli gasós que s'obté per evaporació de He líquid en un Dewar, el flux del qual es controla amb una vàlvula de precisió (7). La temperatura d'aquest heli gasós es controla per mitjà d'un calentador situat just baix de la cambra de mesura. Dos termòmetres, situats a l'entrada de l'heli gasós i prop de la mostra, mesuren contínuament la temperatura. Per a arribar a baixar fins a temperatures d'1.7 K, s'ompli un petit dipòsit d'heli líquid junt a la mostra (que es troba a 4.2 K), i es fa evaporar a pressió reduïda, amb la qual cosa s'aconsegueix que la temperatura baixi uns 2.5 K per baix del punt d'ebullició. Aquest procediment té dos grans inconvenients: d'una banda, cal esperar 20–30 min per a omplir aquest petit dipòsit d'heli líquid, i d'altra, i donada l'escassa capacitat del dipòsit, aquesta temperatura només pot mantenir-se per baix dels 4.2 K durant uns 40–60 min. En els sistemes d'última generació, existeix un capilar que permet d'injectar He líquid a baixa pressió (que es troba a uns 2 K), amb la qual cosa se resolen aquestos problemes.

Per norma general, els susceptòmetres ens donen la mesura de la imanació, que és proporcional al camp magnètic en un ampli interval. El factor de proporcionalitat és la susceptibilitat magnètica, χ . Així, doncs, el càlcul de la susceptibilitat resulta immediat a partir de la mesura de la imanació subministrada pel susceptòmetre i del valor del camp magnètic al que s'ha realitzat la mesura. Tanamteix, la susceptibilitat calculada d'aquesta manera correspondrà a la mostra considerada en particular. Amb la finalitat de poder establir comparacions la susceptibilitat es divideix per la massa de la mostra, si volem obtenir la susceptibilitat per gram (χ_g) i multipliquem pel pes molecular si volem donar la susceptibilitat molar (χ_m). En les mesures de susceptibilitat, resulta molt més informatiu el coneixement del seu comportament amb

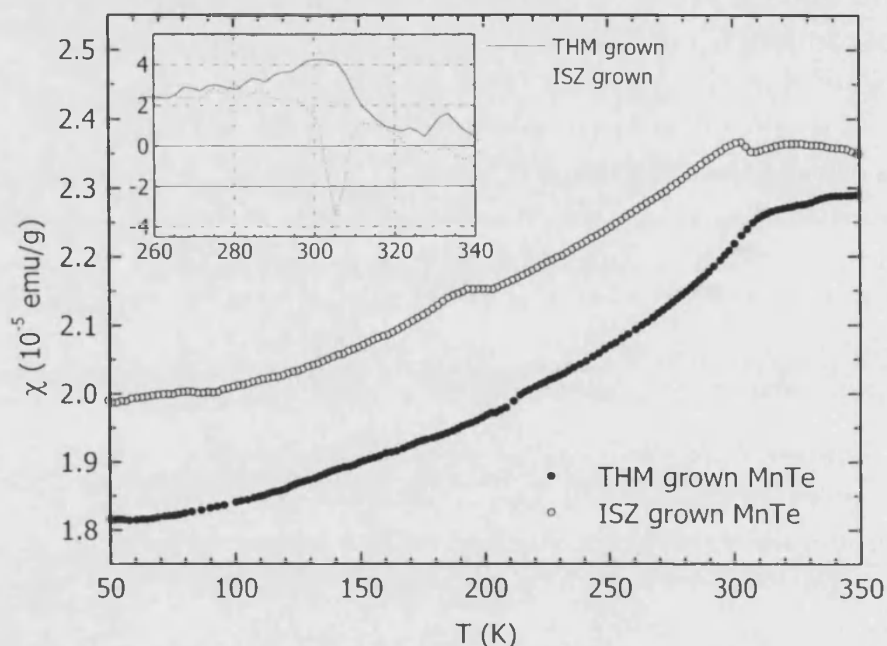


Figura 7.6 Dependència amb la temperatura de la susceptibilitat magnètica de MnTe

la temperatura, per això és molt comú mesurar la imanació de la motra per a cadascuna d'elles.

7.4 Resultats i anàlisi

7.4.1 MnTe

7.4.1.1 Susceptibilitat

Es varen dur a terme mesures de susceptibilitat magnètica sobre mostres de MnTe crescudes per ambdós mètodes, THM i ISZ, en l'equip SQUID. El camp magnètic aplicat va ser de 0.1 Tesla, en un rang de temperatura des de 50 a 350 K. A la figura 7.6 es mostra la dependència típica de la susceptibilitat amb la temperatura. La derivada de la susceptibilitat també s'ha inclòs en menut dins de la mateixa gràfica per tal de tractar d'identificar la temperatura de Néel, indicativa de la transició de la regió antiferromagnètica a la paramagnètica.

L'increment de la susceptibilitat amb la temperatura correspon al

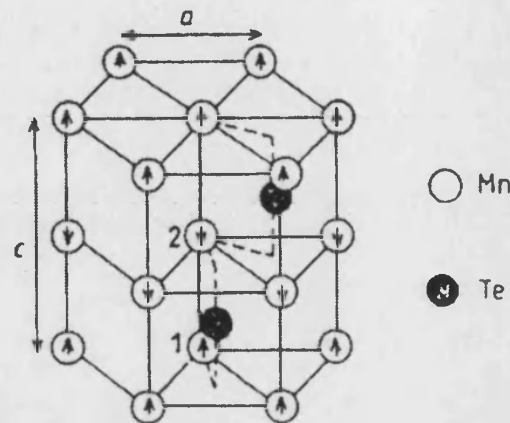


Figura 7.7 Disposició dels ions de Mn dins de la xarxa hexagonal del MnTe

comportament esperat d'un estat antiferromagnètic. El que el comportament del MnTe siga antiferromagnètic s'entén immediatament si observem la disposició dels àtoms de manganés a la figura 7.7.

Vàrios són els factors que influeixen a l'hora de determinar la temperatura de Néel en el MnTe. D'una banda, existeixen dos criteris per a la seua determinació a partir de les corbes de susceptibilitat: punt màxim o canvi en el pendent, tal com se suggereix a [71]. De l'altra, T_N és un paràmetre sensible a les desviacions en l'estequiometria del MnTe. En el treball de Uchida [71] es mostra que el valor de T_N augmenta amb la composició en mostres de MnTe_{1+x} , en el rang $0 < x < 1$.

En el nostre cas, en la mostra crescuda per THM, el canvi de pendent s'observa a uns 306 K. D'altra banda, el màxim en la corba de la mostra crescuda per ISZ pot identificar-se a uns 328 K. L'explicació pot vindre del fet que l'excés de telur es trobe en forma de MnTe_2 [71]. Açò reafirmaria la suposició que les mostres crescudes pel mètode THM-ISZ presenten lleugeres desviacions cap a l'excés de telur.

7.4.2 HgMnTe

7.4.2.1 Susceptibilitat

Amb la intenció d'evidenciar, si escau, l'aparició de *clusters* durant el procés de creixement del HgMnTe pel mètode THM, es varen dur a terme mesures de susceptibilitat magnètica amb l'ajut d'un equip SQUID.

A la figura 7.8 es presenten els comportaments típics de la susceptibilitat magnètica per a varies mostres de HgMnTe. En aquesta gràfica,

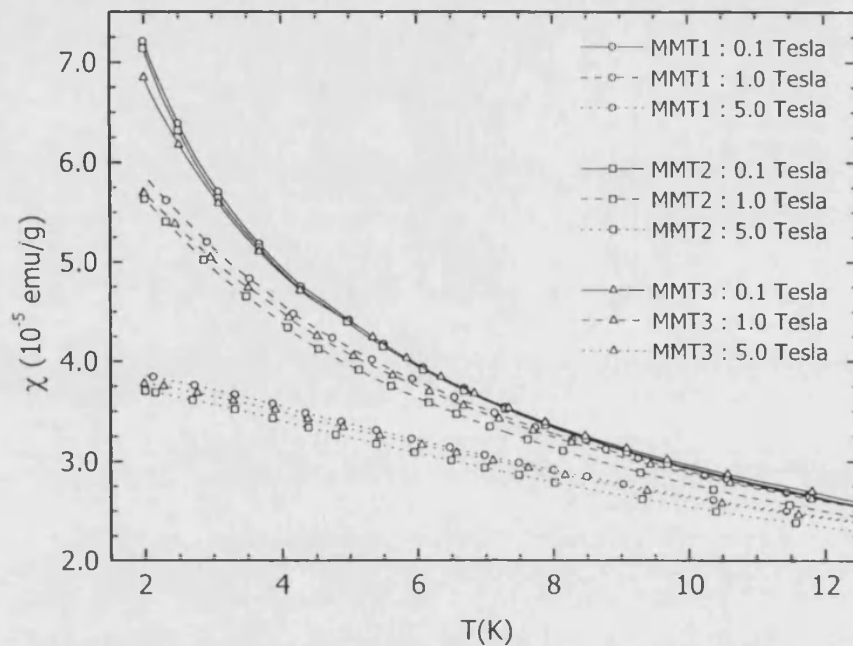


Figura 7.8 Susceptibilitat magnètica de HgMnTe crescut per THM

només mostrem la regió de baixa temperatura, per a distints camps.

Vàries són les conclusions que es poden extreure:

- A la figura 7.9 podem veure el comportament típic de la susceptibilitat magnètica per a varies mostres, amb distinta composició, crescudes pel mètode de Bridgman. S'observa clarament que els nostres resultats s'hi acoblen perfectament, més concretament entre les línies d, e i f, que són les que corresponen a les composicions de Mn de 0.078, 0.11 i 0.14, respectivament. Aquest fet confirma la idea que els mecanismes que intervenen en el comportament magnètic del nostre material serà el mateix que en el cas de Bridgman.
- El comportament de totes les mostres és idèntic, la qual cosa ens permet d'afirmar que l'homogenitat composicional posada de manifest amb les mesures EDAX es compara clarament amb l'obtesa ací. Cal fer notar també que, a baixes temperatures, la susceptibilitat depèn sensiblement del camp magnètic aplicat.
- Cal dir també que, com que la fracció molar del material que hem

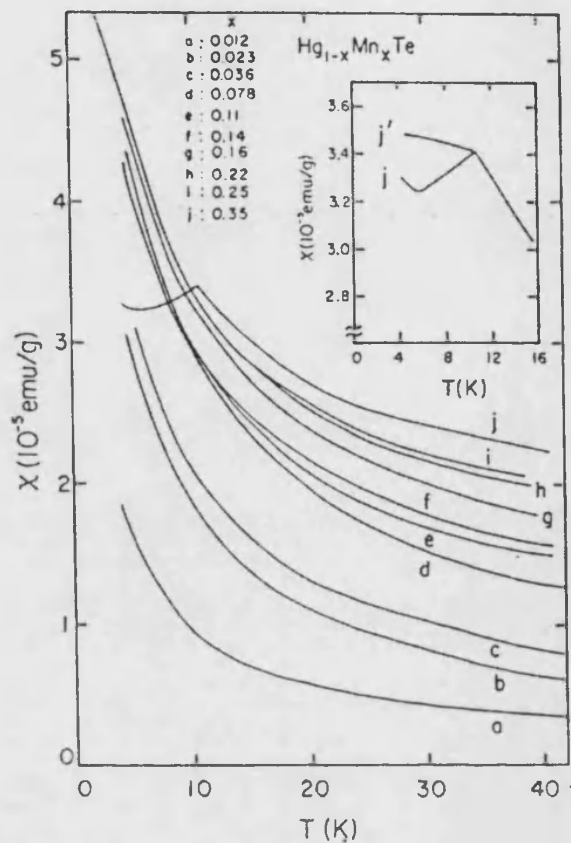


Figura 7.9 Susceptibilitat magnètica de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [6]

crescut ($x = 0.11$) està prou per damunt del que es pot considerar límit reduït [5, 6], les complexitats matemàtiques faran que la interpretació dels resultats a la llum del model de *spin-cluster* caiga fora de l'abast d'aquesta memòria.

Per tal d'estudiar millor el comportament paramagnètic a altes temperatures de les mostres considerades, a la figura 7.10 s'han representat els resultats en forma de inversa de la susceptibilitat en funció de la temperatura.

També cal fer alguns comentaris al respecte:

- El comportament de totes les mostres és idèntic.
- S'observa una sensible dependència amb el camp magnètic aplicat. Les diferències més aparents es veuen millor a altes temperatures. Aquestes desviacions són augmentades de forma artificial pel fet que, com que el valor de la susceptibilitat és menut, les petites

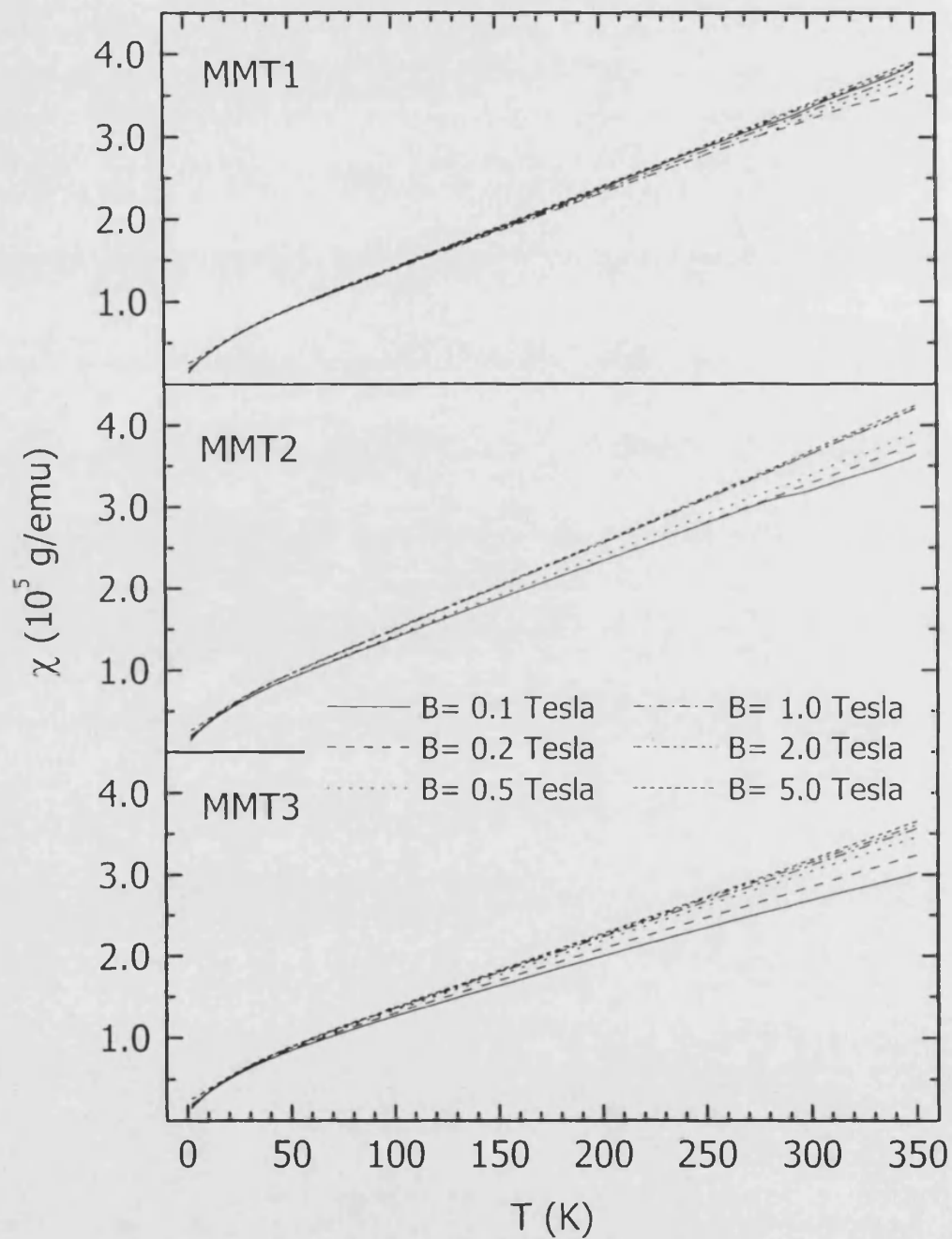


Figura 7.10 Inversa de la susceptibilitat en HgMnTe crescut per THM

fluctuacions es veuen multiplicades en el seu valor invers. Més endavant farem l'estudi de la variació de la temperatura de Weiss amb el camp magnètic.

- La desviació respecte de la llei de Curie-Weiss apareix a temperatures per baix de 50 K. Aquest punt depèn de la concentració de manganés del material. Com ja s'ha explicat a la introducció teòrica, Savage et al. [95] i Nagata et al. [6], varen fer ús d'un model de "clusters" per tal d'explicar aquestes desviacions. A la figura 7.2 es mostren alguns dels ajustos [6]. Segons [5], per a concentracions de manganés per damunt de $x \cong 0.05$, com és el nostre cas, cal considerar contribucions de *clusters* majors que els triples, i una anàlisi quantitativa basada en aquest model és cau fora dels objectius d'aquest treball.

7.4.2.2 Temperatura de Weiss

De l'ajust linial de la regió d'altres temperatures ($100 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$) es varen obtenir els valors de la temperatura de Weiss per a totes les mostres estudiades. Presentem els resultats obtesos en forma de gràfica a la figura 7.11.

Com cabia esperar, tots els valors resultants són negatius, la qual cosa dóna compte de la interacció d'intercanvi entre els ions de Mn^{2+} és antiferromagnètica [5]. Tanmateix, alguns autors asseguren haver observat valors positius en alguns DMS per a concentracions de manganés baixes [5] tot concluint que pot donar-se un acoblament d'intercanvi ferromagnètic. Recent estudis, però, afirmen que per a tots els DMS basats en manganés, la temperatura de Curie-Weiss és negativa, i atribueixen a un error provocat en la valoració de la susceptibilitat paramagnètica de la xarxa receptora la causa d'aquests resultats incorrectes.

A la gràfica 7.11 pot observar-se que la dependència de la temperatura de Curie-Weiss amb el camp magnètic és solament notòria per baix de 0.5 Tesla. En el treball de Nagata [6] es dóna la dependència de la temperatura de Curie-Weiss amb la composició de manganés. Aquesta gràfica és reproduïda a la figura 7.12. Cal destacar que la diferència entre les nostres tres corbes és menuda i que segons els resultats de Nagata caurien en la regió justament de $x \cong 0.11$

A partir dels valors de la temperatura de Curie-Weiss de la gràfica 7.11 s'han calculat els valors de les constants d'intercanvi fent ús de les expressions 7.9 i 7.10, i s'han inclòs a la mateixa figura. Cal adonar-

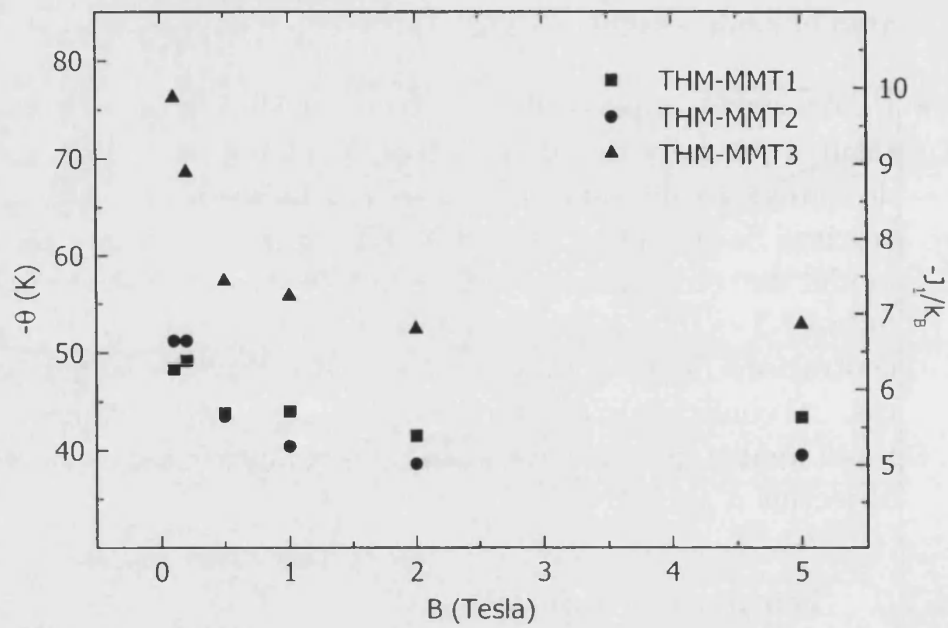


Figura 7.11 Temperatura de Weiss en funció del camp magnètic en HgMnTe crescut per THM

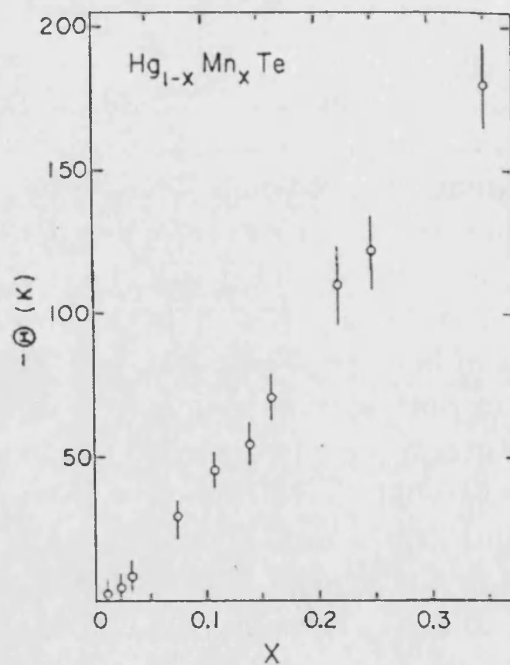


Figura 7.12 Constants de Weiss, θ , en funció de la concentració de Mn [6]

se que, com que tots dos paràmetres són proporcionals, els punts a la gràfica seran els mateixos, i només caldrà mirar una escala o l'altra per a llegir-los. Com pot observar-se, els valors de J_1/k_B obtesos s'ajusten perfectament als donats en la literatura, com ara -15 K [95], -8 K [89] i -7 K [6]. Açò significa que, com que les expressions 7.9 i 7.10 han estat obteses amb la hipòtesi de distribució aleatòria dels ions magnètics, aquesta coincidència de resultats aporta una prova més a la nostra suposició al respecte de la distribució dels àtoms de manganés en la xarxa cúbica.

7.4.3 HgMnSe

Les mesures magnètiques realitzades amb el HgMnTe crescut pel mètode THM tractaven de posar de manifest l'homogenitat del material i contrastar les seues propietats magnètiques amb les dades de la literatura. En el cas del HgMnSe, es pretén fer un estudi d'aquestes mateixes propietats, en funció de la concentració de manganés.

7.4.3.1 Susceptibilitat

El $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ presenta un comportament magnètic molt similar al $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [7, 5]. Els dos composts de mercuri tenen la mateixa estructura cristal·lina i de bandes, on l'única diferència és la substitució dels àtoms de telur per seleni. Aquesta substitució modifica lleugerament la contribució de la xarxa [7].

A la figura 7.13 es presenten els comportaments típics de la susceptibilitat magnètica per a varies mostres de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, mesurada a varies camps. En aquesta gràfica, només mostrem la regió de baixa temperatura, per a distints camps.

Varies són les conclusions que es poden extreure:

- A la figura 7.14 podem veure el comportament típic de la susceptibilitat magnètica per a varies mostres, amb distinta composició [7]. S'observa clarament que els nostres resultats s'hi acoblen perfectament a les corbes corresponents a les mateixes concentracions de manganés, concretament la c, i la d i, en menor mesura, la b. Aquest fet confirma la idea que els mecanismes que intervenen en el comportament magnètic del nostre material serà el mateix que en el cas citat, amb la qual cosa podem concloure que el mètode de creixement aplicat no modifica de manera sensible la distribució dels ions de manganés en la xarxa de HgSe.

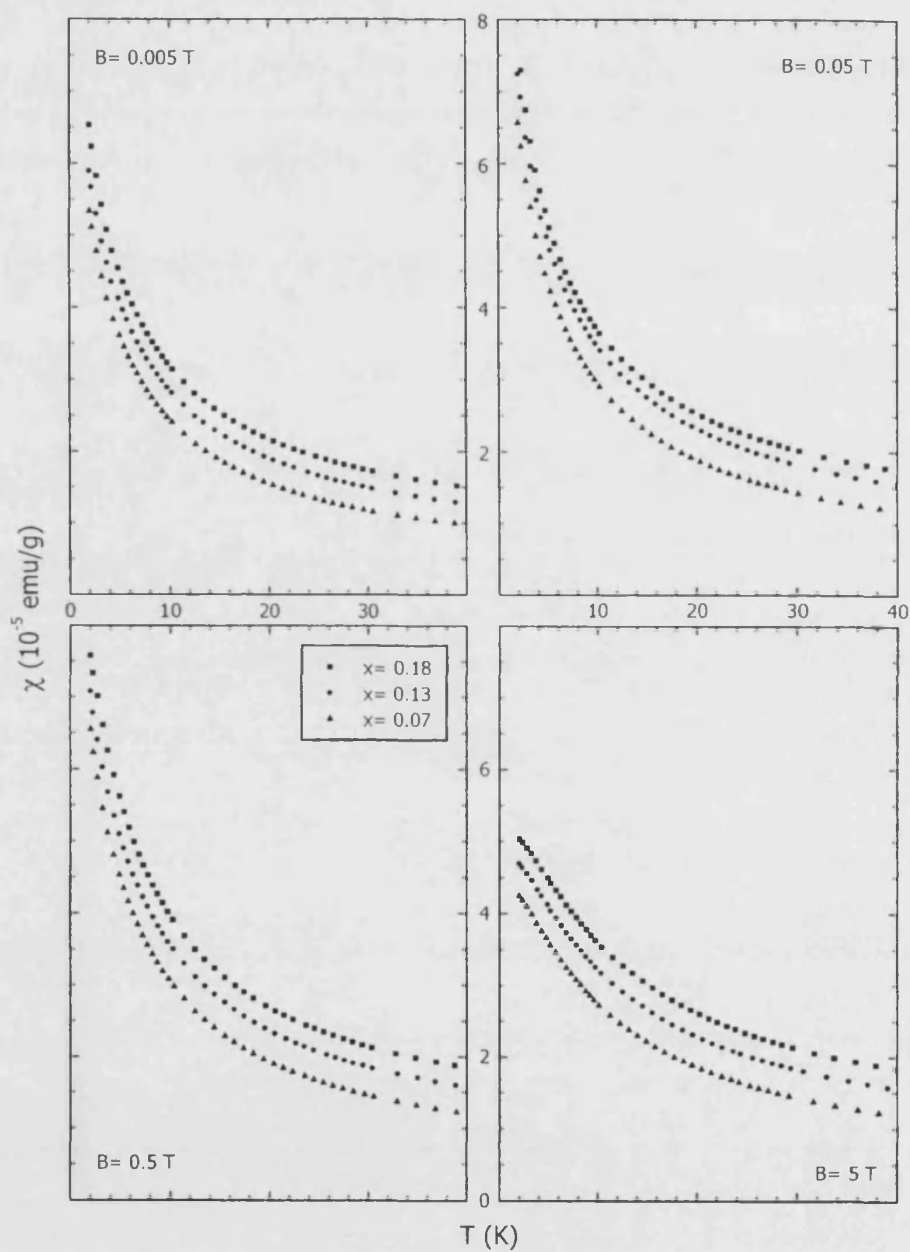


Figura 7.13 Susceptibilitat magnètica de HgMnSe

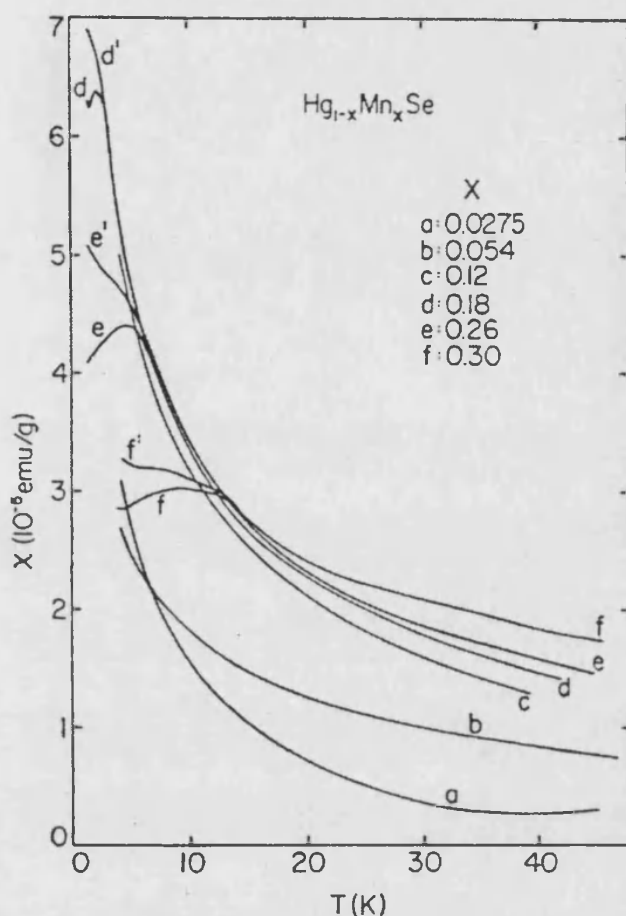


Figura 7.14 Susceptibilitat magnètica de HgMnSe [7]

- Per a cadascun dels camps, s'observa que les mostres de major concentració presenten un valor de la susceptibilitat més elevat que les altres, tal com cabia esperar ([7]). Cal fer notar també que, a baixes temperatures, la susceptibilitat depèn sensiblement del camp magnètic aplicat. També s'ha de ressaltar que, quan s'apliquen camps elevats ($B = 5 \text{ T}$), disminueix el valor de la susceptibilitat a baixa temperatura, sobretot en la mostra més rica en manganés. L'explicació l'hem de buscar a la figura 7.3, on s'observa que, en aquest cas, ens estem apropant a la regió *spin-glass*.

Per tal d'estudiar millor el comportament paramagnètic a altes temperatures de les mostres considerades, a la figura 7.15 s'han representat els resultats en forma de inversa de la susceptibilitat en funció de la temperatura.

- Obviament, es repeteix el comportament observat en l'apartat an-

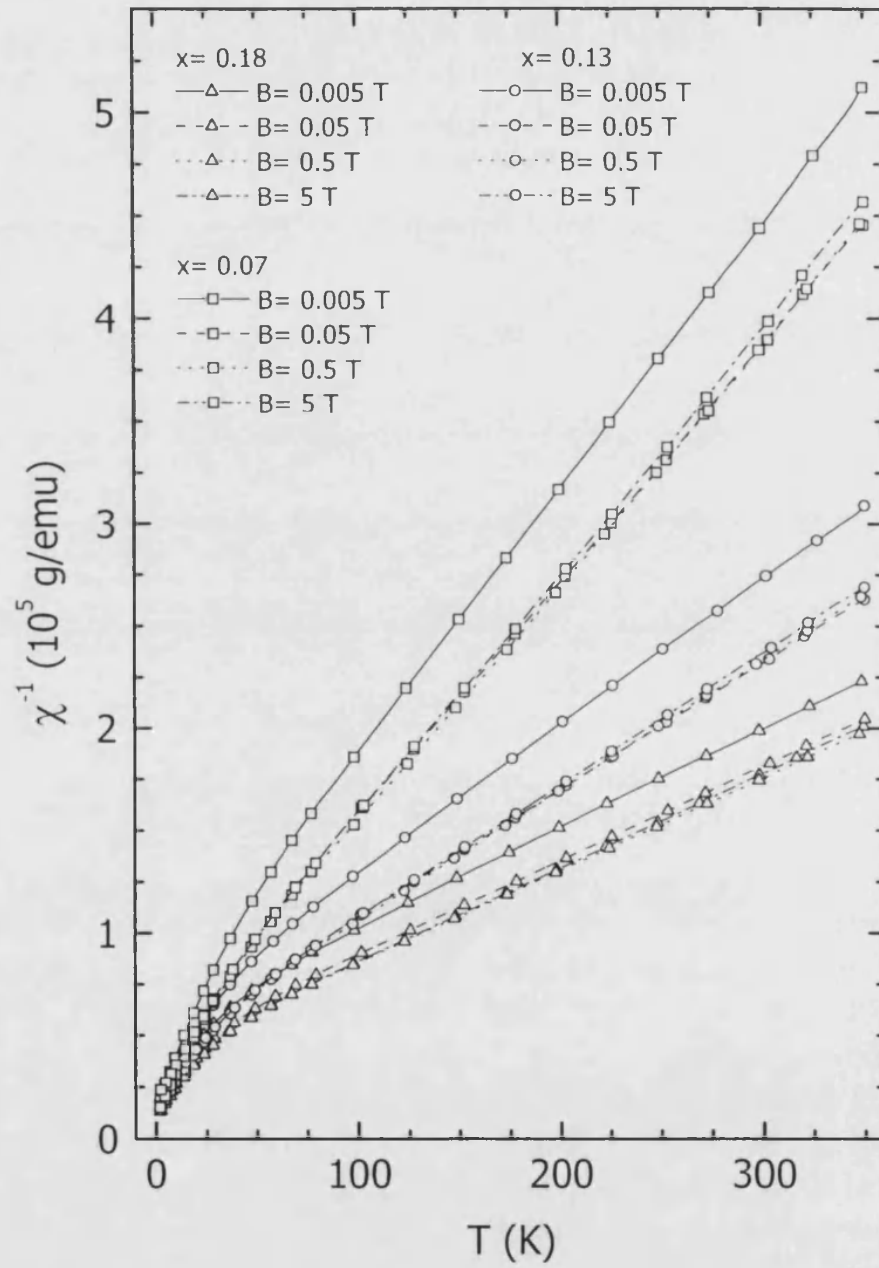


Figura 7.15 Inversa de la susceptibilitat magnètica en HgMnSe

terior.

- S'observa una sensible dependència amb el camp magnètic aplicat. Les diferències més aparents es veuen millor a altes temperatures. Aquestes desviacions són menys notables a camps alts, on s'observa un procés de saturació. Més endavant farem l'estudi de la variació de la temperatura de Weiss amb el camp magnètic.
- La desviació respecte de la llei de Curie-Weiss apareix a temperatures per baix de 80 K. Aquest punt depèn de la concentració de manganés del material. Com ja s'ha explicat a la introducció teòrica, Savage et. al. [95] i Nagata et. al. [6], varen fer ús d'un model de *clusters* per tal d'explicar aquestes desviacions en el cas del HgMnTe. Aquest mateix model ha servit per a explicar el mateix comportament en materials com ara el CdMnTe [97]. Com ja hem comentat per al cas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ per a concentracions de manganés per damunt de $x \cong 0.05$, com és el nostre cas, cal considerar contribucions de *clusters* majors que els triples.

7.4.3.2 Temperatura de Weiss

De l'ajust linial de la regió d'altres temperatures ($100 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$) es varen obtenir els valors de la temperatura de Weiss per a totes les mostres estudiades. Presentem els resultats obtesos en forma de gràfica a la figura 7.16. Les corbes superposades no són cap ajust de les dades, només tracten de fer més clara la interpretació de les dades.

Com cabia esperar, i al igual que en el cas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ tots els valors resultants són negatius, la qual cosa dóna compte de la interacció d'intercanvi entre els ions de Mn^{2+} és antiferromagnètica.

A la gràfica 7.16 pot observar-se que la dependència de la temperatura de Curie-Weiss amb el camp magnètic és solament notòria per baix de 0.5 Tesla, i que és un fet que presenten totes les mostres estudiades.

A la figura 7.17 presentem els valors de la temperatura de Curie-Weiss en funció de la concentració de manganés de la mostra, per a diversos camps magnètics.

Pot observar-se que:

- La dependència dels valors amb el camp magnètic és notòria, i es reproduïx l'efecte de saturació ja comentat abans.
- La relació entre els valors de la temperatura i la concentració de manganés es desvia lleugerament de la linialitat, i és similar per

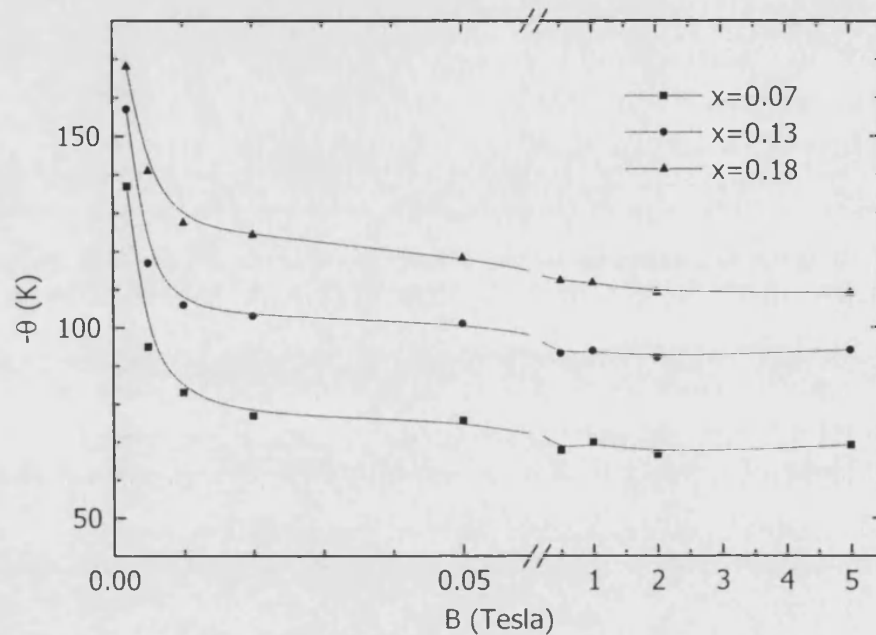


Figura 7.16 Temperatura de Weiss en HgMnSe en funció del camp magnètic

a tots els camps. En aquest cas, no hem trobat a la bibliografia referències per tal de poder comparar aquest comportament.

A partir de la temperatura de Curie-Weiss, i tal com hem explicat a l'apartat anterior, és possible d'obtenir una estimació per a la interacció d'intercanvi J [5]. A partir dels valors de la temperatura de Curie-Weiss de la gràfica 7.17 s'han calculat els valors de les constants d'intercanvi i s'han inclòs a la mateixa figura.

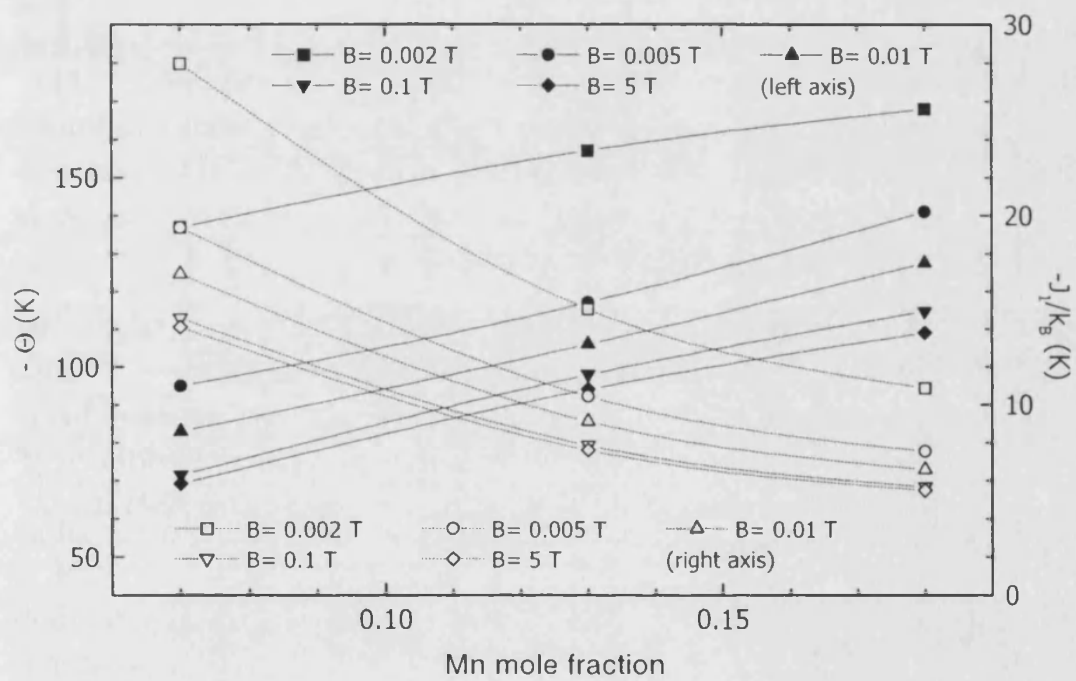


Figura 7.17 Temperatura de Weiss en HgMnSe en funció de la concentració de Mn

Summary

MnTe Magnetic susceptibility measurements on samples grown with both, THM and ISZ-THM, methods have confirmed the expected antiferromagnetic behaviour. From the experimental curves Néel temperature has been obtained, revealing a sensitive dependence on growth method and calculation technique. The higher T_N value of ISZ-THM samples seems to corroborate that excess tellurium is in MnTe_2 form.

THM- $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ Magnetic behaviour of THM grown $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ has proved to be identical to that reported in the bibliography for Bridgman grown material. This result let us to conclude that Mn ions have been randomly distributed in the host lattice during the THM process. In addition, a value for the exchange integral has been obtained from the Weiss temperature.

$\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ Measurements of magnetic susceptibility in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ samples, with several compositions, have allowed to analyse its correlation. From these, we have been able to calculate Weiss temperatures and the dependence of the exchange integral value with manganese concentration.

Apèndix A

Dissolubilitat en $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$

El HgSe ha demostrat ser capaç de formar aliatges semiconductors magnètics amb quasi tots els ions magnètics, amb diferents rangs de solubilitat, tot mantenint la seua xarxa cúbica inicial. Entre ells, i com ja hem reiterat, el $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ és el que ha estat més estudiat. En aquest cas, HgSe pot formar dissolucions sòlides amb MnSe fins al 38% del total de la fracció molar [5]. La solubilitat de Fe en HgSe no és tan alta (de l'ordre del 12% [44]). Així i tot, s'han realitzat un bon grapat d'estudis sobre aquest compost [102, 103]. Més recentment, s'ha presentat el $\text{Hg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ com un nou semiconductor semimagnètic, i a ell s'han dedicat alguns treballs sobre transport, magnetització, susceptibilitat magnètica i reflectivitat infraroja. En aquest, s'ha acceptat que el límit de solubilitat és major del 5% [104].

D'altra banda, estudis anteriors sobre transport, susceptibilitat magnètica i EPR, realitzats sobre mostres de HgSe:Cr han revelat el rang de noves possibilitats que es poden encontrar en aquest semiconductor de gap nul [105, 106]. Però totes aquestes propietats estan directament relacionades amb el nivell d'incorporació dels ions de Cr a la xarxa del HgSe. Els mecanismes que governen aquest procesos encara no estan clars. De fet, i fins on arriba el nostre coneixement, no hi ha a l'abast un diagrama de fases precís del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$.

L'objectiu d'aquesta secció és quantificar el límit de solubilitat del Cr en HgSe, i veure en quina mesura afecta el nivell d'incorporació dels ions magnètics a les propietats estructurals d'aquest material.

Les mostres usades en aquest estudi varen ser crescudes pel mètode

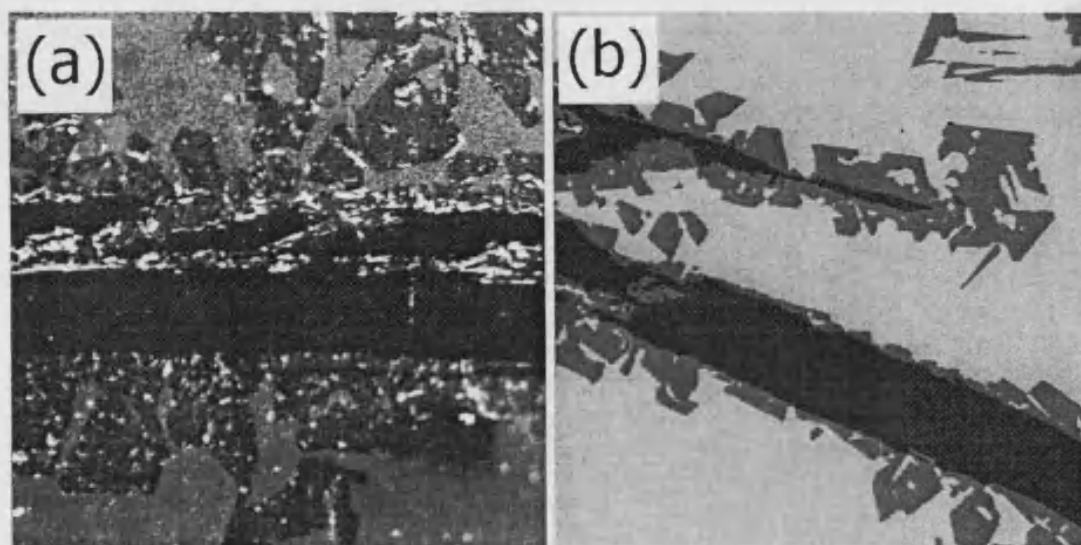


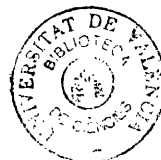
Figura A.1 Micrografies d'una inclusió en una mostra de $\text{Hg}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{Se}$

de Bridgman modificat, amb un gradient de temperatura d'uns 30 K/cm en la regió de creixement, i una velocitat de desplaçament de l'ampolla de 1.2 mm/h [105, 106].

A.1 Observacions SEM i composicionals

Les mostres utilitzades en aquest estudi varen ser preparades de la forma habitual. Aquestes mostres varen ser caracteritzades fent ús d'un microscopi electrònic Hitachi 4100-S SEM, en ambdós modes, secundaris i retrodispersats.

Per als estudis composicionals es va utilitzar un sistema EDAX acoblat a un microscopi Philips 515 SEM. L'objectiu de les anàlisis EDAX era establir el límit de miscibilitat del crom dins de la xarxa de HgSe. El conjunt de mostres considerades cobria el rang de composició nominal $0 < x < 0.07$. Les mostres amb $x < 0.5$ presentaven una bona homogenitat, estructural i composicional, mentre que les mostres amb concentració de Cr major mostraven inclusions com la que apareix a la figura A.1(a). En la figura A.1(b) es mostra un detall de la mateixa inclusió pres en mode retrodispersat. En aquesta darrera imatge poden observar-se clarament diferents regions. Trobem una zona oscura central decorada per una serie de regions més clares, totes elles immerses en una major, completament homogènia. Les anàlisis puntuals de EDAX



varen revelar que les zones més oscures són CrSe, les regions lindants estan formades per compostos de Hg, Cr i Se, i que el fons presenta una composició homogènia de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$, amb $x < 0.05$.

A.2 Estudis de difracció de rajos X

A més, es varen realitzar estudis de difracció en pols amb mostres, amb i sense inclusions. A la figura A.2(a) s'ha representat el difractograma d'una mostra de $\text{Hg}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{Se}$ que no presentava evidències d'inclusions. En ell poden observar-se i indexar-se clarament els pics corresponents a la fase cúbica del HgSe, amb una lleugera desviació atribuïble a la modificació de la xarxa causada per la incorporació dels ions de Cr. A la figura A.2(b) s'ha representat el difractograma d'una mostra de $\text{Hg}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Se}$ en la que s'observaven inclusions. En aquesta segona gràfica apareixen nous pics que varem identificar com corresponents a la fase HgCr_2Se_4 . Els pics més importants d'aquesta nova fase varen ser identificats i indexats, com pot veure's en *itàlica* a la mateixa figura. No va ser observada cap altra fase distinta, la qual cosa ens fa pensar que el CrSe de les inclusions, observats amb l'EDAX, es troben en forma amorfa, i que el compost majoritari en les regions lindars és justament HgCr_2Se_4 cristallí.

Després, es va calcular el paràmetre de xarxa per a les diferents mostres estudiades, en el rang $0.0 < x < 0.07$. Podem trobar un resum a la taula A.2.

La dependència del valor de a amb la concentració de Cr està representat a la figura A.3. Com pot observar-se a la figura, el paràmetre de ara disminueix linealment amb la concentració per a $x < 0.05$. En aquest punt, es trenca la linialitat. Aquest tipus de canvi pot ocórrer per dues raons: un canvi en la simetria de la solució sòlida, o un canvi en el mecanisme de dissolució sòlida [107]. Nosaltres ens trobem en el segon cas. Per a $x < 0.05$, el mecanisme de dissolució sòlida consisteix simplement a intercanvi catiònic. L'extrapolació del comportament lineal donaria un valor de $a = (6.00 \pm 0.05) \text{ \AA}$ per a una hipotètica fase cúbica de CrSe. En aquest sentit cal dir que el volum associat a aquesta hipotètica fase cúbica ($V = 216 \text{ \AA}^3$) reproduceix quasi exactament el donat per l'estructura NiAs que presenta el CrSe ($V = 211 \text{ \AA}^3$). L'extraordinari paregut entre el diagrama de fases del CrSe i del MnTe ens ajuda a defensar aquesta hipòtesi. Per damunt de $x = 0.05$ apareixen altres fases en forma d'inclusions, amb la qual cosa es perd l'homogeni-

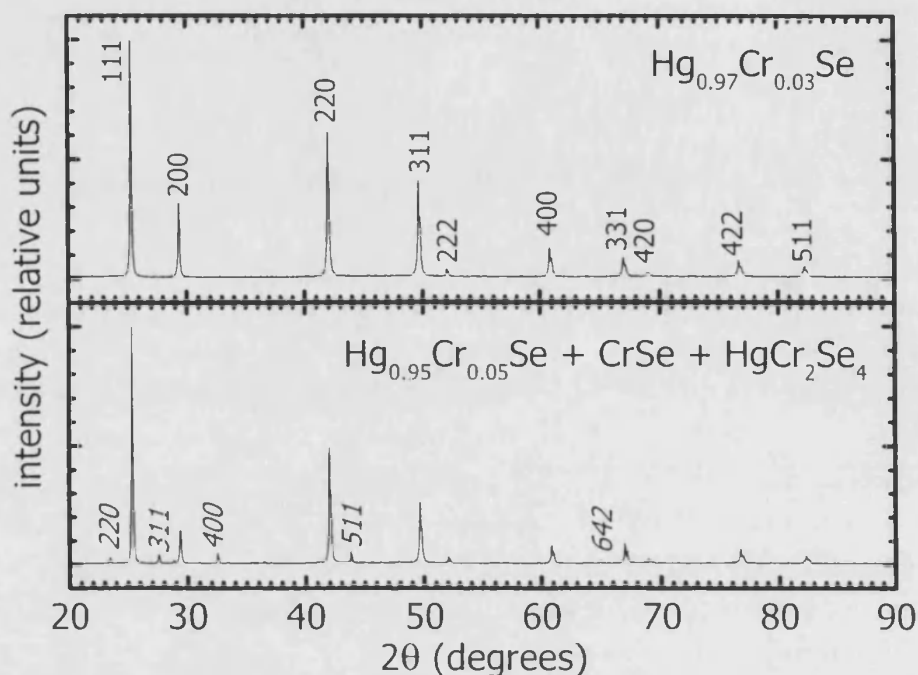


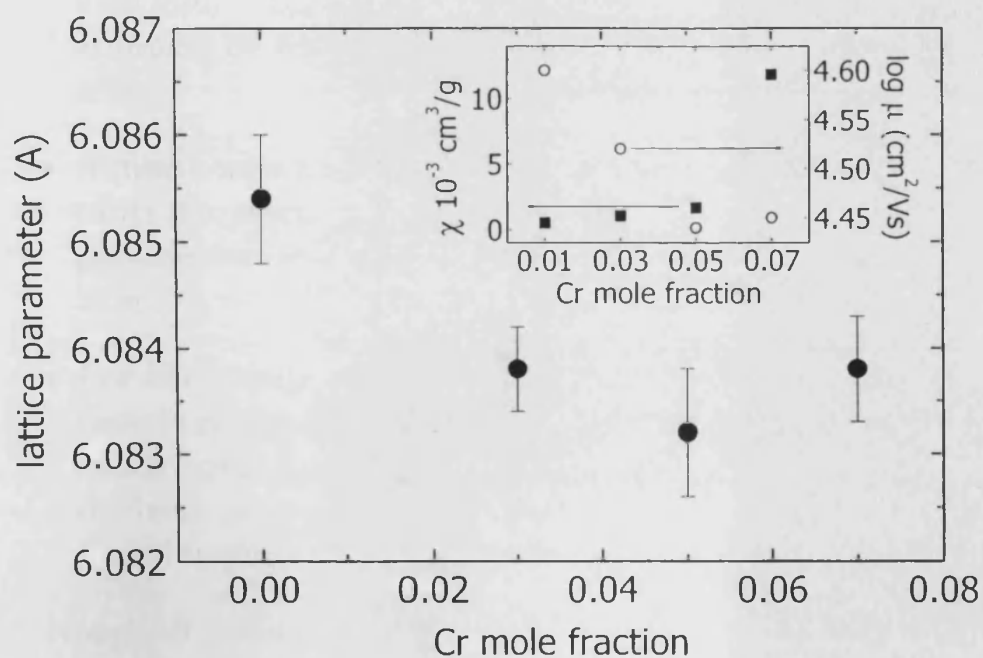
Figura A.2 Difractogrames de rajos-X en pols de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$

tat de les mostres. Aquest comportament és corroborat per mesures de susceptibilitat magnètica i mobilitat de Hall [105, 106], que reproduïm a la mateixa figura A.3 per claredat. En ambdues es pot observar el salt abrupte just després de la tendència lineal de la regió diluïda ($x < 0.05$).

In summary, SEM and powder diffraction X-ray studies have revealed that the solubility limit of chromium in HgSe is close to $x = 0.05$. This result explains the variation of physical properties when the nominal x composition is increased. Above this limit some other phases, mainly CrSe and HgCr_2Se_4 appear, forming inclusions with a characteristic shape, that have a significant influence on magnetic properties.

	HgSe [53]	$x = 0.03$	$x = 0.05$	$x = 0.07$
(1 1 1)	25.354	25.345	25.366	25.349
(2 0 0)	29.356	29.350	29.378	29.362
(2 2 0)	41.969	41.973	41.982	41.984
(3 1 1)	49.642	49.658	49.674	49.665
(2 2 2)	52.006	52.043	52.051	52.009
(4 0 0)	60.854	60.843	60.865	60.859
(3 3 1)	66.980	66.988	67.001	67.004
(4 2 0)	68.941	68.989	68.980	68.986
(4 2 2)	76.634	76.656	76.666	76.646
(5 1 1)	82.292	82.260	82.262	82.257

parametres de xarxa (Å)				
Treor	6.085	6.0844(3)	6.0839(4)	6.0846(4)
Dicvol		6.0839(4)	6.0829(7)	6.0841(6)

Taula A.1 Pics de difracció de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ Figura A.3 Dependència amb la concentració del paràmetre de xarxa en $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$

Conclusions

Tal i com es va explicar a la introducció, i al resum del primer capítol, els problemes associats amb el creixement en volum de semiconductors semimagnètics de la família II–Mn–VI, basats en el mercuri, poden ser resumits de la següent manera:

- La separació entre les línies *solidus* i *liquidus* del diagrama de fases d'eixos composts produeix importants efectes de segregació, quan s'apliquen mètodes de creixement a partir de la càrrega fosa.
- El mercuri, en forma elemental, produeix una pressió de mercuri molt alta. Llavors, s'ha de tenir especial compte quan durant el procés de creixement s'assoleixen temperatures moderadament altes.
- Aquesta mateixa pressió indueix una notable concentració de vacants de mercuri durant el creixement. Per tal d'aconseguir bons paràmetres elèctrics, s'ha de procedir a tractaments tèrmics posteriors.
- Les altes temperatures provoquen que el manganès ataque les parets de quars de les ampolles, encara que s'hagen grafitat, i esdevenen noves fonts de nucleacions paràsites. A més a més, la forta oxidació que sofreix el manganès comercial fa del seu ús una nova font d'impureses.

Només el primer d'ells no està directament relacionat amb la temperatura. Sembla fàcil concloure, doncs, que qualsevol tècnica que apliquem al creixement de l'esmentat grup de semiconductors semimagnètics haurà de tenir en compte totes aquestes dificultats, principalment aquelles relacionades amb les altes temperatures involucrades en els processos de creixement a partir de la càrrega fosa.

Amb aquestà visió global en ment, podem començar a enumerar les que poden ser les principals conclusions del present treball.

HgTe and HgSe Una manera d'evitar els inconvenients relacionats amb l'alta pressió de mercuri que apareix durant el creixement dels semiconductors semimagnètics basats en el mercuri és fer ús no de la seua forma elemental sinó en forma de composts binaris: HgTe i HgSe. Ambdós han estat sintetitzats i crescuts amb un únic procés de CTHM, dut a terme a 520°C i 600°C, respectivament. Aquestes baixes temperatures han permés l'ús d'ampolles relativament primes (1-2 mm) i d'un forn THM construït al mateix departament. El resultat a estat materials d'una bona qualitat estructural i una alta puresa. Les observacions mitjançant SEM han posat de relleu la seua homogenitat, tant composicional com estructural. L'estequiometria ha sigut mesurada amb una precisió millor que l'1%. Els resultats de la difracció de rajos X en pols sobre mostres de HgTe i HgSe han revelat la no existència de fases diferents de la cúbica esperada. A més, la variació del paràmetre de xarxa al llarg dels lingots va ser de menys del 0.03% en el cas del HgTe i de menys del 0.02% per al HgSe.

MnTe Dues modificacions del THM han demostrat ser efectives en el creixement de cristalls de MnTe: un procés THM clàssic, dut a terme sobre un lingot estequiomètric de MnTe sintetitzat a baixa temperatura; i un ISZ-THM amb una zona progressivament creixent, alimentada per l'excés de telur d'una càrrega no estequiomètrica. Tots dos processos de síntesi han reduït els problemes relacionats amb l'atac del manganés a les parets de quars. Els dos mètodes poden ser utilitzats per a produir material de bona qualitat, sense fases estranyes, encara que en el cas ISZ-THM es va detectar un lleuger excés de telur. La caracterització preliminar, física i estructural, per mitjà d'observacions de microscòpia electrònica i mesures de difracció de rajos X, susceptibilitat magnètica, resistivitat elèctrica i absorció òptica demostren que la qualitat de les mostres obteses, junt amb les propietats purificadoras dels mètodes de desplaçament de zona, ens fa ser optimistes en l'èxit d'estudis més aprofundits de les propietats d'aquest semiconductor antiferromagnètic.

Bridgman-Hg_{1-x}Mn_xTe S'ha aplicat al creixement de Hg_{1-x}Mn_xTe en volum una tècnica consistent s la utilització de HgTe crescut

per CTHM com a precursor en lloc de mercuri elemental, amb quantitats adients de Mn i Te. Aquesta tècnica ha demostrat reduir els problemes relacionats amb l'elevada pressió de vapor del mercuri, com són l'aparició de regions no estequiomètriques i la creació d'una alta densitat de vacants de mercuri. El resum dels resultats de la caracterització suggereixen que els paràmetres del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crescut amb la tècnica proposada permeten de poder utilitzar el material en aplicacions tecnològiques sense necessitat de tractaments tèrmics posteriors.

THM- $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ El mètode de creixement proposat per R. Triboulet *et al.* per al HgCdTe , consistent a l'ús de dos segments dels constituents binaris amb una secció adequada per tal d'assolir la composició desitjada, ha estat aplicada amb èxit al sistema HgTe-MnTe . El creixement es va produir a una temperatura de 600°C , i a una velocitat de 2 mm/h. L'ús de baixes temperatures ha reduït els problemes relacionats amb l'alta pressió de mercuri. L'homogenitat composicional, axial i radial, ha demostrat ser superior a l'obtesa pel mètode de Bridgman. El conjunt de resultats de les mesures de difracció de rajos X i susceptibilitat magnètica permeten de concloure que la difusió i transport del MnTe en el HgTe ha estat completa, sense traces de fases estructurals ni magnètiques diferents a l'esperada. Les mesures elèctriques han confirmat la baixa concentració de vacants de mercuri del material obtés.

$\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ Es varen créixer cristalls de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ tot seguint un process anàleg al presentat per al cas del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. En aquest cas, les composicions nominals foren de $x = 0.09$ i $x = 0.15$. Els creixements es varen produir a una temperatura en el rang $800\text{--}925^\circ\text{C}$ a una velocitat d'1.5 mm/h. Per causa de les temperatures i les concentracions de manganés lleugerament superiors, es va aplicar un procés de sublimació al manganés. Els resultats de la difracció de rajos X varen permetre de comprovar l'acompliment de la llei de Vergard en el rang $0.10 < x < 0.18$. Finalment, les mesures de susceptibilitat magnètica amb mostres de diferent concentració, han permés d'establir una correlació. D'aquestes mesures, s'ha pogut calcular les temperatures de Weiss, i la dependència del valor de la integral d'intercanvi amb la concentració de manganés.

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ Les observacions SEM i les mesures de difracció de rajos X

han revelat que el límit de solubilitat del Cr en el HgSe està prop de $x = 0.05$. Aquest resultat apunta que, de forma anàloga a d'altres ions magnètics com el Mn i el Co, els àtoms de Cr s'incorporen a la xarxa de HgSe en una proporció major que a d'altres composts binaris II-VI, com el ZnSe. Aquest resultat explica la variació de les propietats físiques del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ quan s'incrementa la concentració de crom en la regió diluïda. Per damunt d'aquest límit apareixent altres fases, com CrSe i HgCr_2Se_4 , que formen inclusions que modifiquen dràsticament les propietats físiques del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$.

Conclusions (*english version*)

As explained at the introduction, and at the summary of the first chapter, problems related to the bulk growth of mercury based diluted magnetic semiconductors from the family II–Mn–VI can be summarized as follows:

- Separation between *liquidus* and *solidus* lines of such compounds produce important segregation effects when grown from the melt.
- Mercury, in elemental form, produces a high vapor pressure. Then, very special care has to be taken when moderated temperatures are achieved during growth.
- This mercury vapor pressure induces an important concentration of mercury vacancies. Subsequent thermal annealing processes have to be applied if we want to get good electrical parameters.
- High temperatures force the manganese to attack the quartz walls of the ampoule, even graphitized, becoming new sources for parasites nucleations. In addition, the high oxidation level of commercially available manganese do it to become a new impurity source.

Only the first of them is not directly related to temperature. Then, it seems easy to conclude that any growth technique applied to mercury based II–Mn–VI DMS has to take into account these handicaps, mainly those of them related to the high temperatures involved in growth methods from the melt.

With this insight to the scope in mind, we can start to enumerate what can be considered main conclusions of the work.

HgTe and HgSe A way for avoiding difficulties associated with mercury high vapor pressure in the growth of mercury based semi-magnetic semiconductors is to use as precursor material not the elemental form but mercury binary compounds: HgTe and HgSe.

Both of them have been synthesised and grown in a single CTHM process, carried out at 520°C and 670°C. This low temperatures have allowed the use of thin ampoules (1–2 mm) and a “home made” THM furnace, and the result has been a pure and high quality material. SEM observations over samples of HgTe and HgSe, grown by the CTHM, have highlighted its homogeneity, both morphological and compositional. Stoichiometry has been measured with and accuracy better than 1%. X-Ray powder diffraction results over HgTe and HgSe samples have revealed the no existence of phases different from the cubic one. Moreover, variation on the lattices parameter along the ingot was less than 0.03% in HgTe and 0.02% in HgSe.

MnTe Two modifications of the THM have been proved to be effective when applied to the growth of MnTe crystals; an increasing solution zone THM (ISZ-THM) in which the exceeding tellurium of an off-stoichiometric charge is collected and acts as a monotonically increasing size solution zone for the THM run and a classical THM run which is carried out over a low-temperature synthesized stoichiometric MnTe ingot. The proposed method for the synthesis of the feed material of the THM process overcame the problems due to the reactions between manganese and related oxides and the graphite and/or ampoule walls. Both methods produce good quality, secondary phases free, material, but a slight excess tellurium was detected in the ISZ-THM grown material. The preliminary structural and physical characterization carried out by means of electron microscopy, X-ray diffractometry, susceptibility, resistivity and optical measurements shows that the quality of the samples, together with the purification properties of the solvent methods allow us to be optimistic on the success of new fundamental studies on the properties of this semiconductor.

Bridgman-Hg_{1-x}Mn_xTe A technique for growing Hg_{1-x}Mn_xTe bulk crystals by the Bridgman method using CTHM-grown HgTe as starting material instead of elemental Hg, with adequate amounts of Mn and Te has been applied. This technique has proved to overcome the troubles related to elevated Hg vapour pressure producing off-stoichiometric regions and high concentration of Hg vacancies. The summary of the characterisation results suggests that Hg_{1-x}Mn_xTe crystals grown by the proposed technique can be

matched to concrete applications. In addition, electrical characteristics of our samples are similar to those grown by a standard Bridgman method and submitted to post-annealing processes.

THM-Hg_{1-x}Mn_xTe The growth method proposed by R. Triboulet *et al.* for the HgCdTe, consisting in the use of two segments of the binary constituents with suitable sections for fixing the desired composition, has been successfully applied to the HgTe-MnTe system. The growth was carried out at a temperature of 600°C and a rate of 2 mm/h. This low temperature technique has proved to reduce the troubles related to the high Hg vapour and uncontrolled exothermic reactions. The axial and radial homogeneity of mole fraction are superior to those obtained by Bridgman growth so far. The summary of X-ray diffraction and magnetic susceptibility measurements let us to conclude that diffusion and transport of MnTe in HgTe has been completed, without traces of structural or magnetic phases different from the expected one. In addition, electrical measurements have showed the lower mercury vacancies density that THM-grown samples displayed.

Hg_{1-x}Mn_xSe Hg_{1-x}Mn_xSe bulk crystals were grown by the Bridgman method following an similar process to that depicted for Hg_{1-x}Mn_xTe. In this case, nominal composition were $x = 0.09$ and $x = 0.15$. The growths were carried out at a temperature in the range 800–925°C and a rate of 1.5 mm/h. Because of the slightly higher temperatures and concentrations involved, a sublimation process was considered for the manganese. X-ray powder measurements have allowed to confirm Vegard's law in the range $0.10 < x < 0.18$. Finally, Measurements of magnetic susceptibility in Hg_{1-x}Mn_xSe samples, with several compositions, have allowed to analyse its correlation. From these, we have been able to calculate Weiss temperatures and the dependence of the exchange integral value with manganese concentration.

Hg_{1-x}Cr_xSe SEM and powder diffraction X-ray studies have revealed that the solubility limit of chromium in HgSe is close to $x = 0.05$. This result point out that, similarly to other Mn and Co magnetic ions, Cr atoms are incorporated in a higher concentration into the HgSe lattice than into other II-VI binary compounds, as ZnSe. This result explains the variation of physical properties of Hg_{1-x}Cr_xSe when the nominal x composition is increased

in the dilute region. Above this limit some other phases, mainly CrSe and HgCr_2Se_4 appear, forming inclusions that decorate the crystals and modify drastically the physical properties of the semimagnetic $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$ compound.

Bibliografia

- [1] Antoni Rogalski. $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ as a new infrared detector material. *Infrared Phys.*, 31(2):117–166, 1991.
- [2] Brian R. Pamplin. *Crystal Growth*, volume 16 of *International Series in the Science of the Solid State*. Pergamon Press, Headington Hill Hall, Oxford BOX3 0BW, UK, second edition, 1980.
- [3] T. B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams*, volume 2 of *ASM International Materials*. T. B. Massalski et. al., Editors, Park, OH., 1992.
- [4] R. C. Sharma, Y. A. Chang, and C. Guminski. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 13:663, 1992.
- [5] J. K. Furdyna and J. Kossut. *Diluted Magnetic Semiconductors*, volume 25 of *Semiconductors and Semimetals*. Academic, San Diego CA, 1988.
- [6] Shoichi Nagata, R. R. Galazka, D. P. Mullin, H. Akbarzadeh, G. D. Khattak, J. K. Furdyna, and P. H. Keesom. Magnetic susceptibility, specific heat, and the spin-glass transition in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *Phys. Rev. B*, 22(7):3331–3343, 1980.
- [7] Gul Dad Khattak, C. D. Amarasekara, S. Nagata, R. R. Galazka, and P. H. Keesom. Specific heat, magnetic susceptibility, and the spin-glass transition in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. *Phys. Rev. B*, 23(7):3553–3554, 1981.
- [8] Robert R. Galazka. Physics and applications of II–VI semimagnetics. *J. Crystal Growth*, 72:364–370, 1985.
- [9] W. Bardsley, D. T. J. Hurle, and J. B. Mullin. *Crystal Growth: a Tutorial Approach*, volume 2 of *North-Holland Series in Crystal Growth*. North-Holland, Netherlands, 1979.
- [10] A. W. Vere. *Crystal Growth, Principles and Progress*. Updates in Applied Physics and Electrical Technology. Plenum Press, 233 Spring Street, New York, N. Y. 10013, 1987.
- [11] *Techniques of Zone Melting and Crystal Growing*, pages 423–521. 1957.

- [12] R. Triboulet Khoan Pham Van and G. Didier. "Cold Travelling Heater Method", a novel technique of synthesis, purification and growth of CdTe and ZnTe. *J. Crystal Growth*, 101:216–220, 1990.
- [13] C. H. L. Goodman. *Crystal Growth: Theory and Techniques*, volume 1. Plenum Press, 227 West 17th Street, New York, N. Y. 10011, 1974.
- [14] Otfried Madelung (Ed.). *Semiconductors—Basic Data*. Springer, Berlin, 2 (rev.) edition, 1996.
- [15] Jean-Olivier Ndap. *Cristallogénèse des composés II–VI: cas extrêmes de HgZnTe et ZnSe*. Thèse pour Docteur en Sciences, Université de Paris-Sud, 1996.
- [16] Anna Pajaczkowska. Physicochemical properties and crystal growth of $A^{II}B^{VI} - MnB^{VI}$ systems. *Prog. Crystal Growth Charact.*, 1:289–326, 1978.
- [17] A. Pajaczkowska and E. Z. Dziuba. *J. Crystal Growth*, 11:21–24, 1971.
- [18] A. Marbeuf, M. Ferah, E. Janik, and A. Heurtel. Consistent approach of II–VI equilibrium phase diagrams: application to Zn–Se, Cd–Te, Hg–Te and Cd–Hg–Te systems. *J. Crystal Growth*, 72:126–132, 1985.
- [19] R. Triboulet, D. Triboulet, and G. Didier. Simultaneous synthesis and growth by THM of large HgTe crystals of high purity. *J. Crystal Growth*, 38:82–84, 1977.
- [20] K.-U. Gawlik, L. Kipp, M. Skibowski, N. Orłowski, and R. Manzke. HgSe: Metal or semiconductor? *Phys. Rev. Let.*, 78(16):3165–3168, 1997.
- [21] T. Dietl, W. Dobrowolski, J. Kossut, B. J. Kowalski, W. Szuszkiewicz, Z. Wilamowski, and A. M. Witowski. Comment on "HgSe: Metal or semiconductor?". *Phys. Rev. Let.*, 81(7):1535, 1998.
- [22] Michael Rohlfing and Steven G. Louie. Quasiparticle band structure of hgse. *Phys. Rev. B*, 57(16):R9392–R9395, 1998.
- [23] Charles R. Whitsett and Donald A. Nelson. Single crystal preparation of mercury selenide. *J. Crys. Growth*, 6:26–28, 1969.
- [24] H. Iwanaga, A. Tomizuka, N. Shibata, and K. Mochizuki. The solubility of HgS, HgSe and HgTe in Hg. *J. Crystal Growth*, 74:113–117, 1986.
- [25] Hitoshi Sato. Chemical trend of occupied and unoccupied Mn 3d states in MnY (Y = S, Se, Te). *Phys. Rev. B*, 56(12):7222–31, 1997.
- [26] D. Mateika. Growth of MnTe single crystals from nonstoichiometric melts by liquid encapsulation. *J. Crystal Growth*, 13/14:698–701, 1972.
- [27] G. Zanmarchi. Optical measurements on the antiferromagnetic semiconductor MnTe. *J. Phys. Chem. Solids*, 28:2123–2130, 1967.



- [28] R. Triboulet and G. Didier. Growth and characterization of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and MnTe crystals: contribution to the CdTe-MnTe pseudo-binary phase diagram determination. *J. Crystal Growth*, 52:614-618, 1981.
- [29] O. de Melo, F. Leccabue, C. Pelosi, V. Sagredo, M. Chourio, J. Martín, G. Boelli, and G. Calestani. Crystal growth and characterization of MnTe single crystals. *J. Crystal Growth*, 110:445, 1991.
- [30] R. Triboulet, T. Nguyen, and Duy A. Duran. *J. Vacuum Sci. & Technol. A*, 3:95, 1985.
- [31] P. Gille, U. Rössner, N. Puhmann, H. Niebsch, and T. T. Piotrowski. Growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crystals by the travelling heater method. *Semicond. Sci. & Technol.*, 10:353-357, 1995.
- [32] R. T. Delves and B. Lewis. Zinc blende type HgTe-MnTe solid solutions-I. *J. Phys. Chem. Solids*, 24:549-556, 1963.
- [33] R. E. Kremer and M. R. Tamjidi. Composition gradients and segregation in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *J. Crystal Growth*, 75:415-420, 1986.
- [34] R. G. Mani, T. McNair, C. R. Lu, and R. Grober. Crystal growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ by Solid State Recrystallization. *J. Crystal Growth*, 97:617-621, 1989.
- [35] P. Gille, F. M. Kiessling, and M. Burkert. A new approach to crystal growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ by the travelling heater method (THM). *J. Crystal Growth*, 114:77-86, 1991.
- [36] Piotr Becla. Application of strong vertical magnetic fields to growth of II-VI pseudo-binary alloys: HgMnTe . *J. Crystal Growth*, 121:394-398, 1992.
- [37] Shojiro Takeyama and Shin ichiro Narita. New techniques for growing highly-homogeneous quaternary $\text{Hg}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ single crystals. *Jap. J. Appl. Phys.*, 24(10):1270-1273, 1985.
- [38] J. Kaniewski, B. Witkowska, and W. Gariat. Preparation of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ mixed crystals, $x < 0.2$. *J. Crystal Growth*, 60:179-181, 1982.
- [39] G. M. Carlomagno and C. Corsi, editors. *LPE Growth and Characterization of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$* , Firenze Italy), April 1992. Instituto di Ricerca sulle Onde Elettromagnetiche (I.R.O.E.)-C.N.R., Fondazione "Giorgio Ronchi" LXV.
- [40] N. V. Sochinskii, J. C. Soares, E. Alves, M. F. da Silva, P. Franzosi, and E. Diéguez. Structural properties of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ layers grown on cdte substrates by liquid phase epitaxy. *Semicond. Sci. & Technol.*, 11:542-547, 1996.

- [41] M. Funaki and A. W. Brinkman. Experimental and computer simulation studies of the surface morphology of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ epitaxial layers grown by metalorganic vapour phase epitaxy. *J. Crystal Growth*, 139:211–224, 1994.
- [42] M. Funaki, J. E. Lewis, T. D. Hallam, Chaorong Li, S. K. Halder, A. W. Brinkman, and B. K. Tanner. The MOVPE growth and characterisation of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *Semicond. Sci. & Technol.*, 8:S200–S204, 1993.
- [43] M. Funaki, A. W. Brinkman, T. D. Hallam, and B. K. Tanner. Epitaxial growth of (Hg,Mn)Te by the interdiffused layer process. *Appl. Phys. Lett.*, 62(23):2983–2985, 1993.
- [44] Mukesh Jain. *Diluted Magnetic Semiconductors*. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data. World Scientific, P. O. Box 128, Farrer Road, Singapore 9128, 1988.
- [45] P. A. Clifton, A. W. Brinkman, and H. M. Al Allak. The epitaxial growth of mercury manganese telluride by MOVPE. *Semicond. Sci. & Technol.*, 5:1067–1069, 1990.
- [46] P. Becla, P. A. Wolf, R. R. Aggarwal, and N. Puhmann. *J. Vac. Sci. Technol.*, A3:119, 1985.
- [47] R. Triboulet, T. Nguyen, and A. Durand. *J. Vac. Sci. Technol.*, A3:95, 1985.
- [48] A. Pajczkowska and A. Rabenau. Phase studies in the system mercury selenide – manganese selenide. *Mat. Res. Bull.*, 12:183–188, 1977.
- [49] R. A. Stradling and P. C. Klipstein. *Growth and Characterisation of Semiconductors*. IOP Publishing, Techno House, Redcliffe Way, Bristol BS1 6NX, UK, 1990.
- [50] Dale E. Newbury, David C. Joy, Patrick Echlin, Charles E. Fiori, and Joseph I. Goldstein. *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, Plenum Publishing Corporation, 233 Spring Street, New York, N. Y. 10013, 1986.
- [51] P. E. J. Flewitt and R. K. Wild. *Physical Methods for Materials Characterisation*. IOP Publishing Ltd., Techno House, Redcliffe House, Bristol BS1 6NX, UK, 1994.
- [52] B. E. Warren. *X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials. Dover Publications Inc., 30 Lesmill Road, Don Mills, Toronto, Ontario, Canada, 1990.
- [53] International Center for Diffraction Data. Powder Diffraction File Database.

- [54] Fco. Javier Manjón Herrera. *Estudio de la estructura de bandas del seleniuro de indio mediante medidas ópticas bajo presión hidrostática*. Tesis Doctoral, Dept. Física Aplicada (Universitat de València), 1999.
- [55] Lee E. Fitzpatrick. *Encyclopedia of Materials Characterization*. Materials Characterization series. Butterworth-Heinemann, Stoneham (USA), 1992.
- [56] Günter Bauer and Wolfgang Richter. *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*. Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [57] Douglas A. Skoog and James J. Leary. *Análisis Instrumental*. McGraw-Hill, Madrid, 4 edition, 1994.
- [58] J. W. Allen, G. Lucovsky, and J. C. Mikkelsen Jr. Optical properties and electronic structure of crossroads material MnTe. *Solid State Commun.*, 24:367–370, 1977.
- [59] M. Podgórnny and J. Oleszkiewicz. Electronic structure of antiferromagnetic MnTe. *J. Phys. C*, 16:2547–2557, 1983.
- [60] W. Albers and C. Haas. Band structure and the mechanism of electrical conduction in transition metal compounds. *Physics Letters*, 8(5):300–302, 1964.
- [61] L. M. Sandraskii, R. F. Egorov, and A. A. Berdyshev. Energy band structure and electronic properties of NiAs type compounds (II). *Phys. Stat. Sol. (b)*, 104:103–107, 1981.
- [62] W. Paszkowicz and E. Dynowska. High pressure–high temperature diffraction study of MnTe using synchrotron radiation. *Acta Physica Polonica A*, 91(5):939–944, 1997.
- [63] H. Sato, M. Tamura, N. Happo, T. Mihara, M. Taniguchi, T. Mizokawa, and A. Fujimori. Electronic structure of NiAs-type MnTe studied by Photoemission and Inverse-Photoemission Spectroscopies. *Solid State Commun.*, 92(11):921–924, 1994.
- [64] Seinosuke Onari, Toshihiro Arai, and Keiei Kudo. Temperature dependence of the infrared absorption spectrum of antiferromagnetic semiconductor MnTe. *Solid State Commun.*, 14(6):507–510, 1974.
- [65] Ch. Ferrer-Roca, A. Segura, C. Reig, and V. Muñoz. Temperature and pressure dependence of the optical absorption in hexagonal MnTe. *Phys. Rev. B*, 61(19):1–8, 2000.
- [66] Karlheinz Seeger. *Semiconductor Physics: An Introduction*, volume 40 of *Springer series in solid-state sciences*. Springer-Verlag, Berlin, 5th. edition, 1991.
- [67] H. P. Myers. *Introductory Solid State Physics*. Taylor & Francis, London, 1990.

- [68] H. H. Wieder. *Laboratory notes on electrical and galvanomagnetic measurements*, volume 2 of *Materials science monographs*. Elsevier Scientific Publishing Company, 335 Jan van Galenstraat — P. O. Box 211, 1000 Amsterdam, 1979.
- [69] L. J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Reports*, 13:1–9, 1958.
- [70] Juan Fco. Sánchez Royo. *Preparación y caracterización de capas delgadas de InSe/GaSe crecidas por epitaxia van der Waals*. Tesis Doctoral, Dept. Física Aplicada (Universitat de València), 1998.
- [71] E. Uchida, H. Kondoh, and N. Fukoka. Magnetic and electrical properties of manganese telluride. *J. Phys. Soc. Jap.*, 11(1):27, 1956.
- [72] J. D. Wascher and C. Haas. Contribution of magnon-drag to the thermoelectric power of antiferromagnetic MnTe. *Physics Letters*, 8(5):302–304, 1964.
- [73] K. Ozawa, S. Anzai, and Y. Hamaguchi. Effect of pressure on the magnetic transition point of manganese telluride. *Physics Letters*, 20(2):132–133, 1966.
- [74] S. Alexander, J. S. Helman, and I. Balberg. Critical behavior of the electrical resistivity in magnetic systems. *Phys. Rev. B*, 13(1):304–315, 1976.
- [75] W. B. Johnson, J. R. Anderson, and D. R. Stone. Transport measurements on positive-gap $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ with the use of an alternating-current technique. *Phys. Rev. B*, 29(12):6679–6686, 1984.
- [76] A. B. Horsfall, S. Oktik, I. Terry, and A. W. Brinkman. Electrical measurements of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ grown by MetalOrganic Vapour Phase Epitaxy. *J. Crystal Growth*, 159:1085–1089, 1996.
- [77] J. Stankiewicz, W. Girit, and M. V. Bien. Galvanomagnetic properties of $\text{Mn}_k\text{Hg}_{1-k}\text{Te}$ under hydrostatic pressure. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 68:485–490, 1975.
- [78] Susan W. Kutcher, T. O. Poehler, Sudhir Trivedi, Zhengchen Yu, H. R. Vydyanath, and P. Becla. Annealing studies of undoped $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ bulk crystals at high temperatures. *J. of Electronic Materials*, 25(8):1383–1387, 1996.
- [79] C. Reig, N. V. Sochinskii, and V. Mu noz. Low-pressure synthesis and bridgman growth of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *J. Crystal Growth*, 197:688–693, 1999.
- [80] A. B. Davydov, B. B. Ponikarov, and I. M. Tsidil'kovskii. Influence of the exchange interaction on the galvanomagnetic effects in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *Sov. Phys. Semicond.*, 15(5):504–509, 1981.

- [81] T. Suski, P. Wiśniewski, L. Dmowski, G. Grabecki, and T. Dietl. Novel trap state at the grain boundary: Metastable character of defects in p -HgMnTe and p -HgCdMnTe bicrystals. *J. Appl. Phys.*, 65(3):1203–1207, 1989.
- [82] P. Byszewski, K. Szlenk, J. Kossut, and R. R. Gałązka. Energy levels at Γ -point in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ in intense magnetic fields. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 95:359–367, 1979.
- [83] V. A. Kulbachinskii, P. D. Maryanchuk, I. A. Churilov, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, and Y. Hara. Electronic and magnetic properties of the diluted magnetic semiconductor $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$. *J. Semicond. Sci. Technol.*, 10:463–468, 1995.
- [84] A. V. Germanenko, G. M. Min'kov, and O. E. Rut. Acceptor states in the dilute magnetic semiconductor p -HgMnTe with $\epsilon_g > 0$ under uniaxial stress. *J. Crystal Growth*, 117:850–853, 1992.
- [85] L. Dobaczewski, E. Janik, and G. Karczewski. Deep levels governing the transport mechanism in p - n HgMnTe diodes. *J. Crystal Growth*, 101:841–843, 1990.
- [86] A. V. Germanenko, G. M. Min'kov, E. L. Rumyantsev, and O. É. Rut. Uniaxially deformed p -type HgMnTe with $\epsilon_g > 0$: galvanomagnetic effects, energy spectrum. *Sov. Phys. Semicond.*, 23(12):1355–1359, 1989.
- [87] A. V. Germanenko, G. M. Min'kov, E. L. Rumyantsev, O. É. Rut, N. P. Gavaleshko, and V. M. Frasunyak. Influence of uniaxial deformation on the energy spectrum and galvanomagnetic effects in zero-gap p -type HgMnTe. *Sov. Phys. Semicond.*, 23(1):71–75, 1989.
- [88] T. Wojtowicz, M. Dobrowolska, and J. K. Furdyna. Far-infrared studies of shallow acceptors in p -type HgMnTe. *Semicond. Sci. & Technol.*, 5:S290–S294, 1990.
- [89] M. Jaczyński, J. Kossut, and R. R. Gałązka. Influence of exchange interaction on the quantum transport phenomena in Γ -point in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 88:73–85, 1978.
- [90] P. Brogowski, H. Mucha, and J. Piotrowski. Modification of mercury cadmium telluride, mercury manganese telluride, and mercury zinc telluride by ion etching. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 114:K37–K40, 1989.
- [91] Piotr Brogowski and Józef Piotrowski. The p -to- n conversion of HgCdTe, HgZnTe and HgMnTe by anodic oxidation and subsequent heat treatment. *Semicond. Sci. & Technol.*, 5:530–532, 1990.
- [92] G. Bastard, C. Rigaux, and A. Mycielski. Giant spin splitting induced by exchange interactions in $\text{Hg}_{1-k}\text{Mn}_k\text{Te}$ mixed crystals. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 79:585–593, 1977.

- [93] Robert Eisberg and Robert Resnick. *Física Cuántica*. Editorial Limusa, México, 1978.
- [94] J. S. Blakemore. *Solid State Physics*. Cambridge University Press, U.K., 1985.
- [95] H. Savage, J. J. Rhyne, R. Holm, J. R. Cullen, C. E. Carroll, and E. P. Wohlfarth. Magnetic properties of manganese-doped mercury telluride. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 58:685–689, 1973.
- [96] R. R. Gałazka, Shoichi Nagata, and P. H. Keesom. Paramagnetic–spin-glass–antiferromagnetic phase transition in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ from specific heat and magnetic susceptibility measurements. *Phys. Rev. B*, 22(7):3344–3355, 1980.
- [97] S. B. Oseroff. Magnetic susceptibility and epr measurements in concentrated spin-glasses: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. *Phys. Rev. B*, 25(11):6584–6594, 1982.
- [98] Y. Shapira, S. Forner, D. H. Ridgley, K. Dwight, and A. Wold. Technical saturation and magnetization steps in diluted magnetic semiconductors: Predictions and observations. *Phys. Rev. B*, 30(7):4021–4023, 1984.
- [99] R. L. Aggarwall, S. N. Jaspersen, P. Becla, and R. R. Gałazka. *Phys. Rev. B*, 32:5132, 1985.
- [100] Alton Barrett Horsfall. *Electrical and magnetic properties of II–VI Dilute Magnetic Semiconductors*. PhD Thesis, University of Durham, 1997.
- [101] T. D. Hallam. *The characterisation of epitaxial of the Dilute Magnetic Semiconductor $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$* . PhD Thesis, University of Durham, 1995.
- [102] A. Twardowski. *J. Appl. Phys.*, 67:5108–5113, 1990.
- [103] M. Waziri, D. A. Schwartzkopf, and R. Reinferberger. *Phys. Rev. B*, 31:3811–3816, 1985.
- [104] W. Szuszkiewicz, M. Arciszewska, B. Witkowska, C. Julien, and M. Balkanski. *J. of Magn. and Magn. Mater.*, 140–144:2037–2038, 1995.
- [105] V. D. Prozorovski, I. Y. Rashidova, S. Y. Paranchich, and Y. S. Paranchich. *Physics of Solid State*, 34:472, 1992.
- [106] V. D. Prozorovski, I. Y. Rashidova, S. Y. Paranchich, and Y. S. Paranchich. *Ukr. Fiz. Zn.*, 40:1005, 1995.
- [107] Insun Hwang *et al.* *J. Phys. D*, 5:5295–5300, 1993.
- [108] J. J. Banewicz, R. F. Heildelberg, and A. H. Luxem. *J. Phys. Chem.*, 65:615, 1961.
- [109] M. Wilczyński and R. Świrkowicz. Electronic properties and dynamic susceptibility of MnTe systems. *Acta Physica Polonica A*, 92(5):1048–1050, 1997.

- [110] J. B. Choi, R. Mani, and H. D. Drew. Resonant-acceptor-bound magnetic polarons in the zero-band-gap semimagnetic semiconductor $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *Phys. Rev. B*, 42(6):3454–3460, 1990.
- [111] P. Becla, S. Motakef, and T. Koehler. Long wavelength HgMnTe avalanche photodiodes. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 10(4):1599–1601, 1992.
- [112] R. A. Mayanovic, W.-F. Pong, and B. A. Bunker. X-ray-absorption fine-structure studies of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ and $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ bond-lengths: Bond relaxation and structural stability of ternary alloys. *Phys. Rev. B*, 42(17):11174–11182, 1990.
- [113] T. Piotrowski, J. W. Tomm, and N. Puhmann. Photoluminescence studies of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ single crystals. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 117:K181–K184, 1990.
- [114] S. B. Qadri, E. F. Skelton, A. W. Webb, L. Colombo, and J. K. Furdyna. High-pressure investigation of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *Phys. Rev. B*, 40:2432–2434, 1989.
- [115] G. Bauer, J. Kossut, R. Faymonville, and R. Dornhaus. Magnetoreflectivity study of the band structure of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ $0.026 \leq x \leq 0.106$. *Phys. Rev. B*, 31(4):2040–2048, 1985.
- [116] G. Bastard, C. Rigaux, Y. Guldner, A. Mycielski, J. K. Furdyna, and D. P. Mullin. Interband magnetoabsorption in semimagnetic semiconductor alloys $\text{Hg}_{1-k}\text{Mn}_k\text{Te}$ with a positive energy gap. *Phys. Rev. B*, 24(4):1961–1970, 1981.
- [117] A. B. Davydov, B. B. Ponikarov, and I. M. Tsidil'kovskii. Peculiarities of the magnetoresistance of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 101:127–134, 1980.
- [118] W. Gębicki and W. Nazarewicz. Long-wavelength optical phonons in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ mixed crystals. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 80:307–311, 1977.
- [119] M. W. Price, R. N. Scripa, S. L. Lehoczky, and F. R. Szofran. Differential thermal analysis of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ alloys in the $x = 0-0.3$ range. *J. Crystal Growth*, 198/199:303–307, 1999.
- [120] M. W. Price, R. N. Scripa, S. L. Lehoczky, F. R. Szofran, and Ching-Hua Su. Directional solidification and characterization of $\text{Hg}_{0.89}\text{Mn}_{0.11}\text{Te}$. *J. Crystal Growth*, 198/199:297–302, 1999.
- [121] A. Pajczkowska. On the mechanism of mass transport of $\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ and $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$. *Mat. Res. Bull.*, 15:1509–1515, 1980.
- [122] J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda, and J. M. Serratos. *INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA DE MATERIALES, Técnicas de Preparación y Caracterización*, volume 20 of *COLECCIÓN Textos Universitarios*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, 1993.

- [123] T. C. McGill, C. M. Sotomayor Torres, and W. Gebhart. *Growth and Optical Properties of Wide-Gap II-VI Low-Dimensional Semiconductors*, volume 200 of *NATO ASI Series B: Physics*. Plenum Press, 233 Spring Street, New York, N. Y. 10013, 1974.
- [124] H. Arend and J. Hulliger. *Crystal Growth in Science and Technology*, volume 210 of *NATO ASI Series B: Physics*. Plenum Press, 233 Spring Street, New York, N. Y. 10013, 1989.
- [125] Frederic Seitz and David Turnbull. *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, volume 4. Academic Press, 111 Fifth Avenue, New York 3, N. Y., 1957.
- [126] Alfredo Segura. *Apuntes de Electrónica Física*. 1996.
- [127] S. Oseroff and F. G. Gandra. Time, temperature, and field dependence of the remanent magnetization in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *J. Appl. Phys.*, 57(1):3421–3423, 1985.
- [128] J. D. Jackson. *Electrodinámica Clásica*. Alhambra, Madrid, 2 edition, 1980.
- [129] J. Catalá. *Física*. Cometa, Madrid, 1979.
- [130] Helmut Kopka and Patrick W. Daly. *A Guide to L^AT_EX 2_ε*. Addison-Wesley, Edinburgh, 2 edition, 1995.
- [131] Enric Valor. *La flexió verbal*. Papers bàsics. 3i4, València, 12 edition, 1992.
- [132] Josep M. Mestres, Joan Costa, Mireia Oliva, and Ricard Fité. *Manual d'Estil: la redacció i l'edició de textos*. Eumo Editorial, Barcelona, 1995.
- [133] Institut d'Estudis Catalans. *Diccionari de la Llengua Catalana*. IEC, Barcelona, 1995.
- [134] J. López and J. C. Bartolomé. *AutoCAD avanzado (v. 10)*. McGraw-Hill, Madrid, 1990.
- [135] W. H. Beyer (Editor). *Standard Mathematical Tables*. CRC Press., Florida, 1987.
- [136] M^a Ángeles Hernández Fenollosa. *Estudio de defectos generados por irradiación neutrónica en el InP:Fe*. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de València, 1998.
- [137] G. Germain, M. Notin, and H. Demange. *Comprendre et appliquer la thermodynamique chimique*. Comprendre et appliquer. Masson, Paris, 1988.
- [138] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, S. Zannoni, and M. Catti. *Fundamentals of Crystallography*, volume 2 of *IUCr texts on crystallography*. Oxford University Press, New York, 1992.

- [139] R. G. Hunsperger. *Integrated Optics: Theory and Technology*, volume 51 of *Optical Sciences*. Springer-Verlag, Berlin, 2nd edition, 1984.
- [140] A. Katz, R. M. Biefeld, R. L. Gunshor, and R. J. Malik. Long-Wavelength Semiconductor Devices, Materials and Processes. In *MRS Symposium Proc.*, Boston, 1990. MRS.
- [141] Jr. F. J. Bartoli, H. F. Schaake, and J. F. Schetzina. Properties of II-VI Semiconductors: Bulk Crystals, Epitaxial Films, Quantum Well Structures, and Dilute Magnetic Systems. In *MRS Symposium Proc.*, Boston, 1989. MRS.
- [142] R. Triboulet, R. L. Aulombard, and J. B. Mullin. Wide Gap II-VI Semiconductors. In *Proc. of the E-MRS Advanced Research Workshop*, Philadelphia, 1991. IOP Publishing.
- [143] E. Kaldis (Editor). *Crystal Growth of Electronic Materials*. North-Holland, Amsterdam, 1985.
- [144] Rameshwar Bhargava (Editor). *Wide Bandgap II-VI Semiconductors*, volume 17 of *Datareviews*. INSPEC, U. K., 1988.
- [145] Peter Capper (Editor). *Narrow Gap Cadmium-based Compounds*, volume 10 of *Datareviews*. INSPEC, U. K., 1994.
- [146] E. L. Nagaev. *Physics of Magnetic Semiconductors*. MIR, Moscow, 1983.
- [147] G. Landwehr (Editor). *High Magnetic Fields in Semiconductor Physics*, volume 71 of *Solid-State Sciences*. Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- [148] S. Amelinckx, R. Gevers, and J. Van Landuyt (Editors). *Diffraction and Imaging Techniques in Material Science*, volume II. North-Holland, Amsterdam, 2nd edition, 1978.

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

FACULTAD DE CIÈNCIES FÍSICUES

Reunit el Tribunal que subscriu, en el dia de la data,
acordà d'atorgar, per unanimitat, a aquesta Tesi Doctoral
d'En/ Na/ N' CANDID REIG ESCRIVA
la qualificació d' EXCELENT CUM LAUDE

València a 25 de julio de ~~19~~ 2000

El Secretari,

El President,



A handwritten signature in blue ink, appearing to be "C. Regués", written over a horizontal line.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "J. J. J.", written over a horizontal line.

